



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA – UEPB  
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
AMBIENTAL  
CURSO DE DOUTORADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

**KETYLA KARLA RODRIGUES DO NASCIMENTO**

**REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO  
ATIVADO: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM MATEMÁTICA**

**CAMPINA GRANDE - PB  
JUNHO DE 2024**

KETYLAKARLA RODRIGUES DO NASCIMENTO

**REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO  
ATIVADO: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM MATEMÁTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA, em cumprimento às exigências parciais para obtenção do título de Doutora em Engenharia Ambiental.

**Área de concentração:** Tecnologias de tratamento de água e resíduos

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira

**CAMPINA GRANDE - PB  
JUNHO DE 2024**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

N244r Nascimento, Ketyla Karla Rodrigues do.  
Remoção de diclofenaco de sódio por adsorção em carvão ativado [manuscrito] : estudo experimental e modelagem matemática / Ketyla Karla Rodrigues do Nascimento. - 2024.  
102 p. : il. colorido.  
  
Digitado.  
Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2024.  
"Orientação : Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira, Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT. "  
1. Contaminantes emergentes. 2. Leito fixo. 3. Planejamento fatorial. I. Título  
  
21. ed. CDD 628

**KETYLA KARLA RODRIGUES DO NASCIMENTO**

**REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO  
ATIVADO: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM MATEMÁTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA, em cumprimento às exigências parciais para obtenção do título de Doutora em Engenharia Ambiental.

**Área de concentração:** Tecnologias de Tratamento de Água e Resíduos.

Aprovada em: 27/06/2024.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira (Orientador)  
Universidade Estadual da Paraíba – UEPB



---

Prof. Dra. Andrea Maria Brandão Mendes de Oliveira  
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG



---

Prof. Dr. Andre Jorge Moraes Barros  
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG



---

Prof. Dr. Marcello Maia de Almeida  
Universidade Estadual da Paraíba – UEPB



---

Prof. Dra. Márcia Ramos Luiz  
Universidade Estadual da Paraíba – UEPB

Ao meu filho, Joaquim, aos meus pais João e Marinalva e ao meu irmão, João Carlos,  
que são a grande motivação da minha vida  
Dedico!

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por absolutamente tudo! Por se fazer presente em todos os momentos da minha vida, me concedendo força, discernimento, perseverança e sabedoria a cada dia.

Aos meus pais, João e Marinalva, ao meu irmão João Carlos que sempre acreditaram e incentivaram meus objetivos de vida.

Ao professor Dr. Fernando Fernandes Vieira, que além de excelente orientador, também se mostrou um ser humano incrível, sendo compreensivo e atencioso em todos os momentos difíceis. Minha eterna gratidão.

Ao professor Dr. Marcello Maia por todas as contribuições, desde a pesquisa até o presente momento.

A Cinthia Xavier pelas trocas de experiências no laboratório de pesquisa, na maternidade e na vida.

Aos técnicos de laboratório e funcionários da UEPB que sempre se colocaram à disposição para ajudar das mais variadas formas.

Ao Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO, localizado na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, na pessoa de Ana Paula e Aline Pacheco, pela realização das análises de MEV.

Ao Núcleo de Pesquisa e Extensão Laboratório de Combustíveis e Materiais localizado na Universidade Federal da Paraíba – UFPB, na pessoa Adna, pela realização das análises de FTIR.

Aos meus amigos e incentivadores, Anne, Cryslânia, Letícia, Wamberto, Larissa, Milena, Amanda, Sabrina, Josy, Graça e Maricleide, pela parceria e amizade.

A todos os meus familiares por todo apoio.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

A inserção de contaminantes emergentes nos ecossistemas representa um desafio significativo para a saúde dos seres vivos. Diante desse cenário, no presente estudo, foi avaliada a remoção de diclofenaco de sódio – DCF por adsorção em carvão ativado granular – CAG e particulado – CAP. A caracterização do CAG se deu a partir da determinação do ponto de caga zero -  $pH_{PCZ}$ , microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia de absorção na região do Infravermelho – FTIR. A parte experimental foi dividida em duas fases, a primeira foi o estudo da adsorção em ensaios em banho finito e a segunda, foi o processo de adsorção em fluxo contínuo (coluna) com a modelagem matemática. Foi aplicado um planejamento fatorial  $2^4$  completo, para avaliar a remoção de DCF em ambos os CA, com as variáveis independentes massa de adsorvente, concentração inicial da solução, pH e tempo de contato, com a finalidade de otimizar o processo de adsorção, observando o efeito sobre as variáveis respostas quantidade adsorvida -  $Q_t$  e redução - REM, em percentual, da concentração do fármaco. Os resultados do planejamento exibem valores de  $Q_t$  de aproximadamente  $24 \text{ mg. g}^{-1}$  e percentuais de remoção superiores a 95% para ambos os CAs. Os ensaios cinéticos e de equilíbrio foram realizados com a condição que apresentou maior  $Q_t$  no planejamento experimental. Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação de Elovich, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem e a equação de Elovich que obtiveram melhor ajuste aos dados experimentais, apresentando maiores valores de  $R^2$  e Teste F. Para os ensaios de equilíbrio com o DCF os dados obtidos obtiveram melhor ajuste à isoterma de Sips apresentando maior valor de  $R^2$  e Teste F. Para o estudo da adsorção em coluna, foi aplicado um planejamento fatorial completo com três variáveis independentes, massa de carvão, concentração inicial e vazão de alimentação, com a finalidade de avaliar os efeitos sobre as variáveis respostas tempo de saturação –  $t_{SAT}$  e quantidade adsorvida na saturação  $q_{SAT}$ . Os resultados apontam que para  $t_{SAT}$  apenas a concentração não apresentou relevância do ponto de vista estatístico e para  $q_{SAT}$  todas as variáveis se mostraram estatisticamente significativas. O modelo matemático de Yan foi que apresentou melhor ajuste às curvas de ruptura. O CAG se mostrou eficiente para a remoção do DCF, apresentando percentuais de remoção satisfatórios para as condições experimentais aplicadas nesse estudo.

**Palavras-Chave:** contaminantes emergentes; leito fixo; planejamento fatorial.

## ABSTRACT

The insertion of emerging contaminants into ecosystems represents a significant challenge for the health of living beings. Given this scenario, in the present study, the removal of diclofenac sodium – DCF by adsorption on granular activated carbon – CAG and particulate – CAP was evaluated. The characterization of CAG was based on the determination of the zero charge point -  $pH_{PCZ}$ , scanning electron microscopy and absorption spectroscopy in the Infrared region - FTIR. The experimental part was divided into two phases, the first was the study of adsorption in finite bath tests and the second was the adsorption process in continuous flow (column) with mathematical modeling. A complete  $2^4$  factorial design was applied to evaluate the removal of DCF in both CAs, with the independent variables adsorbent mass, initial solution concentration, pH and contact time, with the purpose of optimizing the adsorption process, observing the effect on the response variables adsorbed quantity -  $Q_t$  and reduction - REM, in percentage, of the drug concentration. The planning results show  $Q_t$  values of approximately 24 mg. g<sup>-1</sup> and removal percentages greater than 95% for both CAs. The kinetic and equilibrium tests were carried out with the condition that presented the highest  $Q_t$  in the experimental design. The kinetic data were adjusted to the pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich equation models, with the pseudo-second-order model and the Elovich equation obtaining the best fit to the experimental data, presenting higher  $R^2$  and Test values. F. For the equilibrium tests with DCF, the data obtained obtained a better fit to the Sips isotherm, presenting a higher value of  $R^2$  and Test F. For the study of column adsorption, a complete factorial design was applied with three independent variables, mass of coal, initial concentration and feed flow, with the purpose of evaluating the effects on the response variables saturation time –  $t_{SAT}$  and quantity adsorbed at saturation  $q_{SAT}$ . The results indicate that for  $t_{SAT}$  only the concentration was not relevant from a statistical point of view and for  $q_{SAT}$  all variables were statistically significant. Yan's mathematical model was the one that presented the best fit to the rupture curves. CAG proved to be efficient for DCF removal, presenting satisfactory removal percentages for the experimental conditions applied in this study.

**Keywords:** Emerging contaminants, fixed bed, factorial design.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Estrutura química do Diclofenaco. ....	25
Figura 2.2 – Curva típica de saturação de adsorventes em leito fixo. ....	32
Figura 3.1 – Fluxograma metodológico. ....	42
Figura 3.2 – Carvão ativado granular ....	48
Figura 3.3 – Desenho esquemático da coluna de adsorção. ....	49
Figura 4.1 – Ponto de carga Zero - $pH_{PCZ}$ ....	51
Figura 4.2 – Diagrama FTIR do carvão ativado. ....	52
Figura 4.3 – Micrografia do carvão ativado granular (A e B) e do carvão em pó (C e D). .....	54
Figura 4.4 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta $Q_t$ (A) e para a resposta REM (B), obtidos com o planejamento experimental realizado com o CAG1. ....	57
Figura 4.5 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta $Q_t$ (A) e para a resposta REM (B), obtidos com o planejamento experimental realizado com o CAP... ....	57
Figura 4.6 – Gráficos de contorno para as variáveis resposta $Q_t$ e REM (A e B para CAG1 e C e D para o CA pulverizado) analisando as interações entre as variáveis massa e pH. .....	60
Figura 4.7 – Gráficos de contorno para as variáveis resposta $Q_t$ e REM (A e B para CAG1 e C e D para o CAP) analisando as interações entre as variáveis pH e tempo de contato. .....	61
Figura 4.8 – Gráfico de dispersão da quantidade adsorvida em função do tempo. ....	64
Figura 4.9 – Ajuste dos modelos A) pseudo-primeira ordem, B) pseudo-segunda ordem, C) Weber e Morris e D) equação de Elovich. ....	65
Figura 4.10 – Ajuste das isotermas de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Sips aos dados experimentais. ....	67
Figura 4.11 – Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta $t_{SAT}$ (A) e para a resposta $q_{SAT}$ (B), obtidos com o planejamento experimental em coluna de leito fixo. .....	69
Figura 4.12 – Gráficos de contorno de massa e vazão para $t_{SAT}$ (A) e $q_{SAT}$ (B). ....	71
Figura 4.13 – Curvas de Ruptura para adsorção do DCF em carvão ativado. ....	73
Figura 4.14 – Recorte do gráfico das curvas de ruptura até o tempo de 40 minutos. ....	74
Figura 4.15 – Ajuste dos modelos de Thomas, Yan, Yoon-Nelson e Bohart-Adams as curvas de ruptura. ....	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação de materiais porosos de acordo com a dimensão dos poros.	34
Tabela 3.1 – Valores reais e codificados para as variáveis independentes aplicadas no planejamento experimental $2^4$ para remoção de diclofenaco de sódio em CAG1.....	46
Tabela 3.2 – Valores reais e codificados das variáveis independentes aplicadas no planejamento experimental $2^4$ para remoção de diclofenaco de sódio em CAP.....	46
Tabela 3.3 – Valores reais das variáveis aplicadas no planejamento experimental $2^3$ para remoção de DCF em coluna de leito fixo. ....	49
Tabela 3.4 – Caracterização do leito fixo .....	50
Tabela 4.1 – Caracterização do leito adsorvente da coluna de leito fixo. ....	55
Tabela 4.2 – Planejamento fatorial $2^4$ completo e as variáveis respostas para o CAG1..	56
Tabela 4.3 – Planejamento fatorial $2^4$ completo e as variáveis respostas para o CAP....	56
Tabela 4.4 – Efeitos das variáveis independentes nas variáveis respostas com o CAG1. ....	58
Tabela 4.5 – Efeitos das variáveis independentes nas variáveis respostas com o CAP. ....	58
Tabela 4.6 – Análise de variância de ambos planejamentos experimentais para as respostas qt e REM. ....	62
Tabela 4.7 – Análise de variância para os modelos cinéticos aplicados aos ensaios de adsorção do fármaco em carvão ativado.....	65
Tabela 4.8 – Análise de variância para os modelos de isotermas aplicados aos ensaios de adsorção do DCF em carvão ativado.....	68
Tabela 4.9 – Variáveis operacionais do planejamento fatorial $2^3$ completo e as variáveis respostas $t_{SAT}$ e $q_{SAT}$ .....	69
Tabela 4.10 – Efeitos das variáveis independentes nas variáveis respostas.....	70
Tabela 4.11 – Análise de Variância e coeficiente de determinação $R^2$ para as respostas $t_{SAT}$ e $q_{SAT}$ respectivamente. ....	72
Tabela 4.12 – Parâmetros do modelo de Thomas para as curvas de ruptura do DCF....	75
Tabela 4.13 – Parâmetros do modelo de Bohart-Adams para as curvas de ruptura do DCF. ....	77
Tabela 4.14 – Parâmetros do modelo de Yan para as curvas de ruptura. ....	79
Tabela 4.15 – Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para as curvas de ruptura. ....	80
Tabela 4.16 – Média das quantidades adsorvidas na saturação estimadas pelos modelos e dos $R^2$ .....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AINEs – Anti-inflamatórios não esteroides
- CA – Carvão Ativado
- CAG – Carvão ativado granular
- CAP – Carvão ativado pulverizado
- CE – Contaminantes Emergentes
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DCF – Diclofenaco
- ETEs – Estações de Tratamento de Efluentes
- FTIR – Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier
- GL – Graus de liberdade
- HCl – Ácido Clorídrico
- IBU – Ibuprofeno
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
- KCl – Cloreto de potássio
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- NaOH – hidróxido de sódio
- NPX – Naproxeno
- OMS – Organização Mundial da Saúde
- PC – Ponto central
- pH<sub>PCZ</sub> – Ponto de carga zero
- QME – Erro médio quadrático
- REM – Remoção em percentual
- SWWL – Surface Water Watch List (Lista de Observação de Água de Superficial)
- UNESCO – United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization
- ZTM – Zona de transferência de massa

## LISTA DE SIMBOLOS

- C – constante da resistência à difusão do modelo de Webber-Morris ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).
- $C_0$  – concentração Inicial ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
- $C_e$  – concentração de equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
- $C_F$  – concentração final ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
- $\varepsilon$  – porosidade do leito
- H – altura (cm)
- $k_1$  – constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );
- $k_2$  – constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ );
- $k_{BA}$  – constante de cinética de Bohart-Adams ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ )
- $k_d$  – constante de difusão do modelo de Webber–Morris ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$ );
- $k_F$  – constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$ )
- $k_L$  – constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )
- $k_S$  – constante de equilíbrio de Sips ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ )
- $k_{TH}$  – constante de cinética de Thomas ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ )
- $k_Y$  – constante de cinética de Yan ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1} \text{mg}^{-1}$ )
- $k_{YN}$  – constante de cinética de Yoon-Nelson ( $\text{min}^{-1}$ )
- m – Massa (g)
- n – constante relacionada à heterogeneidade da superfície de Freundlich
- $N_0$  – capacidade volumétrica máxima de adsorção ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
- $n_S$  – constante de Sips
- Q – vazão
- $q_e$  – quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).
- $q_{\max}$  – quantidade máxima de adsorvato por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
- $q_{SAT}$  – quantidade adsorvida na saturação ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
- $q_t$  – quantidade adsorvida no tempo ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
- $q_{TH}$  – capacidade de adsorção do modelo de Thomas ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).
- $q_Y$  – capacidade de adsorção do modelo de Yan ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).
- $R^2$  – Coeficiente de determinação
- t – tempo (min)
- $t_{RUP}$  – tempo de ruptura (min)

$t_{SAT}$  – tempo de saturação (min)

$V$  – volume (L ou ml)

$V_L$  – volume do leito ( $\text{cm}^3$ )

$V_V$  – volume de vazios ( $\text{cm}^3$ )

$\alpha$  – taxa de adsorção inicial da equação de Elovich ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ );

$\beta$  – constante de dessorção da equação de Elovich ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$\lambda_{\text{máx}}$  – comprimento de onda de máxima absorção

$\rho_A$  – densidade aparente ( $\text{g.cm}^{-3}$ )

$\rho_L$  – densidade de empacotamento ( $\text{g.cm}^{-3}$ )

$\tau$  – Tempo necessário para avanço de 50% do adsorvato

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>1.1</b>	<b>Objetivos</b> .....	<b>17</b>
<i>1.1.1</i>	<i>Objetivo Geral</i> .....	<i>17</i>
<i>1.1.2</i>	<i>Objetivos específicos</i> .....	<i>17</i>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Contaminantes Emergentes</b> .....	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Fármacos</b> .....	<b>22</b>
<i>2.2.1</i>	<i>Diclofenaco sódico</i> .....	<i>24</i>
<b>2.3</b>	<b>Adsorção</b> .....	<b>25</b>
<i>2.3.1</i>	<i>Cinética de adsorção</i> .....	<i>27</i>
<i>2.3.1.1</i>	<i>Modelo de difusão</i> .....	<i>28</i>
<i>2.3.2</i>	<i>Isotermas de adsorção</i> .....	<i>29</i>
<i>2.3.2.1</i>	<i>Isoterma de Langmuir</i> .....	<i>30</i>
<i>2.3.2.2</i>	<i>Isoterma de Freundlich</i> .....	<i>30</i>
<i>2.3.2.3</i>	<i>Isoterma de Sips</i> .....	<i>31</i>
<i>2.3.3</i>	<i>Adsorção em coluna de leito fixo</i> .....	<i>31</i>
<b>2.4</b>	<b>Materiais adsorventes</b> .....	<b>33</b>
<i>2.4.1</i>	<i>Carvão ativado</i> .....	<i>35</i>
<b>2.5</b>	<b>Modelagem matemática do processo de adsorção em coluna</b> .....	<b>37</b>
<i>2.5.1</i>	<i>Modelos com solução analítica (Modelos matemáticos aplicados à curva de ruptura)</i> .....	<i>38</i>
<i>2.5.1.1</i>	<i>Modelo de Thomas</i> .....	<i>38</i>
<i>2.5.1.2</i>	<i>Modelo de Yoon e Nelson</i> .....	<i>38</i>
<i>2.5.1.3</i>	<i>Modelo Bed Depth Service Time (BDST) de Adam-Bohard</i> .....	<i>38</i>
<i>2.5.1.4</i>	<i>Modelo de Yan</i> .....	<i>39</i>
<b>2.6</b>	<b>Estado da arte</b> .....	<b>39</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>42</b>
<b>3.1</b>	<b>Adsorvente</b> .....	<b>42</b>
<b>3.2</b>	<b>Caracterização do Carvão Ativado</b> .....	<b>43</b>
<i>3.2.1</i>	<i>Ponto de carga zero - <math>pH_{PCZ}</math></i> .....	<i>43</i>
<i>3.2.2</i>	<i>Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier – FTIR</i> ....	<i>44</i>
<i>3.2.3</i>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV</i> .....	<i>44</i>
<i>3.2.4</i>	<i>Densidade aparente</i> .....	<i>44</i>
<b>3.3</b>	<b>Adsorvato - Diclofenaco de Sódio</b> .....	<b>45</b>
<b>3.4</b>	<b>Adsorção em banho finito</b> .....	<b>45</b>

3.5	<b>Cinética de Adsorção</b> .....	46
3.6	<b>Isotermas de adsorção</b> .....	47
3.7	<b>Adsorção em fluxo contínuo</b> .....	48
3.7.1	<i>Caracterização do leito</i> .....	50
3.7.1.1	<i>Porosidade do Leito (<math>\epsilon</math>)</i> .....	50
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	51
4.1	<b>Caracterização do material adsorvente</b> .....	51
4.1.1	<i>Ponto de carga zero - <math>pH_{PCZ}</math></i> .....	51
4.1.2	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho - FTIR</i> .....	52
4.1.3	<i>Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV</i> .....	53
4.1.4	<i>Caracterização do leito adsorvente</i> .....	54
4.2	<b>Adsorção em Banho finito</b> .....	55
4.2.1	<i>Planejamento fatorial</i> .....	55
4.3	<b>Cinética</b> .....	63
4.3.1	<i>Modelagem da Cinética de Adsorção</i> .....	64
4.4	<b>Equilíbrio</b> .....	66
4.5	<b>Ensaio de adsorção em coluna de leito fixo</b> .....	68
4.5.1	<i>Curvas de ruptura e modelagem analítica</i> .....	73
4.5.1.1	<i>Modelo de Thomas</i> .....	75
4.5.1.2	<i>Bohart-Adams</i> .....	76
4.5.1.3	<i>Yan</i> .....	79
4.5.1.4	<i>Yoon-Nelson</i> .....	80
4.5.2	<i>Comparação entre os modelos analíticos</i> .....	81
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	84
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	86

## 1 INTRODUÇÃO

As atividades humanas têm um impacto significativo na qualidade da água, alterando as características da natureza e causando desequilíbrios nos ecossistemas aquáticos. A água é o combustível da natureza e sua disponibilidade e qualidade, frequentemente, constituem um limite para o desenvolvimento econômico e o bem-estar humano (Santos *et al.*, 2024).

O fornecimento de água em quantidade suficiente e qualidade aceitável para a população mundial, garantindo sua disponibilidade para as necessidades futuras, constitui um dos maiores desafios do século XXI. Notavelmente, tanto a quantidade quanto a qualidade da água são cada vez mais impactadas pelas ações humanas (Tarhule, 2017).

Por ser um recurso natural, a água é afetada por várias pressões antrópicas, incluindo captações de água, variações anormais de temperatura devido às mudanças climáticas, poluição por esgoto, pesticidas, fármacos, mineração, navegação intensa e descarte inadequado de resíduos são problemas ambientais primários resultantes das ações humanas (Di Lorenzo *et al.*, 2021).

Uma infinidade de contaminantes, resultantes das atividades antropogênicas, são lançados ao meio ambiente ocasionando inquietação global devido ao impacto negativo na saúde pública. A degradação ambiental, provocada por contaminantes emergentes, tem sido considerada um dos problemas que causam alterações com maior intensidade nos ecossistemas, na biodiversidade e na saúde humana. Uma extensa gama de contaminantes são amplamente disseminados em matrizes aquosas por meio de práticas industriais controladas e não controladas, e insumos oriundos das atividades humanas (Rasheed *et al.*, 2019; Bilal *et al.*, 2020).

Contaminantes emergentes e oligoelementos estão entre os principais contaminantes encontrados nas massas de água. Estas substâncias são predominantes nas águas superficiais e subterrâneas em todo o mundo, principalmente devido ao seu uso extensivo em ambientes agrícolas e urbanos. Os pesticidas exibem composições e propriedades variadas, levando a diferenças na persistência ambiental e nos níveis de toxicidade. Eles podem ter efeitos prejudiciais em organismos não-alvo, incluindo humanos, como efeitos cancerígenos, mutagênicos, teratogênicos ou desreguladores endócrinos (Santos *et al.*, 2024)

A Organização Mundial da Saúde (OMS) estima que cerca de 25% das doenças, que os seres humanos enfrentam atualmente, ocorrem devido à exposição a longo prazo

à poluição ambiental, incluindo a poluição do ar, do solo e da água. O gerenciamento inadequado da água industrial é uma das principais causas de poluição e degradação ambiental em muitos países (Zhou *et al.*, 2010; Bilal *et al.*, 2019).

Contaminantes emergentes é o termo utilizado para descrever os riscos associados à descarga de novos poluentes com consequências imprevisíveis, porém, com potencial riscos aos ecossistemas como um todo. A grande maioria desses compostos ainda não estão inclusos nas legislações que regulamentam os padrões de qualidade da água (Rathi *et al.*, 2020).

A ocorrência, o destino e a toxicidade ambiental dos contaminantes emergentes no ambiente aquático (rios, reservatórios, oceanos), tem sido objeto de muitos estudos. Embora esses contaminantes sejam detectados em concentrações razoavelmente baixas, os efeitos adversos em vários organismos não alvo possuem magnitude incerta tendo em vista a infinidade de contaminantes pertencentes a esse grupo (Wilkinson *et al.*, 2016; Lonappan *et al.*, 2018).

Várias pesquisas apontam que a perda da vegetação nativa promove a deterioração da qualidade do solo, assoreamento e escoamento de poluentes para os corpos hídricos. Muitos produtos químicos inorgânicos são considerados tóxicos para a biota aquática, pois podem bioacumular e causar sérios problemas tanto para os organismos aquáticos quanto para os humanos que os consomem. Em conjunto com fontes naturais e processos geoquímicos, os resíduos gerados por atividades antrópicas contribuem significativamente para o aumento das concentrações de misturas de contaminantes químicos em ambientes aquáticos (Paschoalini; Bazzoli, 2021; Viana *et al.*, 2022).

A inserção de contaminantes emergentes nos ecossistemas, como medicamentos, defensivos agrícolas, desreguladores endócrinos, produtos cosméticos e de higiene pessoal, nanopartículas e produtos químicos, representa um desafio significativo para a saúde e o bem-estar dos indivíduos e organismos marinhos (Tijani *et al.*, 2015).

Há uma necessidade urgente de fortalecer o conhecimento científico e adotar abordagens tecnológicas e políticas adequadas para monitorar os poluentes emergentes nos recursos hídricos e nas águas residuais, avaliar seus riscos potenciais à saúde humana e ao meio ambiente e prevenir e controlar seu descarte nos recursos hídricos e no meio ambiente (UNESCO, 2021).

A presença desses contaminantes nas águas destinadas ao abastecimento, podem provocar elevados riscos à saúde humana, devido à sua alta persistência no ambiente e potencial bioacumulação. Por esse motivo, a investigação sobre esses contaminantes está

se expandindo com a perspectiva de encontrar métodos apropriados para efetiva remoção, dos mesmos, das águas residuais (Barrios *et al.*, 2015).

Dentro dessa lista de contaminantes, os fármacos se destacam devido ao consumo em quantidades elevadas por todo o mundo e à sua persistência no ambiente aquático, que representa riscos a longo prazo para a vida aquática. A grande maioria dos fármacos e seus metabólitos, são altamente solúveis em água e à medida que são desenvolvidas para resistir à biodegradação (pois sua estabilidade metabólica aumenta a ação farmacológica), apresentam baixa remoção em estações de tratamento de águas residuais convencionais, sendo detectados em concentrações de alguns  $\text{ng. L}^{-1}$  a vários  $\text{mg. L}^{-1}$  (Akthar *et al.*, 2015; Haro *et al.*, 2017; Kosma *et al.*, 2019).

Os fármacos são substâncias complexas que foram desenvolvidas para serem persistentes e são utilizadas com o objetivo de promover efeitos biológicos específicos, nos organismos de seres humanos e animais. Esses compostos são introduzidos no meio ambiente através de várias atividades humanas, incluindo o descarte direto de medicamentos não utilizados (por fábricas e usuários) e à medida que são excretados dos seres humanos como compostos inalterados, metabólitos ou conjugados via urina e fezes, e assim entram nos sistemas de coleta de esgoto e normalmente não são eliminados nos tratamentos convencionais (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013; Gerra *et al.*, 2014; Kyzas; Deliyanni, 2015; Yadav *et al.*, 2019).

Atualmente, no Brasil, a portaria GM/MS Nº 888/2021 do Ministério da Saúde que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e as Resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA 357/05 e 430/11 não delimitam valores máximos permitidos para a presença de fármacos em águas para consumo humano e efluentes, respectivamente.

Sendo assim, torna-se necessária a elaboração de legislações voltadas especialmente para o descarte de efluentes contaminados por fármacos e agroquímicos. A melhora dos sistemas atuais de tratamento de efluentes e a implementação de novas tecnologias é de grande importância para minimizar a introdução desses microcontaminantes aos corpos d'água. Nesse contexto, destaca-se a adsorção como um método eficaz para a descontaminação de efluentes (Araújo *et al.*, 2019).

O emprego da adsorção tem sido considerado superior a outras técnicas para tratamento de efluentes em termos de custo inicial, flexibilidade, simplicidade de projetos e facilidade de operação. O desenvolvimento de pesquisas nessa área, busca por

adsorventes que proporcionem um bom desempenho associado a um baixo custo (Souza *et al.*, 2012).

A busca cuidadosa por um material adsorvente de boa qualidade é geralmente o primeiro passo quando se deseja obter um eficiente processo de adsorção (Ruthven, 1984). A adsorção em carvão ativado tem sido amplamente aplicada com resultados satisfatórios. Várias pesquisas avaliam a remoção de fármacos utilizando adsorção em carvão ativado e obtém resultados satisfatórios para remoção desses contaminantes (Liu *et al.*, 2013; Nam *et al.*, 2014; Bahamon; Vega, 2017; Haro *et al.*, 2017).

O carvão ativado é um material adsorvente altamente promissor, caracterizado por uma grande área de superfície, elevada porosidade e propriedades de superfície ajustáveis na morfologia e grupos funcionais. O CA tem sido amplamente utilizado em diferentes aplicações, incluindo tratamento de água e efluentes (Mariana *et al.*, 2021; Yu *et al.*, 2021).

A relevante problemática abordada nessa pesquisa, está relacionada com a grande preocupação originada pelo lançamento de efluentes contendo contaminantes emergentes e seu metabólitos e as possíveis consequências à biota e a saúde humana. Outro ponto importante é boa eficiência e ampla disponibilidade do material que será utilizado como adsorvente. Essas premissas, motivaram a realização de um estudo de adsorção em batelada e leito fixo, empregando carvão ativado como adsorvente, para a remoção de contaminantes emergentes, em matriz aquosa, com aplicação a modelagem matemática do processo de adsorção em coluna de leito fixo.

## **1.1 Objetivos**

### ***1.1.1 Objetivo Geral***

Desenvolver um estudo teórico-experimental do processo de adsorção de Diclofenaco de sódio, em solução sintética, em carvão ativado comercial.

### ***1.1.2 Objetivos específicos***

- Realizar a caracterização física e química do material adsorvente.
- Avaliar a influência da massa de carvão ativado, concentração inicial do fármaco, pH do meio e tempo de contato de contato na quantidade adsorvida e no percentual de remoção, para otimizar o processo de adsorção em banho finito.
- Aplicar modelos cinéticos e de equilíbrio da adsorção do fármaco sobre o CA.

- Avaliar o efeito das variáveis vazão de alimentação, massa do leito e concentração na alimentação, para otimizar o processo de adsorção em coluna leito fixo.
- Avaliar modelos matemáticos das curvas de ruptura a partir dos modelos analíticos de Thomas, Bohart-Adams, Yoon-Nelson e Yan.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Contaminantes Emergentes

O número de produtos químicos produzidos pelo homem está constantemente a aumentar, tornando um desafio a identificação com precisão o estado real da poluição ambiental. Com o uso de substâncias químicas continuando a crescer, surgiu o problema dos “contaminantes emergentes - CE” potencialmente progressivos, sendo necessária a procura de substâncias novas e potencialmente problemáticas para poder compreender e gerir adequadamente os riscos químicos ambientais (Ieda; Hashimoto, 2023).

A ocorrência generalizada de poluentes orgânicos, incluindo muitos contaminantes emergentes, em ambientes aquáticos, despertou uma considerável preocupação, por parte dos cientistas e pesquisadores, devido à potencial ameaça para os ecossistemas e a saúde humana. Os contaminantes emergentes, são oriundos de diferentes fontes, que podem ser derivadas das atividades desenvolvidas pelo homem ou por fontes naturais. Na água, esses contaminantes, estão rotineiramente em concentrações traço. (Garlindo-Miranda *et al.*, 2019; SHI *et al.*, 2019).

A diversidade e complexidade de poluentes emergentes com perigo potencial para o ambiente e para a saúde humana que são fabricados ou produzidos involuntariamente, incluindo muitos derivados halogenados de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, e podem ser contados aos milhões, de compostos individuais (Falandysz *et al.*, 2024).

De acordo com a United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization – UNESCO (2021), o conhecimento científico e a compreensão sobre os potenciais riscos para a saúde humana e ao ecossistema, causados por poluentes emergentes, ainda são muito escassos, bem como sobre sua presença nos recursos hídricos, nas águas residuais e seus caminhos e acúmulo no meio ambiente. A maioria dos contaminantes emergentes não são regulamentados por legislações ambientais, de qualidade da água e de descarte de águas residuais.

Os contaminantes emergentes são um vasto grupo de substâncias químicas classificadas como poluentes recém-identificados ou não previamente identificados. Nesta lista, estão inclusos vários produtos de uso diário, como fármacos e produtos de higiene pessoal, surfactantes, aditivos de gasolina, retardadores de chama, subprodutos de desinfecção de água potável, hormônios, adoçantes artificiais, pesticidas e os subprodutos de degradação/transformação, toxinas de algas, siloxanos, perclorato e outros. Esta lista cresceu consideravelmente nos últimos anos, incluindo cada vez mais

compostos cuja presença no meio ambiente tem sido relatada, e deve aumentar ainda mais no futuro (Aguera *et al.*, 2013).

Muitos desses compostos podem gerar processos de bioacumulação e biomagnificação. Esses contaminantes não precisam persistir no meio ambiente para causar efeitos negativos, uma vez que sua eliminação ou transformação é compensada pela contínua introdução diária, proveniente de descargas e eluição de fábricas de produção farmacêutica, hospitais, residências ou aterros sanitários (García-Mateos *et al.*, 2015).

As capacidades tecnológicas dos instrumentos de espectrometria de massa têm avançado significativamente nos últimos anos. Esses avanços permitem uma identificação precisa e quantificação dos poluentes alvo em matrizes difíceis, como água natural e águas residuais (Aguera *et al.*, 2013).

A descarga contínua e a exposição crônica aos contaminantes emergentes, mesmo em níveis residuais, pode representar um risco para a saúde humana. Outra preocupação é que a presença de compostos, como antibióticos e agentes antimicrobianos, podem resultar no desenvolvimento de genes e cepas de resistência a antibióticos, que pode reduzir a eficácia dos antibióticos no combate a doenças, gerando um grave problema de saúde pública. Por essas razões, a coleta de informações sobre a ocorrência ambiental e o destino de contaminantes emergentes no meio ambiente permite uma avaliação precisa do risco ambiental associados a esses produtos (Tran *et al.*, 2018).

A crescente detecção desses compostos, em corpos hídricos, e os estudos sobre toxicidade, aumentam a preocupação dos pesquisadores com a constante inserção desses compostos nos sistemas hídricos. Devido à crescente demanda por recursos hídricos, a água tem sido frequentemente reutilizada, principalmente em países que enfrentam cenários de escassez. Oriunda de estações de tratamento de águas residuais, a água recuperada tem sido amplamente utilizada em muitos países para reabastecimento de rios, especialmente em países e regiões com escassez de água, como Israel, Cingapura, Austrália, Califórnia e China (Lin *et al.*, 2020).

No Brasil, os serviços de coleta e tratamento de efluentes ainda se apresentam sob forma precária e as atividades agrícolas são intensas, podendo-se concluir que, além da presença de compostos orgânicos da classe dos contaminantes emergentes nos mananciais de água, os níveis de concentração podem ser significativamente mais elevados do que os observados nos países desenvolvidos (Carvalho *et al.*, 2021).

As fontes de água doce, como rios, lagos e riachos, normalmente, costumam servir como importantes fontes de água potável. Esses corpos d'água são bastante vulneráveis à contaminação, pois recebem o lançamento de águas residuais tratadas ou parcialmente tratadas, essas, por sua vez, podem apresentar em sua composição, fármacos e seus metabólitos, produtos de higiene pessoal que não são removidos nos sistemas de tratamento. Outro ponto importante é escoamento de áreas agrícola que costuma carrear com um coquetel de defensivos agrícolas (Zhang *et al.*, 2010).

O perfil dos fármacos e produtos de higiene pessoal em efluentes de Estações de Tratamento de Efluentes - ETEs varia por região e reflete as diferenças nos padrões de consumo de produtos e na eficácia das estratégias que são aplicadas no tratamento de águas residuais. As estações de tratamento de águas residuais municipais e hospitalares são escassas ou mesmo ausentes na maioria das cidades, em países em desenvolvimento, incluindo áreas urbanas ou semi-urbanas. Conseqüentemente, nessas regiões, os cursos de água superficiais são vulneráveis à contaminação com uma ampla gama de contaminantes emergentes de águas residuais (Subedi *et al.*, 2017).

Os produtos farmacêuticos abrangem uma gama de compostos de diferentes estruturas, propriedades físico-químicas e biológicas. Sabe-se que antibióticos residuais do consumo humano e veterinário e de resíduos hospitalares e industriais sobrevivem ao tratamento de esgoto e potencialmente migram em concentrações vestigiais ou mesmo ultra vestigiais para as cadeias alimentares, enquanto alguns podem ser liberados diretamente da aquicultura (Falandysz *et al.*, 2024).

Dados esses potenciais efeitos negativos, a ocorrência e o destino desses contaminantes e seus metabólitos, em sistemas aquáticos, são de grande preocupação para pesquisadores e formuladores de políticas (Guruge *et al.*, 2019). De acordo com Chinnaiyan *et al.* (2018), os produtos farmacêuticos foram encontrados, em pequenas quantidades, em fontes de água em todo o mundo.

Considerados por alguns autores como a classe de micropoluentes mais perigosa, os fármacos tem recebido atenção especial em relação as propriedades toxicológicas e a sua destinação final (Ganzenko *et al.*, 2017). Na literatura encontra-se um grande número de estudos que analisam a concentração de fármacos e metabólitos em córregos, aquíferos superficiais e subterrâneos. Eles relatam a eficiência das estações de tratamento de efluentes municipais em sua remoção, fornecendo provas consistentes da baixa eficiência de remoção para amplos grupos de compostos farmacêuticos, tornando necessária a

implementação de tratamentos adicionais de efluentes para sua efetiva remediação (García-Mateos *et al.*, 2015).

## 2.2 Fármacos

Os compostos farmacêuticos contemplam uma vasta gama de produtos químicos com diferentes estruturas e funções. Os fármacos são substâncias complexas desenvolvidas para serem persistentes e são utilizadas com o objetivo de promover efeitos biológicos específicos nos organismos de seres humanos e animais (Qarni *et al.*, 2016; Yadav *et al.*, 2019).

As perspectivas são que o consumo dos fármacos aumente devido ao crescimento populacional, ao envelhecimento contínuo da população e com o aumento na expectativa de vida em todo o mundo (Verlicchi *et al.*, 2012; Lonappan *et al.*, 2016). Estimativas apontadas pelo IMS INSTITUTE (2015), foi de que o consumo para o ano de 2020 seria 24% superior ao quantitativo de doses administradas em 2015, atingindo 4,5 trilhões de doses, sendo impulsionado pelo consumo de medicamentos em países como o Brasil, China, Indonésia e Índia.

Esses compostos são introduzidos no meio ambiente através de várias atividades humanas, incluindo o descarte direto de medicamentos não utilizados ou fora do prazo de validade (por fábricas e usuários), e à medida que são excretados por seres humanos como compostos inalterados, metabólitos ou conjugados via urina e fezes (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013; Kyzas; Deliyanni, 2015; Yadav *et al.*, 2019).

Fármacos continuamente introduzidos no meio ambiente estão predominantes em pequenas concentrações, que podem afetar a qualidade da água e potencialmente impactar o abastecimento de água potável, o ecossistema e saúde humana. Assim, devido à deficiente cobertura em saneamento e pela ineficiência dos sistemas convencionais de tratamento de efluentes para a remoção da maioria desses contaminantes, os mesmos acabam sendo introduzidos nos corpos hídricos.

A grande maioria dos fármacos e seus metabólitos são altamente solúveis em água, e quando combinada com a baixa taxa de biodegradação, a remoção durante o tratamento convencional de águas residuais é conseqüentemente limitada para esses compostos. Essas substâncias têm características persistentes à medida que são desenvolvidas para resistir à biodegradação, porque sua estabilidade metabólica aumenta a ação farmacológica (Dietrich *et al.*, 2002; Haro *et al.*, 2017).

Os produtos farmacêuticos têm recebido atenção crescente como potenciais produtos químicos bioativos no meio ambiente. Eles são considerados como contaminantes emergentes, porque permanecem desregulados ou encontram-se em processo de regularização, embora as diretrizes e marcos legais ainda não tenham sido definidos. (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013).

A quantidade, ainda limitada, de estudos comprova que muitos desses compostos causam efeitos em nível bioquímico, com consequências sobre o sistema endócrino e, em alguns casos, podem acarretar deficiência no sistema imunológico carcinogênica e mutagênica. Dessa forma, apesar de ser impossível avaliar a sua real magnitude, a crescente utilização desses compostos representa um risco ambiental concreto, principalmente pela incapacidade de acompanhar o comportamento, a velocidade de distribuição, os níveis e efeitos ambientais (Borges *et al.*, 2016).

A Agência Europeia de Medicina desenvolveu um modelo para determinar os valores de concentração ambiental prevista - PEC de produtos farmacêuticos em águas superficiais e sugere que se um determinado produto farmacêutico tem um valor de PEC superior a  $10 \text{ ng. L}^{-1}$ , então sua presença, destino ambiental e efeitos de toxicidade devem ser avaliados posteriormente. Este modelo já foi amplamente aplicado para diferentes grupos terapêuticos (antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios e etc.) (Cristóvão *et al.*, 2020).

Os representantes mais perigosos, entre os fármacos, são aqueles com uma ação farmacológica muito poderosa, pois, podem ocasionar danos severos em organismos não-alvo, incluindo seres humanos, como carcinogenicidade, citotoxicidade, genotoxicidade, mutagenicidade e teratogenicidade (Ganzenko *et al.*, 2017).

As classes farmacêuticas com extensa utilização por parte da população são os antibióticos, anti-inflamatórios, antidepressivos,  $\beta$ -bloqueadores, contraceptivos orais e analgésicos, cuja presença foi verificada em diversos efluentes de estações de tratamento, rios e lagoas (Bila; Dezotti, 2003; Gaffney *et al.*, 2014).

Os medicamentos anti-inflamatórios não esteroides (AINEs) são um dos produtos farmacêuticos mais utilizados internacionalmente e estão listados entre os 10 principais poluentes persistentes. Dentre os AINEs, os mais recorrentemente detectados no ambiente incluem o diclofenaco, o ibuprofeno e o naproxeno, reconhecidos como potenciais CE com alto coeficiente de partição de octanol e baixos valores de pKa. (Izadi *et al.*, 2020).

Devido a ampla utilização, a remoção incompleta em estações de tratamento de águas residuais e a elevada polaridade, os AINEs são encontrados em toda parte no meio

aquático, principalmente em ecossistemas de água doce, onde podem ser detectados em concentrações que variam entre  $\text{ng. L}^{-1}$  a poucos  $\text{mg. L}^{-1}$ . Os níveis de concentração variam de um país para outro com base no consumo e padrão de uso da população e na eficiência das estações de tratamento (Mcgettigan; Henry, 2013).

A grande maioria dos fármacos, após administrados, não são completamente assimilados e metabolizados pelo organismo, assim, são excretados pela urina ou fezes alcançando o sistema de esgoto, e então direcionados para as estações tratamento de águas residuais e corpos hídricos (Cristóvão *et al.*, 2020).

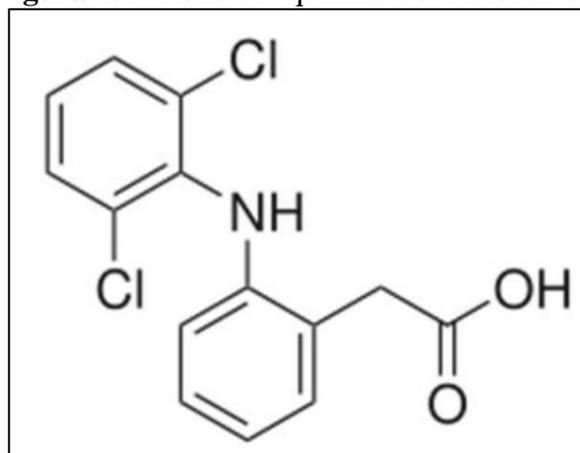
Esses produtos farmacêuticos estão disponíveis no meio ambiente como composto original ou metabólitos, com concentração medida em  $\text{ng/dia}$ , que é inferior à faixa de eficácia farmacêutica, no entanto, a exposição à longo prazo deve ser considerada um agravante (Marmon *et al.*, 2021).

As estações de tratamento de esgotos atuais não foram projetadas para a remoção de CE, incluindo AINEs. A concentração mais elevada destes compostos está disponível no lodo oriundo dos tratamentos biológicos de esgoto, devido à adsorção desses micropoluentes aos flocos de lodo. Portanto, as águas residuais são identificadas como a principal fonte de lançamento dessas substâncias ao ambiente aquático. Principalmente os poluentes hidrofílicos, incluindo os AINEs, que são capazes de passar pelos processos de tratamento, chegar ao meio ambiente e atingir corpos hídricos em concentrações consideráveis de  $0,03 \text{ mg/g}$  a  $0,25 \text{ mg/g}$  de lodo, devido à sua alta solubilidade em água. (Kumar *et al.*, 2019; Williams *et al.*, 2019).

### **2.2.1 Diclofenaco sódico**

Milhões de pessoas em todo o mundo usam medicamentos anti-inflamatórios não esteroides para tratar uma ampla variedade de condições de saúde que envolvem inflamação e dor (Gunaydin; Bilge, 2018).

Desenvolvido pela Ciba-Geigy no ano de 1973 e, em seguida, comercializado no mercado britânico a partir de 1979, o diclofenaco é o anti-inflamatório não esteroidal mais utilizado para o tratamento de processos inflamatórios musculoesqueléticos e sistêmicos em humanos e animais. A estrutura química pode ser observada na Figura 2.1 (fórmula química  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NNaO}_2$ ) e as vias de administração de diclofenaco comumente usadas são a oral, a intramuscular, intravenosa e retal. O diclofenaco é excretado na urina e nas fezes, principalmente na forma de seus metabólitos (Di Lorenzo *et al.*, 2021; Sathishkumar *et al.*, 2021).

**Figura 2.1** - Estrutura química do Diclofenaco.

Fonte: Sathishkumar *et al.*, 2021.

A porcentagem de remoção de DCF durante os processos convencionais de tratamento de águas residuais varia de 21% a 40%, o que explica sua presença em águas superficiais, subterrâneas e até mesmo em água potável de diferentes países. O diclofenaco é um dos poucos compostos farmacêuticos que comprovadamente apresenta ecotoxicidade e afeta os ecossistemas aquáticos e terrestres (Oaks *et al.*, 2004; Antunes *et al.*, 2012).

Em todo o mundo, o diclofenaco é considerado um contaminante e na Europa, o composto foi incluído na Surface Water Watch List – SWWL (Lista de Observação de Água de Superficial). O objetivo da SWWL é obter dados de monitoramento de alta qualidade sobre os poluentes aquáticos para avaliar o risco ambiental que representam (Di Lorenzo *et al.*, 2021).

### 2.3 Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa de uma fase fluida para uma fase sólida. No estudo de adsorção, é chamado adsorvato a espécie que se adsorve à superfície sólida, enquanto o sólido com essa propriedade é chamado adsorvente. A adsorção como sendo uma propriedade físico-química de operação de transferência de massa, a qual estuda a aptidão de certos sólidos em aderir na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (Nascimento *et al.*, 2014).

Desde o início do século XXI, em busca de atenuar as limitações dos processos convencionais de tratamento de água e efluentes, a adsorção tem sido estudada por pesquisadores por apresentar importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental (Mo *et al.*, 2018).

Este método de tratamento pode oferecer várias vantagens para purificação de água e efluentes, pois pode ser operado em diferentes cenários, além de facilidade de uso, flexibilidade, requisitos de baixa energia, baixo custo, alta eficiência e nenhum risco de subprodutos altamente tóxicos (Bahamon; Vega, 2017; Ahmed; Hameed, 2018).

A eficiência dos processos de adsorção é altamente afetada pelo tipo de adsorvato e as propriedades do adsorvente (área superficial, porosidade e diâmetro dos poros) (Yu *et al.*, 2016). O preenchimento de poros é o mecanismo de adsorção mais comum para adsorventes porosos, juntamente com várias outras interações (ou seja, atração eletrostática, ligação de hidrogênio, precipitação superficial e troca catiônica) que dependem das características dos poros do adsorvente e do adsorvato (Tran *et al.*, 2017).

A capacidade de adsorção depende de muitos fatores como a origem do adsorvente, área de superfície, tipo de soluto e estrutura dos poros. Propriedades químicas como caráter ácido ou básico, ponto de carga zero e grupos funcionais também são fatores influentes. Outros parâmetros incluem o tamanho das moléculas de soluto e tipos de interações entre espécies, sejam físicas ou eletrostáticas (transferência eletrônica) (Akhtar *et al.*, 2015).

De acordo com Volesky (2007), a qualidade do material adsorvente é avaliada de acordo com a quantidade de adsorvato que ele pode reter. Para este fim, é habitual determinar a quantidade adsorvida ( $q$ ) pelo adsorvente. O cálculo da quantidade adsorvida ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  de adsorvente) é calculado conforme a Equação 2.1:

$$q = \frac{(C_F - C_I)V}{M} \quad (2.1)$$

em que:

$C_I$  - Concentração inicial da solução ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$C_F$  - Concentração final da solução ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$M$  - Massa do adsorvente (g), e

$V$  - Volume da solução do adsorvato (L).

De acordo com Nascimento *et al.* (2014), dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular.

Segundo Ruthven (1984), na adsorção física ou fisissorção, ocorre um fenômeno reversível de deposição de mais de uma camada sobre a superfície do adsorvente, devido

a forças intermoleculares entre as espécies, logo, a fisissorção facilita a recuperação de componentes adsorvidos.

Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção está situado, em geral, abaixo de  $10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Outra particularidade da adsorção física é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas e que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada (NASCIMENTO *et al.* 2014).

A quimissorção ou adsorção química se caracteriza por um forte grau de interação entre as moléculas, onde o adsorvato geralmente sofre uma mudança química, sendo um fenômeno irreversível e altamente seletivo, uma vez que a reação química ocorre apenas em sítios específicos do adsorvente e isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção (Marques *et al.*, 1998).

Do ponto de vista termodinâmico, para adsorção química, o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto acima de  $20 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. A adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica. (Nascimento *et al.*, 2014).

Assim, o equilíbrio e a cinética de adsorção para cada contaminante específico estão relacionados à superfície química e à estrutura porosa do adsorvente utilizado (García-Mateos *et al.*, 2015).

### **2.3.1 Cinética de adsorção**

Quando a adsorção é estudada, os aspectos cinéticos devem ser avaliados para conhecer mais detalhes sobre seus mecanismos, características e possibilidades de aplicação. A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção de adsorvato da fase fluida para o adsorvente ou o tempo envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em um líquido para o adsorvente. Estes dados podem determinar o tempo de permanência para atingir a concentração necessária do adsorvato, possibilitando a concepção e operação de um equipamento de adsorção (Dotto *et al.*, 2017).

Vários modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção. Na adsorção em fase aquosa, dois modelos de reação cinética (equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem), o modelo

de Elovich e o modelo de difusão intra-partícula são amplamente aplicados para descrever matematicamente a cinética intrínseca da constante de adsorção (Tran *et al.*, 2017).

Os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, são mostrados nas Equações (2.2) e (2.3), respectivamente:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.2)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$$

em que,

$k_1$ : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$k_2$ : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ );

$q_e$  e  $q_t$ : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Esses modelos assumem que a diferença entre a quantidade adsorvida na fase sólida ( $q_t$ ) e no equilíbrio ( $q_e$ ) é a força motriz da adsorção e que a taxa de adsorção global é proporcional a essa força motriz (Gil *et al.*, 2011).

A equação de Elovich foi desenvolvida inicialmente para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido. Surpreendentemente, esta equação tem sido aplicada com sucesso na adsorção de diferentes espécies químicas em meio líquido (Vidal *et al.*, 2014). A expressão pode ser observada na Equação 2.4:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp^{\beta q_t} \quad (2.4)$$

em que:

$\alpha$ : taxa de adsorção inicial ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ );

$\beta$ : constante de dessorção ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$q_t$ : quantidade de material adsorvido por quantidade de adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) utilizada no tempo  $t$ ;

$t$ : tempo.

### 2.3.1.1 Modelo de difusão

Embora os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem possam descrever adequadamente dados experimentais cinéticos de adsorção, esses modelos não revelam os mecanismos de adsorção. Da mesma forma, a equação de Elovich parece descrever vários mecanismos de reação, como difusão em massa e difusão de superfície. Em contrapartida, o modelo de difusão intra-partícula pode ser útil para identificar as vias de reação e os mecanismos de adsorção e prever a etapa de controle de taxa. Em um processo

de sorção líquido-sólido, a transferência de adsorvato é geralmente caracterizada por difusão de filme (também conhecida como difusão externa), difusão de superfície e difusão de poros ou difusão combinada de superfície e poros (Tran *et al.*, 2017).

#### *1) Modelo de Webber – Morris*

Se a difusão intra-partícula for o fator determinante da taxa, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, a constante de difusão intra-partícula ( $k_d$ ) pode ser determinada pela equação Webber-Morris: intra-partícula no macro, meso e microporos, empregando a Equação 2.5 (Melo *et al.*, 2014).

$$q_t = k_d t^{0,5} + C \quad (2.5)$$

em que:

$q_t$ : é a quantidade do adsorvato adsorvida (mg. g<sup>-1</sup>),

$k_d$ : constante de difusão (mg. g<sup>-1</sup>. min<sup>-0.5</sup>);

$t$ : é o tempo de agitação (min) e

$C$ : é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg. g<sup>-1</sup>).

#### **2.3.2 Isotermas de adsorção**

Dados precisos de equilíbrio de adsorção são essenciais para a análise e o design de processos de separação por adsorção. Em termos gerais, dois aspectos do equilíbrio de adsorção merecem nossa atenção principal: determinação experimental de dados de equilíbrio e o desenvolvimento de expressões isotérmicas para a representação de dados de equilíbrio. As isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais, como, a constante de adsorção ( $k_{ads}$ ) e a quantidade máxima de adsorvato que o material pode reter na sua superfície ( $q_{max}$ ) (Tien, 2019).

As isotermas relacionam a quantidade do poluente adsorvida e sua concentração de equilíbrio a temperatura fixa. Em resumo, as isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura (Melo *et al.*, 2014; Maia *et al.*, 2019).

Existem diferentes modelos de adsorção, para as diferentes formas de interação. A adequação de um modelo teórico de adsorção aos dados experimentais obtidos permite uma melhor compreensão do mecanismo envolvido no processo como um todo. Existem

diversos modelos de adsorção: Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, Halsey, Dubinin Radusckevich, entre outros (Sousa Neto *et al.*, 2014).

Embora as isotermas de Langmuir e Freundlich tenham sido introduzidas pela primeira vez há cerca de 90 anos, ainda são os modelos mais utilizados para o ajuste de dados, e seus parâmetros fornecem informações sobre as propriedades da superfície do adsorvente e a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, o que ajuda a compreender os mecanismos de adsorção. A ampla utilização desses modelos, sem dúvida, reflete sua capacidade de ajustar muito bem uma extensa variedade de dados de adsorção (Kyzas; Deliyanni, 2015; Viotti *et al.*, 2019).

### 2.3.2.1 *Isoterma de Langmuir*

O modelo de Langmuir representa a quimissorção em um número definido de sítios ativos, com as mesmas energias de adsorção independentes e sem interação entre moléculas adsorvidas. A isoterma de Langmuir é obtida a partir da Equação 2.6:

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2.6)$$

em que:  $q_e$  é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente ( $\text{mg. g}^{-1}$ );  $q_{max}$ , é a quantidade máxima de adsorvato por unidade de massa de adsorvente necessária para a formação completa da monocamada da superfície ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $k$  é a constante de equilíbrio de Langmuir relacionada com a entalpia de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ ), e  $C_e$ , a concentração de equilíbrio ( $\text{mg. L}^{-1}$ ) (Sousa Neto *et al.*, 2014; Nascimento *et al.*, 2014).

### 2.3.2.2 *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich fornece uma expressão que abrange a heterogeneidade da superfície e a distribuição exponencial dos locais ativos e de suas energias. Essa isoterma não prevê saturação da superfície adsorvente; assim, a cobertura infinita da superfície é prevista (adsorção em multicamadas), indicando que ocorre fisissorção. A isoterma de Freundlich pode ser obtida a partir da Equação 2.7 (Kyzas; Deliyanni, 2015).

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.7)$$

em que,  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mg. g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio em solução ( $\text{mg. L}^{-1}$ ),  $n$  constante relacionada à heterogeneidade da superfície; e  $k_F$  constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg. g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$ ).

### 2.3.2.3 Isoterma de Sips

De acordo com Ho *et al.* (2001) a isoterma de Sips é uma combinação das isotermas de Langmuir de Freundlich, o modelo deriva do comportamento limitante da equação, em que, com baixas concentrações de adsorvato, o modelo se reduz efetivamente a uma isoterma de Freundlich e, portanto, não obedece à lei de Henry, e, em altas concentrações prevê uma capacidade de sorção monocamada característica da isoterma de Langmuir. O modelo é representado pela Equação 2.8:

$$q_e = \frac{q_{max}(k_s C_e)^{n_s}}{[1+(k_s C_e)^{n_s}]}$$
 (2.8)

em que:  $q_e$  é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente ( $\text{mg. g}^{-1}$ );  $q_{max}$ , é a quantidade máxima de corante por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg. g}^{-1}$ );  $K_s$  é a constante de equilíbrio de Sips relacionada a energia de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ ),  $n_s$  é a constante de Sips, e  $C_e$ , a concentração de equilíbrio ( $\text{mg/L}$ ).

### 2.3.3 Adsorção em coluna de leito fixo

Os dados experimentais obtidos durante a adsorção em batelada são insuficientes para fornecer informações precisas, de expansão, necessárias para o design de colunas de adsorção. As isotermas são incapazes de fornecer parâmetros exatos para um aumento de escala. Portanto, são necessários estudos de sistemas de adsorção em coluna, nos quais são determinadas as curvas de avanço da coluna, que são importantes para determinar a vida útil do leito de adsorvente fixo (Mondal *et al.*, 2016).

A adsorção de leito fixo é formada por uma coluna ou um filtro que contém o sólido adsorvente em estado estacionário, o qual irá remover a substância desejada diluída em um fluido. O projeto de um leito fixo para adsorção necessita da seleção de um adsorvente e informações sobre a sua capacidade no equilíbrio (Voltan *et al.*, 2016).

A adsorção em coluna é uma técnica de separação altamente seletiva que pode remover até traços de componentes de grandes volumes de soluções diluídas. A compreensão dos efeitos de transferência de massa e da dinâmica desses processos é de fundamental importância, principalmente, em aplicações em grande escala, quando é necessário manter níveis muito baixos de espécies poluidores em efluentes (Sousa Neto *et al.*, 2014).

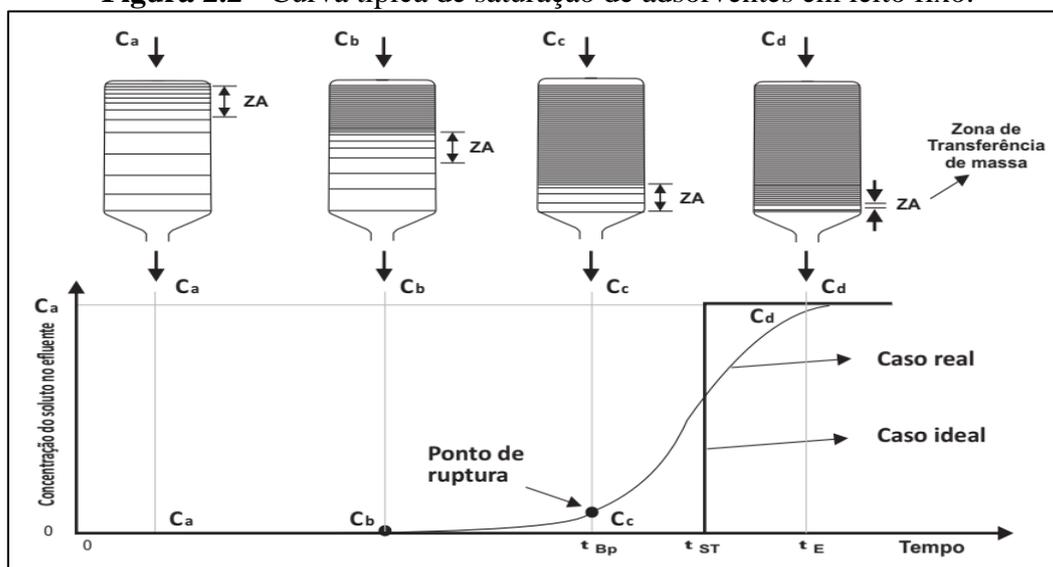
De acordo com Tien (2019), na adsorção em leito fixo, o fluxo a ser tratado é passado através de uma coluna com leito composto por material adsorvente. Para

adsorção de saturação, uma solução de alimentação contendo o soluto (o caso mais simples) é passada através de uma coluna através do leito preenchido por adsorvente para fins de remoção do soluto. Com a remoção do soluto por adsorção, a concentração de soluto na fase fluida diminui, enquanto o adsorvente fica saturado com o soluto. Esse processo continua até que o adsorvente se torne suficientemente saturado e a taxa de remoção de soluto diminua na medida em que a interrupção da operação se torna necessária.

Um dos elementos mais importantes associados ao projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo é pré-determinar quando a coluna alcançará o ponto de saturação para um dado conjunto de condições de um efluente (Weber; Liu, 1980).

O comportamento dinâmico e a eficiência de uma coluna leito fixo são descritos em termos da concentração do afluente ( $C_i$ ) e do efluente ( $C_F$ ) versus tempo ou volume de líquido tratado, ou seja, a curva de ruptura ou “curva de breakthrough” conforme mostrado na Figura 2.2. A análise da dinâmica de uma coluna de leito fixo é baseada no tempo de ruptura e na forma da curva de ruptura que por sua vez é dependente da geometria da coluna, das condições operacionais e dos dados de equilíbrio (Aksu; Gonen, 2004).

**Figura 2.2** - Curva típica de saturação de adsorventes em leito fixo.



Fonte: Raulino *et al.*, 2014

O ponto de ruptura,  $t_{BP}$ , é definido como o instante em que o soluto começa a ser detectado na saída da coluna ( $C_c \approx 5\% C_a$ ), e o tempo de saturação,  $t_E$ , ocorre quando a concentração na saída é a mesma da entrada ( $C_d = C_a$ ). Em uma situação considerada ideal, onde não existem resistências à transferência de massa, a resposta da coluna seria um degrau posicionado em um tempo estequiométrico  $t = t_{ST}$  (Aksu; Gonen, 2004).

O desempenho de uma coluna de leito fixo está bastante relacionado com o comprimento e com a forma da zona de transferência de massa – ZTM, que se desenvolve na coluna durante a adsorção. A ZTM pode ser considerada como uma região dentro da coluna em que a concentração do adsorvato varia de 90% a 5% do seu valor de alimentação, ou seja, ela se desenvolve entre a seção da coluna que está saturada e a seção que ainda contém adsorvente não saturado. Esta é a região onde a maior parte da transferência de massa ocorre (Raulino *et al.*, 2014).

Essa zona de saturação parcial move-se através da coluna na direção do fluxo com uma taxa predominantemente determinada pela carga de adsorvato, a capacidade adsorvente e a taxa de alimentação da coluna. Quando a ZTM atinge o final da coluna, a concentração de adsorvato no efluente começa a aumentar gradualmente. A coluna está operacional até que a ZTM chega ao final da coluna e o efluente é praticamente adsorvato livre (Sousa Neto *et al.*, 2014).

O comprimento e o comportamento da ZTM, o tempo para a aparência da ruptura e a forma da curva de ruptura são características muito importantes do processo para determinar a operação e a resposta dinâmica de uma coluna de biossorção (Naja; Volesky, 2006).

A curva de ruptura reflete a forma da ZTM, em que, quanto mais aberto o formato da curva, maior a resistência à transferência de massa e mais fechada à medida que a resistência à transferência de massa diminui. Quanto menor essa região, mais próximo da idealidade o sistema se encontra e maior o tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação (Aksu; Gonen, 2004).

## **2.4 Materiais adsorventes**

A busca cuidadosa por um material adsorvente de boa qualidade é geralmente o primeiro passo quando se deseja obter um eficiente processo de adsorção. As propriedades adsorptivas dependem da distribuição de tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida. Substâncias naturais, resíduos de processos ou até mesmo materiais sintetizados podem ser utilizados como adsorventes e estão disponíveis em diferentes formas (Ruthven, 1984).

Capacidade de adsorção é a quantidade máxima de soluto que um adsorvente retém em condições de equilíbrio. A capacidade de adsorção depende de muitos fatores, como origem, área superficial, propriedades da superfície e estrutura dos poros. Propriedades químicas como caráter ácido ou básico, ponto de carga zero e grupos

funcionais também são fatores influentes. Outros parâmetros importantes incluem o tamanho das moléculas de soluto e os tipos de interações entre as espécies, sejam físicas ou eletrostáticas (Akhtar *et al.*, 2015).

O tamanho e o volume dos poros do material adsorvente são de grande importância. Um bom adsorvente deve possuir microporos para ter uma elevada área superficial e macroporos para facilitar o transporte do adsorvato até o interior do adsorvente (Do, 1998). Na Tabela 2.1 é mostrada a classificação de materiais porosos de acordo com a dimensão dos poros segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).

**Tabela 2.1** – Classificação de materiais porosos de acordo com a dimensão dos poros.

<b>Classificação</b>	<b>Descrição</b>
Macroporosos	Diâmetro dos Poros > 0,05 $\mu\text{m}$
Mesoporosos	Diâmetro dos Poros entre 0,02 a 0,05 $\mu\text{m}$
Microporosos	Diâmetro dos Poros < 0,02 $\mu\text{m}$

**Fonte:** Adaptado de IUPAC, 1985.

Na década de 1940, o carvão ativado foi introduzido pela primeira vez como adsorvente em escala industrial, por ser um adsorvente versátil devido à sua alta capacidade em relação a vários poluentes e devido à alta área superficial e à estrutura porosa bem desenvolvida. O carvão ativado ainda é um adsorvente amplamente utilizados devido às suas habilidades de adsorção de poluentes orgânicos (Yousef *et al.*, 2011; Hokkanen *et al.*, 2016).

Bahamon; Vega (2017), avaliaram a adsorção em carvão ativado de cinco moléculas farmacêuticas (ibuprofeno, diclofenaco, naproxeno, paracetamol e amoxicilina) e verificaram que as capacidades de adsorção do adsorvente para as cinco drogas eram bastante diferentes e estavam associadas, essencialmente, às dimensões moleculares e afinidades de atômicas. Foi observado que o carvão ativado é altamente seletivo para produtos farmacêuticos, e a adsorção aumenta com a concentração em solução aquosa.

Haro *et al.* (2017), avaliaram a remoção do Atenolol em soluções aquosas por processo de adsorção usando carvão ativado granular como sólido adsorvente e alcançaram uma remoção de 88%, sendo o adsorvente em estudo uma boa opção para tratamento águas contaminadas com essa substancia.

Devido ao custo do carvão ativado, novos estudos têm buscado biossorventes alternativos, como resíduos agroindustriais, por serem abundantes, biodegradáveis, baratos e eficientes no processo adsorção. As utilizações de subprodutos agrícolas

demonstram que esses materiais podem ser utilizados para a adsorção de vários poluentes. Vários pesquisadores (Rehman *et al.*, 2012; Fiorentin *et al.*, 2015; Santhi *et al.*, 2016, Nascimento *et al.*, 2019), avaliaram a adsorção de poluentes utilizando resíduos agrícolas.

Kyzas *et al.* (2015), avaliaram o óxido de grafeno (GhO) como material adsorvente para a remoção de  $\beta$ -bloqueadores (Atenolol e propranolol) em soluções aquosas e concluíram que o GhO se mostra ser um adsorvente eficaz para a remoção de betabloqueadores de soluções.

Jauris *et al.* (2016), avaliaram a remoção do fármaco diclofenaco de sódio em diferentes espécies de grafeno. A adsorção de DCF-s em grafeno cristalino, grafeno com vacância, óxido reduzido de grafeno (rGO) e nanofitas funcionalizadas de grafeno foi simulada, proporcionando uma boa compreensão do processo de adsorção dessa molécula. Os resultados mostram que a remoção ocorre através de fisissorção em todos os casos, e que todas as formas de adsorvente avaliadas se mostram um material promissor para a remoção de DCF dos efluentes das águas residuais.

Zhou *et al.* (2010), estudaram o óxido de ferro-sílica com poliglicerol hiperbranqueado carboxílico como adsorvente, para remoção de cinco corantes Rhodamine 6G, rhodamine B, congo red, methyl blue, methyl violet, e do fármaco Cloridrato de Doxorrubicina, utilizado no tratamento de carcinomas. O adsorvente magnético obtido exibiu uma capacidade de adsorção muito alta para corantes catiônicos e medicamentos devido à forte atração eletrostática entre seus grupos de superfície negativos e adsorvidos. Além disso, o adsorvente pode ser regenerado em etanol sem redução abrupta de sua capacidade de adsorção.

#### **2.4.1 Carvão ativado**

O carvão ativado - CA é um material adsorvente altamente promissor caracterizado por uma grande área de superfície, elevada porosidade e propriedades de superfície ajustáveis na morfologia e grupos funcionais. O CA tem sido amplamente utilizado em diferentes aplicações, incluindo tratamento de água e efluentes (Mariana *et al.*, 2021; Yu *et al.*, 2021).

A seleção do material precursor para a preparação de carvão ativado depende de vários fatores, incluindo disponibilidade e custo de produção. Na literatura muitos estudos relatam as melhores características estruturais e texturais, com o uso de materiais contendo uma grande quantidade de carbono fixo e o mínimo de cinza. O CA é obtido pela conversão termoquímica de materiais orgânicos em altas temperaturas e na ausência

de oxigênio. A matéria-prima, a técnica de fabricação e as condições operacionais desempenham um papel significativo na eficiência de adsorção do carvão ativado (Ali *et al.*, 2012; Gholamiyan *et al.*, 2020).

Atualmente, a demanda global por carvão ativado está aumentando em vários mercados, incluindo o condicionamento da distribuição de água potável, o tratamento de efluentes e outras tecnologias ambientais impulsionadas por novas legislações (Mariana, *et al.*, 2021).

Os CAs tornaram-se hoje os materiais mais adequados para processos de purificação de água, descoloração e purificação de biogás, devido ao seu custo relativamente baixo, alta porosidade e alta área superficial. Eles são mais frequentemente obtidos a partir de substratos ricos em carbono, ou seja, materiais lignocelulósicos, subprodutos agrícolas e resíduos fósseis ou biogênicos (Tiegam *et al.*, 2021).

Recentemente, cada vez mais pesquisas estão sendo realizadas sobre a produção de carvão ativado a partir de subprodutos agrícolas, devido à sua ampla disponibilidade, abundância e principalmente ao seu baixo custo de mercado. Além disso, a conversão de subprodutos agrícolas em carvão ativado poderia teoricamente contribuir na preservação do meio ambiente, reduzindo as emissões geradas por aterros e/ou incineração de materiais orgânicos (Jhatial *et al.*, 2018).

Na indústria de bebidas, o CA é aplicado na purificação de solventes, enquanto na indústria farmacêutica é usado principalmente como um adsorvente para remover poluentes durante os processos de fabricação de medicamentos (Kayiwa *et al.*, 2021).

O processo de desenvolvimento de uma estrutura de poros no carbono é conhecido como ativação, que é dividido em métodos físicos e químicos. Os métodos de ativação física são mais amplamente usados na indústria, eles podem fabricar CA com um custo baixo devido ao menor preço do agente de ativação (por exemplo, vapor, CO<sub>2</sub> ou ar) e a falta de requisitos para tratamento subsequente e instalações especiais (Yi *et al.*, 2021; Yu, *et al.*, 2021).

No entanto, a extensão limitada do desenvolvimento de poros e o rendimento de ativação comparativamente baixo são desvantagens de tais métodos. Os métodos de ativação química envolvem o uso de substâncias como ZnCl<sub>2</sub>, fosfato e compostos de metais alcalinos como agentes ativadores para fabricar CA, proporcionando estruturas de poros mais desenvolvidas e rendimentos mais elevados. No entanto, esses métodos de ativação química inevitavelmente requerem um processo de lavagem com ácido pós-

tratamento para remover os resíduos do agente de ativação química e, portanto, são caros (Tiegam *et al.*, 2021; Yi *et al.*, 2021).

## 2.5 Modelagem matemática do processo de adsorção em coluna

A modelagem matemática e a simulação computacional são ferramentas que auxiliam vários estudos dos mais variados processos. Quando utilizadas de forma adequada, essas ferramentas auxiliam na identificação dos mecanismos envolvidos, na análise e interpretação de dados experimentais, na predição de respostas a mudanças de condições de operação e na otimização dos processos em função de suas variáveis (Volesky, 2001).

Os processos de adsorção em leito fixo requerem o desenvolvimento de modelos matemáticos capazes de simular com sucesso o comportamento da coluna. O principal objetivo das atividades de modelagem é a previsão da dinâmica de sorção com base em parâmetros obtidos de estudos experimentais e/ou teoricamente sobre cada etapa do processo. Esse procedimento aumenta a eficiência do processo de projeto e possibilita o aumento de escala, pois as operações em escala piloto e de bancada podem ser evitadas por serem mais demoradas (Gutsche; Bunke, 2008).

Os dados coletados em escala de laboratório ou testes em planta piloto servem como base para o design de colunas em grande escala de leitos-fixos adsorvedores. Existem duas aproximações diferentes para esse propósito. Na primeira, escolhe-se um modelo teórico apropriado para o cálculo das curvas de ruptura, sendo requeridos parâmetros como coeficientes de transferência de massa e difusividade. Para isso, é necessário fazer uso de equações de balanço de massa do processo que está sendo estudado. A segunda aproximação é quase totalmente empírica, em que experimentos em colunas de diferentes comprimentos (colunas em escala piloto) são realizados, fixando-se parâmetros como carga hidráulica, tamanho de partícula e concentração inicial (Raulino *et al.*, 2014).

As equações diferenciais de balanço de massa para um elemento de volume na coluna de adsorção na fase fluida e na partícula de adsorvente, que representa a taxa de adsorção, fornecem o ponto de partida para o desenvolvimento de um modelo matemático para descrever o comportamento dinâmico de um sistema de adsorção em leito fixo. Dependendo da complexidade dos modelos, estes podem ter solução analítica ou numérica. (Ruthven, 1984).

## 2.5.1 Modelos com solução analítica (Modelos matemáticos aplicados à curva de ruptura)

### 2.5.1.1 Modelo de Thomas

De acordo com Aksu; Gonen (2004), o design bem sucedido de um processo de adsorção em coluna requer a previsão do perfil de concentração-tempo ou curva de ruptura para o efluente. A capacidade máxima de adsorção de um adsorvente também é necessária no projeto. Tradicionalmente, o modelo Thomas é usado para cumprir o objetivo. O modelo tem o seguinte formato, expresso pela Equação 2.9:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\left(\frac{k_{Th}}{Q}\right) * (qtm - C_0Qt)\right]} \quad (2.9)$$

em que  $K_{Th}$  é a constante da taxa de Thomas ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ ),  $q_0$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $m$  é a massa de adsorvente (g),  $Q$  é a vazão de alimentação ( $\text{mL} \cdot \text{m}^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração inicial, e  $t$  é o tempo.

### 2.5.1.2 Modelo de Yoon e Nelson

Este modelo baseia-se no pressuposto de que a taxa de diminuição da probabilidade de adsorção para cada molécula de adsorvido é proporcional à probabilidade de adsorção de adsorvido e à probabilidade de ruptura do adsorvente no adsorvente. O modelo de Yoon e Nelson não é apenas menos complicado que outros modelos, mas também não requer dados detalhados sobre as características do adsorvato, o tipo de adsorvente e as propriedades físicas do leito de adsorção. A equação de Yoon e Nelson em relação a um sistema de componente único é expressa pela Equação 2.10:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[(k_{YN} * \tau) - (k_{YN} * t)]} \quad (2.10)$$

onde  $k_{YN}$  é a constante da taxa ( $\text{min}^{-1}$ ),  $\tau$  é o tempo necessário para 50% de avanço do adsorvato (min) e  $t$  é o tempo de avanço (min). O cálculo das curvas de avanço teórico para um sistema de componente único requer a determinação dos parâmetros  $k_{YN}$  e  $\tau$  do adsorvato de interesse. Esses valores podem ser determinados a partir dos dados experimentais disponíveis (Aksu; Gonen, 2004).

### 2.5.1.3 Modelo Bed Depth Service Time (BDST) de Adam-Bohard

De acordo com Souza Neto *et al.* (2014), o BDST é um modelo empregado para prever a relação entre profundidade do leito (H) e tempo de serviço. Esse modelo é

utilizado apenas para descrever a parte inicial da curva de ruptura até o ponto de interrupção na faixa de 10–50% dos pontos de saturação. Esse modelo foi desenvolvido para fazer uma estimativa dos parâmetros, capacidade de adsorção máxima  $N_0$  (mg. L<sup>-1</sup>) e constante cinética  $k$ . O modelo BDST foi, originalmente, desenvolvido por Bohart e Adams e pode ser expresso pela Equação 2.11:

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp \left[ (k_{BA} C_0 t) - \left( \frac{k_{BA} N_0 H}{v} \right) \right] \quad (2.11)$$

onde,  $C_b$  é a concentração do adsorvato no volume de ruptura (na saída da coluna) (mg. L<sup>-1</sup>),  $C_0$  é a concentração inicial da solução (mg. L<sup>-1</sup>),  $N_0$  é a capacidade máxima de adsorção por volume da coluna (mg. L<sup>-1</sup>),  $H$  é a altura da coluna (cm),  $t$  é o tempo (min),  $v$  é a taxa de velocidade linear do efluente atravessando a coluna (cm.min<sup>-1</sup>) e  $k_{BA}$  é a constante de adsorção (L.mg<sup>-1</sup>. min<sup>-1</sup>).

#### 2.5.1.4 Modelo de Yan

O modelo proposto por Yan et al. (2001), e é baseado em um modelo dose-resposta, muito utilizado em farmacologia. A equação incorpora os parâmetros empíricos  $\alpha$  e  $\beta$ . Para reduzir a dependência de parâmetros empíricos, Yan et al. (2001) propuseram a Equação 2.12, substituindo  $\frac{1}{\alpha}$  por  $\frac{C_0 Q}{q_Y m}$ , que são variáveis derivadas do modelo de Thomas. O uso do modelo minimiza o erro resultante do modelo Thomas, especialmente em casos de operação muito curtos ou muito longos

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left( \frac{C_0 Q t}{q_Y m} \right)^{\frac{k_Y C_0}{Q}}} \quad (2.12)$$

em que,  $k_Y$  (L. mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) é a constante cinética do modelo Yan,  $Q$  é a vazão (ml.min<sup>-1</sup>),  $C_0$  é a concentração inicial (mg. L<sup>-1</sup>) e  $t$  é o tempo (min).

## 2.6 Estado da arte

Após a pesquisa e leitura de artigos relacionados ao tema proposto nesse documento, foi observado que vários estudos são desenvolvidos, na busca por adsorventes eficientes e de baixo custo para remoção de contaminantes emergentes em geral, presentes em solução aquosa aquosas.

- Mokhati *et al.* (2021), produziram um carvão ativado poroso a partir de nozes de argan com a finalidade de aplica-lo na remoção de DCF e paroxetina – PARX. O desempenho do carvão ativado de argan foi comparado ao de um carvão ativado

comercial, por meio de estudos cinéticos e de equilíbrio. O carvão ativado comercial apresentou uma maior capacidade de captação de DCF (214 mg. g<sup>-1</sup>) e PARX (260 mg. g<sup>-1</sup>) do que o carvão de nozes de argan (149 mg. g<sup>-1</sup> para DCF e 168 mg. g<sup>-1</sup> para PARX), apesar de área de superficial inferior. As isotermas de adsorção DCF e PARX foram mais bem ajustadas ao modelo Sips em ambos os adsorventes indicando uma distribuição heterogênea dos sítios ativos.

- O estudo conduzido por Yehia *et al.* (2019), aborda a adsorção de DCF em carvão ativado granulado e nanopartículas de sílica mesoporosa. O rastreamento do DCF foi feito por meio de eletrodos seletivos de íons (ISE) potenciométricos, em linha, ao longo de todos os experimentos. O eletrodo construído permite o rastreamento de resíduos de DCF em tempo real. Um projeto de composto central foi aplicado, inspecionando o pH, a concentração inicial, a concentração de carga do adsorvente e os efeitos do tipo de adsorvente no processo de adsorção. Os resultados mostraram que o efeito do pH foi mais significativo; pH 5 forneceu os melhores resultados. A cinética de adsorção desses adsorventes foi investigada e os resultados indicaram que o processo de adsorção seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A eficiência de remoção foi de cerca de 89% após a aplicação do conjunto ótimo de condições experimentais em um tempo inferior a 60 min. O monitoramento em linha é considerado um protocolo verde, que deve ser realizado também na escala da indústria farmacêutica devido à alta seletividade, ausência de geração de resíduos nocivos e uso mínimo de solventes.
- Na pesquisa realizada por Daouda *et al.* (2021), foi determinado os limites de adsorção de substâncias farmacêuticas por carvão ativado da casca do coco. Após a caracterização do carvão ativado, foram realizados testes de adsorção com DCF e amoxicilina – AMX, variando o tempo de contato e a relação adsorvato-adsorvente. O CA se mostrou um excelente adsorvente para a remoção das substâncias elencadas no estudo. Os dados experimentais de adsorção seguiram a isoterma de Langmuir e o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Eliminação maior que 98% foi observada em um tempo de contato de 90 min para ambos os fármacos.
- Naga *et al.* (2019), avaliaram a remoção de DCF por carvão ativado oriundo do bagaço da cana-de-açúcar. Os autores afirmam que o CA exibiu rápida taxa de adsorção e alta capacidade de ligação às moléculas de DFC. Os aspectos de equilíbrio e cinética da adsorção de DFC em CA foram explorados e implicaram

na aptidão dos modelos cinéticos de Langmuir e de pseudo-segunda ordem para interpretar a adsorção de DFC no CA. Além disso, a influência do pH na carga superficial do adsorvente e na capacidade de adsorção de DCF foi investigada para revelar o presumível mecanismo subjacente ao processo de adsorção atual. Todos os resultados demonstraram que o CA produzido se mostrou um adsorvente eficaz para a remoção fármacos presentes em efluentes contaminados.

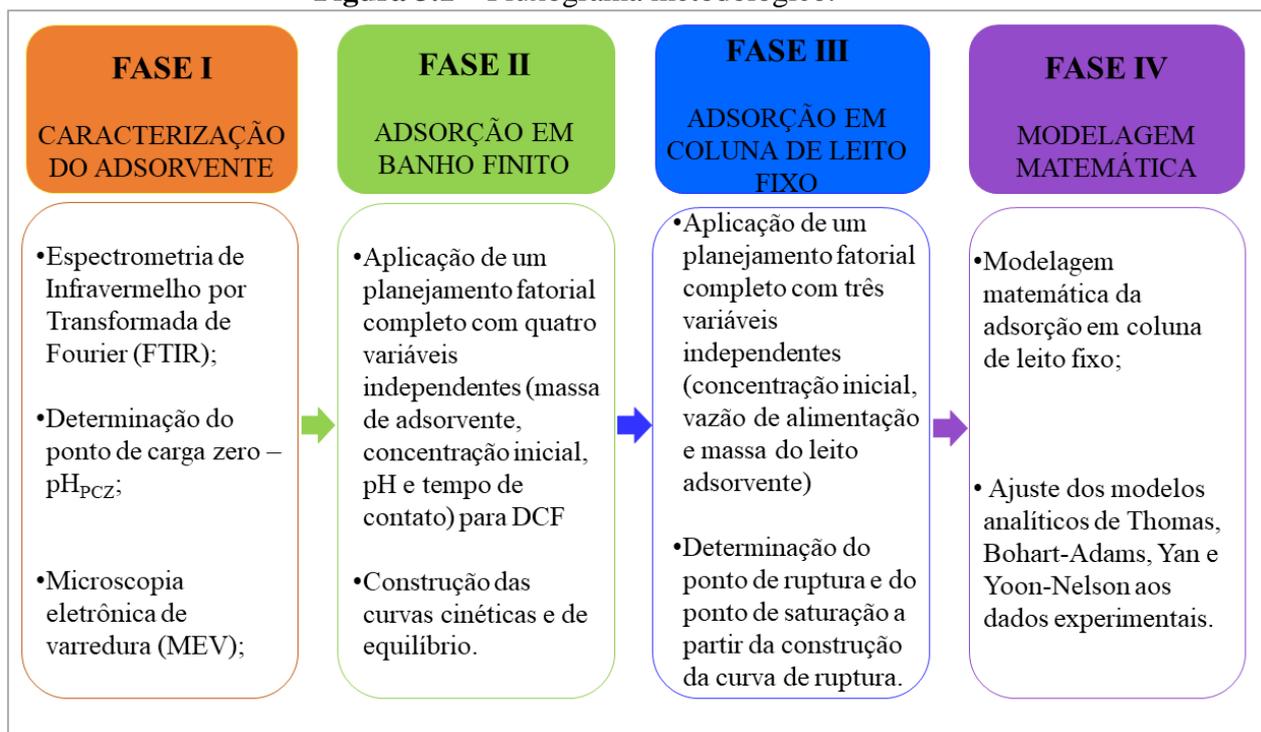
- Américo-Pinheiro *et al.* (2022) avaliaram a eficácia de um compósito de baixo custo, preparado a partir de cinza de cana-de-açúcar fundida com polietileno tereftalato e funcionalizado com ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) em sistema dinâmico através de coluna de leito fixo para remoção de DCF e naproxeno. O tempo de saturação e a capacidade de adsorção foram avaliados por centrifugação e extração após um intervalo regular de 2 h de operação da coluna de adsorção. As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e os dados foram modelados para quantificação. Para remoção de DCF, foi encontrada uma capacidade de adsorção de  $324,34 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  e tempo de saturação de 22 h, enquanto que para o naproxeno a capacidade de adsorção foi de  $956,49 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , com tempo de saturação de 8 h. Os autores afirmam que o adsorvente se mostrou bastante eficiente na remoção dos poluentes farmacêuticos, com maior período de operação para remoção do DCF, assegurando que a coluna de leito fixo é altamente eficiente para remover contaminantes farmacêuticos perigosos.
- Khan *et al.* (2023), avaliaram a remoção de oxitetraciclina em carvão ativado produzido de folhas secas de paisagem. O estudo foi realizado em banho finito e fluxo contínuo. O estudo da coluna de leito contínuo revelou que o ponto de ruptura, o tempo de saturação e a capacidade máxima de adsorção são superiores em menor concentração inicial, menor vazão de alimentação e maior a altura de leito adsorvente. O modelo de Thomas apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. Os autores afirmam que o adsorvente produzido tem um bom potencial para ser aplicado em operação de larga escala para tratamento de águas residuais contendo fármacos.

### 3 METODOLOGIA

A pesquisa será desenvolvida no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais - LAPECA do Centro de Ciências e Tecnologia - CCT da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB.

O estudo foi realizado em quatro fases como pode ser observado no fluxograma apresentado na figura 3.1.

**Figura 3.1** – Fluxograma metodológico.



**Fonte:** Elaborado pela autora, 2024.

#### 3.1 Adsorvente

O adsorvente utilizado nessa pesquisa é o carvão ativado ecológico - CA produzido e comercializado pela empresa TOBASA. O CA é produzido a partir do endocarpo do coco de babaçu, que é considerado uma matéria-prima nobre por ser naturalmente de elevada dureza, característica que possibilita tecnicamente a obtenção de elevados índices de ativação. A ativação é realizada através do processo de carboativação física com alta temperatura em processo contínuo e controlado, proporcionando elevada área superficial de adsorção, distribuição uniforme de poros e elevada dureza. Dessa forma, esse carvão ativado ecológico é constituído essencialmente de microporos e mesoporos, mantendo – após o processo de ativação – uma elevada dureza e um excelente índice de resistência à abrasão

Esse produto é comercializado em lascas de aproximadamente 1 cm, e para esse estudo, o material foi triturado em almofariz e separado em peneiras com a finalidade de obter uma granulometria uniforme.

- Para os ensaios em banho finito utilizou-se o material com granulometria <math><0149\text{mm}</math> (separado em peneiras de MESH 100 - 200) nomeado de CAG1.
- Para os ensaios em coluna de leito fixo utilizou-se o material com granulometria entre 0,3 – 0,6 mm (separados em peneiras de MESH 28 - 48) nomeado de CAG2.

Com a finalidade de comparar os resultados obtidos com o CAG1, também foi utilizado um carvão ativado pulverizado – CAP. Fornecido pela Companhia de Abastecimento de Água e esgoto da Paraíba – CAGEPA, esse material é aplicado para tratamento de água de abastecimento e possui eficácia comprovada para remoção de micropoluentes.

Com a finalidade de comparar a eficiência do CAG1, os ensaios em banho finitos também foram realizados com o CAP, entretanto, os ensaios em coluna de leito fixo foram realizados apenas com o CAG2.

### **3.2 Caracterização do Carvão Ativado**

A caracterização do adsorvente foi por meio da Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para identificar os grupos funcionais presentes no material, determinação do ponto de carga zero –  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , microscopia eletrônica de varredura (MEV) e densidade aparente.

Com exceção da densidade aparente e da determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , as demais análises de caracterização foram realizadas em parceria com a Universidade Federal de Campina Grande – UFCG e Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

#### **3.2.1 Ponto de carga zero - $\text{pH}_{\text{PCZ}}$**

O ponto de carga zero, do carvão ativado, foi determinado através da metodologia semelhante a utilizada por Boas *et al.* (2012).

Foi adicionado 50 mL da solução de cloreto de potássio – KCl 0,1 mol.  $\text{L}^{-1}$ , em uma série de erlenmeyers, posteriormente, o pH da solução de KCl foi ajustado em pHmetro da marca Tecnal modelo TEC-3MP, variando de 2 a 10, utilizando HCl e hidróxido de sódio – NaOH, com concentração de 0,1 mol.  $\text{L}^{-1}$ . Após esse procedimento foi adicionado, a cada erlenmeyer, 0,10 g do carvão ativado. Os erlenmeyers foram

agitados por 24 horas a uma rotação de 130 rpm, em mesa agitadora da marca Nova Técnica. Em seguida, a solução foi filtrada e o pH final foi aferido. A diferença entre o pH inicial e final foi calculada ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{Inicial}} - \text{pH}_{\text{Final}}$ ) e plotado um gráfico de  $\Delta\text{pH}$  em função de  $\text{pH}_{\text{Inicial}}$ . O valor em que o  $\Delta\text{pH}$  for zero é chamado de pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ).

### 3.2.2 *Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier – FTIR*

Para determinar os grupos funcionais presentes no material, será utilizada à técnica de espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier. Estas análises serão realizadas no espectrofotômetro. Os espectros foram obtidos na região de absorção entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.3 *Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV*

A morfologia do material e a análise quantitativa da composição química das amostras, foram analisadas a partir do equipamento MEV, PRO X Phenon, com aumento de até 45000 x, profundidade de foco de 1 mm, resolução de 30 nm, e tensão de 15 kV, baixo vácuo e pressão variada (1 à 270Pa). As ampliações das imagens foram de 20 e 2000 vezes.

### 3.2.4 *Densidade aparente*

A densidade aparente ( $\rho_A$ ) foi determinada com base na norma ASTM D2854-09 (Casto et al., 2023). Foi utilizada uma proveta graduada de 100 mL e determinada sua massa. A amostra de carvão foi colocada na proveta até o volume de 50 mL e, em seguida, medida a massa da proveta com o carvão. A diferença entre a massa da proveta e a massa da proveta mais o carvão, determina a massa de carvão que ocupa 50 mL. Dessa forma, a densidade aparente pode determinada pela equação 3.1:

$$\rho_A = \frac{m}{V} \quad \text{Equação (3.1)}$$

em que  $\rho_A$  é a densidade aparente ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $m$  é a massa do carvão (g) e  $V$  é o volume (mL ou  $\text{cm}^{-3}$ ).

### 3.3 Adsorvato - Diclofenaco de Sódio

O fármaco utilizado foi o anti-inflamatório diclofenaco de sódio, devido ampla utilização por parte da população e ao baixo percentual de remoção em tratamentos convencionais.

O DCF utilizado nesse estudo foi adquirido junto à Sigma/Aldrich, o mesmo é pureza analítica. A quantificação do fármaco em solução aquosa foi determinada por espectrofotometria em um espectrofotômetro UV/Visível da marca Global Analyzer. Para esse procedimento, foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho ótico de 10 mm. Inicialmente, foi determinado o comprimento de onda de máxima absorção -  $\lambda_{\text{máx}}$  através do procedimento de varredura no espectrofotômetro, na faixa de 200 a 700 nm (Sun *et al.*, 2017; Garcia *et al.*, 2019). O  $\lambda_{\text{máx}}$  é o comprimento de onda no qual o composto a ser quantificado absorveu o máximo de radiação ( $\lambda_{\text{máx}}=273\text{nm}$ ), valor coerente aos relatados na literatura.

Para quantificar a concentração de DCF remanescente ao fim dos ensaios foi construída a curva de calibração através da relação da absorbância no espectro UV e a concentração do fármaco. A curva de calibração foi construída a partir de soluções-padrão que foram preparadas com concentrações conhecidas, em um intervalo de 0 a 50 mg. L<sup>-1</sup>, observando a faixa de linearidade da Lei de Lambert-Beer.

### 3.4 Adsorção em banho finito

Com a finalidade de otimizar o processo de adsorção em coluna de leito fixo, um estudo preliminar foi realizado. Esse estudo inicial foi efetivado com a aplicação de dois planejamentos fatoriais completos, em ensaios de banho finito com o CAG1 e o CAP, para a avaliação dos fatores de maior influência no processo de adsorção nas condições operacionais desta pesquisa.

Os planejamentos de 2<sup>4</sup>, com três repetições no ponto central, totalizam em 19 experimentos cada, em que, foram analisadas a influência de 4 variáveis independentes, massa de adsorvente, concentração inicial do adsorvato, pH da solução e tempo de contato. Os valores para as variáveis independentes foram estabelecidos com base em resultados já divulgados na literatura e possíveis lacunas.

Com a finalidade de comparar a eficiência do CAG e do CAP foram aplicados dois planejamentos com quatro variáveis cada, diferindo apenas na granulometria do carvão ativado e no tempo de contato. Nas Tabelas 3.1 e 3.2, podem ser observados os valores

reais e codificados das variáveis independentes aplicadas nos planejamentos experimentais da adsorção de diclofenaco de sódio em carvão ativado. Os valores das variáveis independentes, para o diclofenaco, estão baseados nos estudos desenvolvidos por Luna *et al.* 2016; Larous *et al.* 2016; Jodeh *et al.* 2016; Liang *et al.* 2018; Maia. *et al.* 2019.

**Tabela 3.1** - Valores reais e codificados para as variáveis independentes aplicadas no planejamento experimental  $2^4$  para remoção de diclofenaco de sódio em CAG1.

FATORES	NÍVEL		
	-1	0	+1
MASSA DE ADSORVENTE (g)	0,1	0,2	0,3
CONCENTRAÇÃO DO FÁRMACO (mg. L <sup>-1</sup> )	30	40	50
pH	5	7	9
TEMPO DE CONTATO (min)	30	60	90

**Fonte:** Elaborado pela autora, 2024.

**Tabela 3.2** – Valores reais e codificados das variáveis independentes aplicadas no planejamento experimental  $2^4$  para remoção de diclofenaco de sódio em CAP.

FATORES	NÍVEL		
	-1	0	+1
MASSA DE ADSORVENTE (g)	0,1	0,2	0,3
CONCENTRAÇÃO DO FÁRMACO (mg. L <sup>-1</sup> )	30	40	50
pH	5	7	9
TEMPO DE CONTATO (min)	5	10	15

**Fonte:** Elaborado pela autora, 2024.

A eficiência de adsorção do fármaco no carvão ativado foi medida por meio da quantidade adsorvida ( $Q_t$ ) e do percentual de remoção (REM), sendo estas, as variáveis de resposta dos experimentos.

Os resultados obtidos no planejamento experimental foram submetidos a análises de variância (ANOVA), gráficos de Pareto e gráficos de contorno com a finalidade de avaliar os fatores que afetaram significativamente a remoção dos poluentes presentes em solução, pelo carvão ativado.

### 3.5 Cinética de Adsorção

Com o objetivo de obter as curvas cinéticas, os ensaios foram realizados com a condição que obteve melhor resposta, para  $Q_t$ , no planejamento experimental realizado com o CAG1. A condição experimental foi 0,10 g do adsorvente, 50 mL da solução e concentração de 50 mg. L<sup>-1</sup>. Não houve modificação do pH, visto que, a partir dos resultados obtidos com o planejamento experimental, essa variável não apresentou relevância do ponto de vista estatístico.

O procedimento experimental foi iniciado com a introdução de 50 mL da solução do contaminante em uma série de Erlenmeyers e colocados sob agitação durante 1 hora. A cada 5 minutos, um erlenmeyer foi retirado da agitação e o material sobrenadante foi centrifugado, a uma rotação de 3500 rpm, para a sedimentação dos sólidos em suspensão. Após essa etapa, as amostras líquidas foram passadas em filtros de papel qualitativo para remoção do material particulado. A concentração remanescente de cada amostra foi determinada por meio da leitura de absorbância em espectrofotômetro, utilizando cubetas de quartzo.

A quantidade de material adsorvido e o percentual de remoção foram calculados utilizando as Equações 3.2 e 3.3:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{M} \quad \text{Equação (3.2)}$$

$$REM = \frac{(C_0 - C_t)}{C_i} \times 100 \quad \text{Equação (3.3)}$$

em que:

$Q_t$  – quantidade adsorvida ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

REM – remoção em percentual.

$C_0$  – Concentração inicial do fármaco ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$C_f$  – Concentração final de fármaco ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$M$  – Massa do adsorvente (g), e

$V$  – Volume da solução do fármaco (L).

### 3.6 Isotermas de adsorção

Para o estudo do equilíbrio, foi utilizada a condição que obteve melhor resposta no planejamento experimental realizado com o CAG1.

Os ensaios experimentais foram realizados em Erlenmeyers contendo 0,10 g do CA em contato com 50 mL da solução do fármaco (DCF), com concentrações variando de 0 a 90  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  com intervalos de 15  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Os frascos erlenmeyers foram colocados em agitação, com rotação de 150 rpm por 120 minutos. Ao final dos ensaios experimentais, o material sobrenadante foi centrifugado para a sedimentação dos sólidos em suspensão e filtrado em papel qualitativo. Em seguida, a concentração de equilíbrio foi determinada a partir da leitura de absorbância. A quantidade do fármaco no equilíbrio foi calculada pela Equação 3.4:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{M} \quad \text{Equação (3.4)}$$

em que:

$q_e$  - quantidade de fármaco removida por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg. g}^{-1}$ ).

$C_i$  - concentração inicial do fármaco ( $\text{mg. L}^{-1}$ ).

$C_e$  - concentração do fármaco no equilíbrio ( $\text{mg. L}^{-1}$ ).

V - Volume da solução (L), e

M - Massa do adsorvente (g).

### 3.7 Adsorção em fluxo contínuo

Com objetivo de se verificar o comportamento do processo de adsorção de DCF, em sistemas de fluxo contínuo, foram realizados experimentos em colunas de leito fixo aplicando o Carvão ativado granular. O CAG2 utilizado na coluna de leito fixo tem granulometria entre 0,3 – 0,6 mm (Figura 3.2).

**Figura 3.2** – Carvão ativado granular

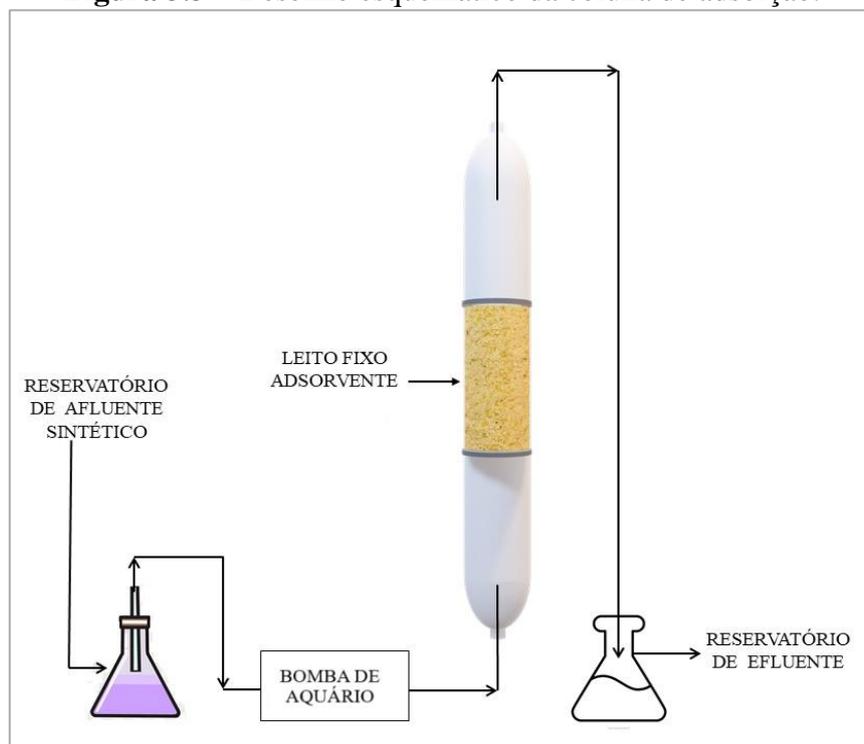


**Fonte:** Elaborado pela autora, 2024.

Os experimentos em leito fixo foram realizados utilizando uma coluna de plástico, confeccionadas a partir de tubos de Falcon com capacidade 50ml e diâmetro interno de 2,7 cm e comprimento total de 11 cm. A mesma foi preenchida com uma massa conhecida de CAG2, variando de acordo com a condição experimental determinada pelo planejamento fatorial. A alimentação da coluna se deu por fluxo ascendente. O bombeamento da solução foi realizado através de uma bomba de aquário (modelo Mini

C, marca Sarlobetter), tendo a vazão foi controlado por um registro de gaveta. O desenho esquemático do sistema de coluna de leito fixo é ilustrado na Figura 3.3.

**Figura 3.3** – Desenho esquemático da coluna de adsorção.



**Fonte:** Elaborado pela autora, 2024.

A metodologia de planejamento experimental do tipo fatorial  $2^3$  completo, com três repetições no ponto central, foi aplicada com o objetivo de avaliar o efeito das variáveis concentração inicial, vazão de alimentação e massa do leito adsorvente, além disso, os efeitos das interações entre cada uma delas, totalizando 11 experimentos. Os valores das variáveis foram definidos com base nos resultados obtidos nos ensaios de adsorção em batelada.

**Tabela 3.3** – Valores reais das variáveis aplicadas no planejamento experimental  $2^3$  para remoção de DCF em coluna de leito fixo.

FATORES	NÍVEL		
	-1	0	+1
MASSA DE ADSORVENTE (g)	2	4	6
CONCENTRAÇÃO DO DCF ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	10	30	50
VAZÃO ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ )	5	7,5	10

**Fonte:** Elaborado pela autora, 2024.

A alimentação se deu por fluxo ascendente, antes de iniciar o bombeamento da solução de DCF, água destilada foi bombeada por cerca de 30 minutos para ajuste de vazão e retirar possíveis bolhas de ar. A determinação dos pontos de ruptura se deu no

ponto onde a concentração no efluente da coluna apresentou 5% da concentração inicial. O ponto de saturação da coluna foi considerado aquele no qual a concentração de contaminante no efluente foi igual a 95% de concentração inicial.

Para obtenção das curvas de ruptura ( $C/C_0$  por tempo), amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados até a saturação do leito. A concentração final do fármaco nas amostras foi determinada por espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda 273nm.

As curvas de ruptura foram obtidas para diferentes condições experimentais. Em seguida foram aplicados os modelos analíticos de Thomas, Bohart-Adams, Yoon-Nelson e Yan para modelagem das curvas de ruptura.

### 3.7.1 Caracterização do leito

Os parâmetros e métodos utilizados para a caracterização física do leito de partículas são apresentados na Tabela 3.3.

**Tabela 3.4 – Caracterização do leito fixo**

	Parâmetro	Método
H	Altura do leito (cm)	medição
m	Massa de adsorvente (g)	pesagem
$V_L$	Volume do leito ( $\text{cm}^3$ )	$V_L = \frac{\pi D_L^2 H}{4}$
$D_L$ – diâmetro do leito = 2,7 cm		

**Fonte:** Elaborado pela autora, 2024.

#### 3.7.1.1 Porosidade do Leito ( $\mathcal{E}$ )

A porosidade do leito refere-se ao volume de espaços vazios dentro da coluna de leito fixo. Para o cálculo da porosidade média do leito, utiliza-se a Equação 13, e logo após, a Equação 14, descrita por Cossich (2004).

O volume de vazios ( $V_V$ ) é calculado por meio da equação:

$$V_V = \frac{m_{\text{água}}}{\rho} \quad (3.5)$$

Em que:  $V_V$  é o volume de vazios do leito (mL),  $m_{\text{água}}$  a massa de água destilada colocada na área relativa ao adsorvente utilizado no leito (g), e  $\rho$  a densidade da água (0,9975 g ml<sup>-1</sup>) a uma temperatura de 23°C. Assim, a porosidade do leito é calculada pela Equação 14, na qual  $V_L$  refere-se ao volume do leito ( $\text{cm}^3$ ).

$$\mathcal{E} = \frac{V_V}{V_L} \quad (3.6)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

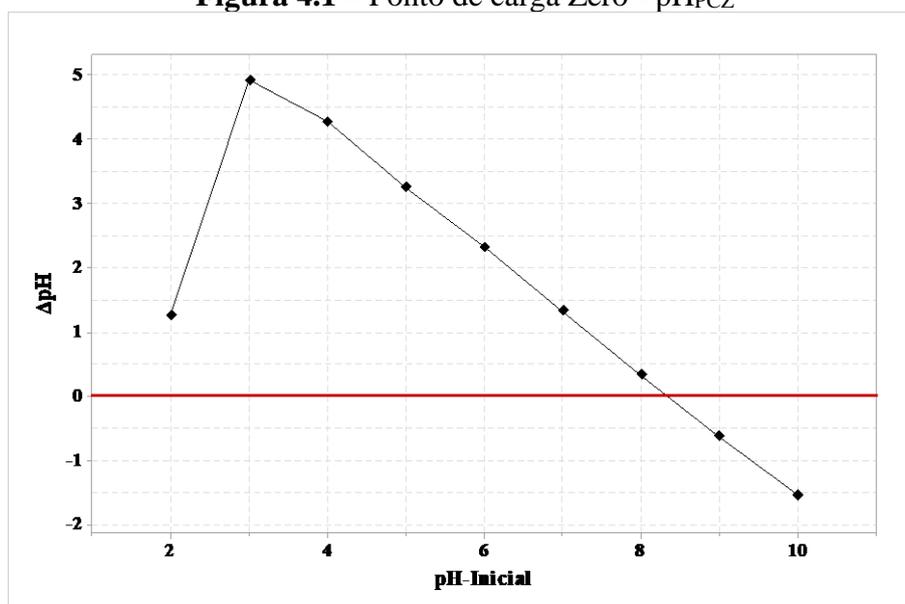
Neste capítulo são apresentadas as caracterizações do carvão ativado e da coluna de leito fixo. Os efeitos das variáveis na adsorção em banho finito são discutidos na sequência, assim como a cinética e as isotermas de equilíbrio. Os resultados obtidos nos ensaios em coluna de leito fixo são abordados em termos das análises estatísticas dos planejamentos experimentais realizados. Por fim, são debatidos os ajustes matemáticos dos modelos analíticos das curvas de ruptura.

### 4.1 Caracterização do material adsorvente

#### 4.1.1 Ponto de carga zero - $pH_{PCZ}$

O  $pH_{PCZ}$ , é um parâmetro que indica o valor do pH no qual a superfície de partículas sólidas tem carga zero. Essa informação é muito importante quando se estuda fenômenos de superfície, como a adsorção (Guiza, 2017). Esse parâmetro fornece noções úteis sobre o comportamento das cargas na superfície do adsorvente em função do pH do meio aquoso, sendo o  $pH_{PCZ}$  o ponto em que, cargas positivas e negativas se anulam. Na Figura 4.1 é mostrado o gráfico do  $pH_{Final}$  em função do  $pH_{Inicial}$ , para o carvão ativado utilizado nessa pesquisa, em que o  $pH_{PCZ}$  é o valor no qual a curva intercepta o eixo das abscissas.

Figura 4.1 – Ponto de carga Zero -  $pH_{PCZ}$



Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

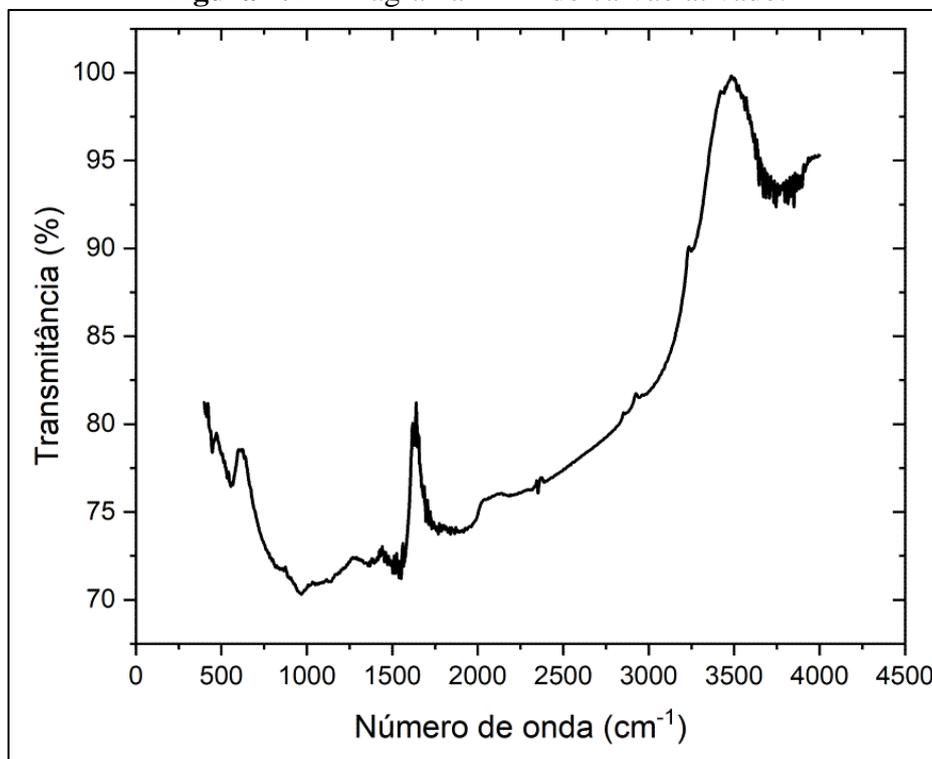
Observa-se na Figura 4.1 que, o  $pH_{PCZ}$  do carvão ativado é aproximadamente 8,3. Assim, quando o pH da solução for inferior ao  $pH_{PCZ}$ , os grupos funcionais estarão protonados, ou seja, a superfície estará carregada de íons  $H^+$ , favorecendo a atração de adsorvato carregado negativamente. Em soluções com pH acima do  $pH_{PCZ}$ , a superfície do adsorvente estará carregada de íons  $OH^-$  e, portanto, o material atrairá adsorvato carregado positivamente (Tagne *et al.*, 2021).

O  $pH_{PCZ}$  varia de acordo com a origem do carvão ativado, ou seja, esse parâmetro varia de acordo com o resíduo precursor do CA, desta forma, na literatura são encontrados CAs com ponto de carga zero bem distintos. Viotti *et al.* (2019), avaliaram a remoção de DCF em CA e encontraram um valor de  $pH_{PCZ}$  de 7,3, valor um pouco distante do encontrado nesse estudo (8,3).

#### 4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho - FTIR

Na Figura 4.2 é apresentado o espectro de FTIR do carvão ativado. A análise FT-IR é usada para fornecer detalhes sobre as características dos grupos funcionais na superfície do material em uma faixa de  $400-4000\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 4.2** – Diagrama FTIR do carvão ativado.



Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

Espectros de FTIR para carvão ativado apresentaram diversos grupos funcionais, como hidroxila, carboxila e amida (Tekin; Topcu, 2024). A banda larga que cobre o espectro de 3.300-3.600  $\text{cm}^{-1}$  surge das oscilações vibracionais do radical hidroxila (ligações O-H). A região 2.800-3.000  $\text{cm}^{-1}$  exibe pequenos picos que podem ser atribuídos às vibrações simétricas e assimétricas de grupos metilas e metilenos (-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>) (Sahu *et al.*, 2023).

Os picos entre 1600 e 1750  $\text{cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento vibracional da dupla ligação entre carbono e oxigênio e aminas (C=O, N-H). As bandas em 500-600  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas à curvatura do hidrogênio em vários locais dos anéis aromáticos (Anita *et al.*, 2023).

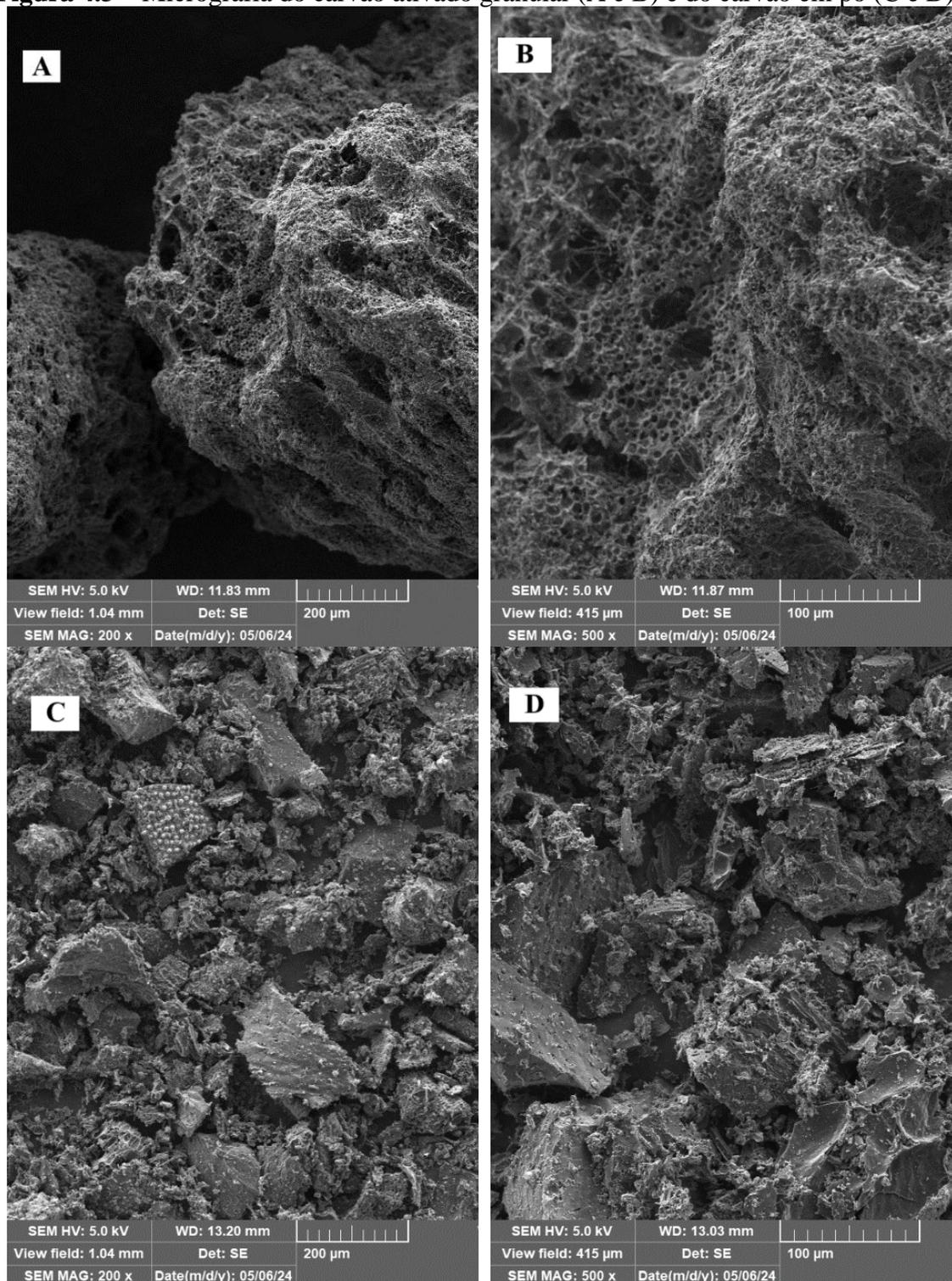
Para os grupos fenólicos, as bandas de absorção estão localizadas na região de 1400  $\text{cm}^{-1}$  e é referente à deformação O-H. Em 1.250  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento do grupo C-O. No espectro em estudo, nota-se ainda, a presença de uma vibração na região de 1.100  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento do grupo C-N, característico de aminas (Tetteh *et al.*, 2024).

#### **4.1.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV**

A morfologia da superfície carvão ativado, nas duas granulometrias utilizadas nesse estudo, foram avaliadas através do MEV. As micrografias de ambos materiais adsorventes são mostradas na Figura 4.3, sendo as Figuras 4.3 A e B referente ao carvão granular e as Figuras 4.3 C e D referentes ao carvão em pó.

A análise visual das micrografias, aponta que o material apresenta superfície heterogênea e elevada porosidade. Isto é provavelmente relevante para a remoção de contaminantes em geral, em especial de fármacos. Viotti *et al.* (2019) encontraram características semelhantes ao avaliar as micrografias do carvão ativado oriundo de moringa oleífera.

**Figura 4.3** – Micrografia do carvão ativado granular (A e B) e do carvão em pó (C e D).



Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

#### 4.1.4 Caracterização do leito adsorvente

Na Tabela 4.1 apresenta-se a caracterização física do leito de adsorvente presente na coluna de leito fixo utilizada nos experimentos de adsorção em fluxo contínuo.

**Tabela 4.1** – Caracterização do leito adsorvente da coluna de leito fixo.

Massa de adsorvente (g)	Altura do leito – H (cm)	V <sub>L</sub> (cm <sup>3</sup> )	ρ <sub>L</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	ρ <sub>A</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosidade (ε)
2	0,8	4,57	0,44	0,55	0,64
4	1,4	8,01	0,50		
6	2,0	11,44	0,52		

V<sub>L</sub>: volume do leito, ρ<sub>L</sub>: densidade de empacotamento

**Fonte:** Elaborado pela autora, 2024.

A densidade aparente do adsorvente foi de 0,55 g.cm<sup>-3</sup> e a densidade de empacotamento do leito (ρ<sub>L</sub>) variou de 0,44 - 0,52 g.cm<sup>-3</sup>. Na literatura são reportados valores semelhantes, Rosa (2023) encontrou em sua pesquisa, valor de 0,56 g.cm<sup>-3</sup> para leito composto por carvão ativado.

A porosidade do leito foi de 0,64 ou 64%, apresentando uma elevada porosidade do leito CA. De acordo com Rosa (2023), essa elevada porosidade favorece a transferência de massa do adsorvato para o adsorvente, aumentando a eficácia do processo de adsorção. Franco *et al.* (2018) ao avaliar remoção de fármacos em coluna de leito fixo com carvão ativado, encontrou porosidade de 0,65.

## 4.2 Adsorção em Banho finito

### 4.2.1 Planejamento fatorial

Os planejamentos experimentais fatoriais foram aplicados com finalidade de observar a influência das variáveis independentes, tendo como respostas as variáveis Q<sub>t</sub> (quantidade adsorvida por massa de adsorvente em mg. g<sup>-1</sup>) e redução da concentração em percentual (REM).

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os planejamentos experimentais completos, com as variáveis decodificadas e as respostas obtidas para os ensaios realizados com o DCF com ambos os CAs.

Observa-se que os experimentos 11 e 15 obtiveram as melhores respostas em relação a q<sub>t</sub>, nos dois planejamentos avaliados. Ambos experimentos apresentam os mesmos valores de massa, concentração e tempo, diferindo apenas na variável pH, evidenciando que a variável pH não apresentou influência significativa na capacidade adsorvativa.

**Tabela 4.2** – Planejamento fatorial 2<sup>4</sup> completo e as variáveis respostas para o CAG1.

Exp.	Massa (g)	Concentração Inicial (mg. L <sup>-1</sup> )	pH	Tempo de Contato (min)	Concentração Final (mg. L <sup>-1</sup> )	Qt (mg. g <sup>-1</sup> )	REM(%)
1	0,1	30	5	30	2,82	13,72	90,69
2	0,3	30	5	30	1,84	4,74	93,94
3	0,1	50	5	30	10,38	19,51	78,99
4	0,3	50	5	30	2,40	7,83	95,13
5	0,1	30	9	30	2,34	13,96	92,26
6	0,3	30	9	30	1,80	4,74	94,04
7	0,1	50	9	30	14,93	17,23	69,76
8	0,3	50	9	30	2,34	7,84	95,26
9	0,1	30	5	90	1,80	14,23	94,04
10	0,3	30	5	90	0,79	4,91	97,39
11	0,1	50	5	90	5,00	22,20	89,88
12	0,3	50	5	90	2,91	7,75	94,11
13	0,1	30	9	90	1,87	14,20	93,83
14	0,3	30	9	90	0,92	4,89	96,97
15	0,1	50	9	90	4,52	22,43	90,84
16	0,3	50	9	90	1,84	7,93	96,28
17	0,2	40	7	60	1,65	11,03	96,41
18	0,2	40	7	60	1,46	11,08	96,82
19	0,2	40	7	60	1,77	11,00	96,13

Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

**Tabela 4.3** – Planejamento fatorial 2<sup>4</sup> completo e as variáveis respostas para o CAP.

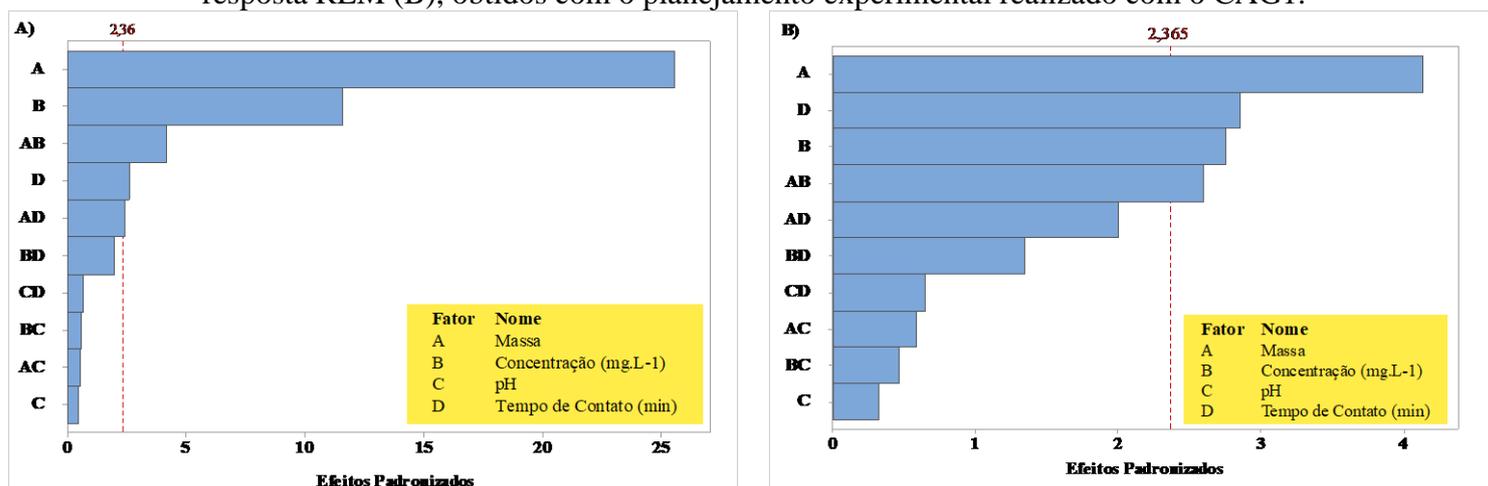
Exp.	Massa (g)	Concentração Inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	Tempo de Contato (min)	Concentração Final (mg. L <sup>-1</sup> )	Qt (mg. g <sup>-1</sup> )	REM(%)
1	0,1	30	5	5	1,08	14,46	96,41
2	0,3	30	5	5	0,92	4,85	96,94
3	0,1	50	5	5	1,84	24,08	96,33
4	0,3	50	5	5	1,27	8,12	97,47
5	0,1	30	9	5	1,20	14,40	95,99
6	0,3	30	9	5	1,23	4,79	95,89
7	0,1	50	9	5	1,42	24,29	97,15
8	0,3	50	9	5	1,58	8,07	96,84
9	0,1	30	5	15	0,85	14,57	97,15
10	0,3	30	5	15	0,82	4,86	97,26
11	0,1	50	5	15	1,36	24,32	97,28
12	0,3	50	5	15	1,08	8,15	97,85
13	0,1	30	9	15	1,08	14,46	96,41
14	0,3	30	9	15	1,04	4,83	96,52
15	0,1	50	9	15	1,23	24,38	97,53
16	0,3	50	9	15	1,33	8,11	97,34
17	0,2	40	7	10	1,33	9,67	96,68
18	0,2	40	7	10	1,77	9,56	95,57
19	0,2	40	7	10	1,71	9,57	95,73

Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

Nos gráficos de Pareto, indicados nas Figura 4.4 e 4.5, são apresentadas as influências das variáveis independentes (massa, concentração, pH e tempo de contato) pra as variáveis repostas qt e redução, obtidas no planejamento com CA com granulometria <0,149mm e pulverizado, respectivamente. Observa-se que, com exceção

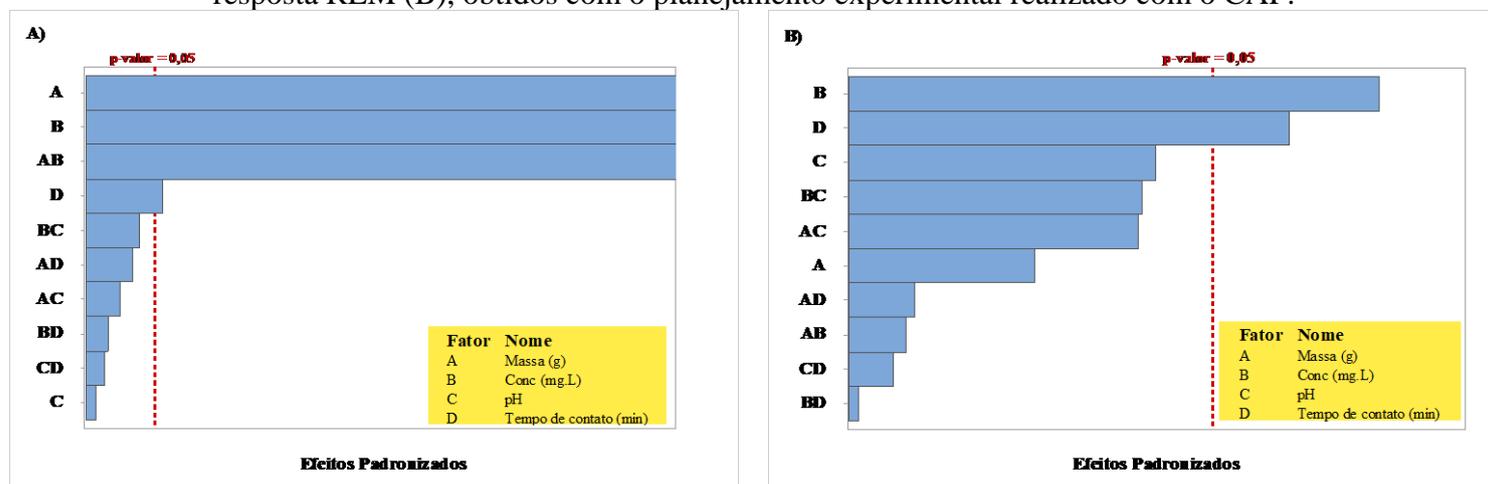
da variável pH, as demais variáveis independentes são estatisticamente significativas ao intervalo de confiança de 95% para ambas as respostas. Esse fato reforça os resultados obtidos para os experimentos 11 e 15 em ambos os planejamentos. Nas Tabelas 4.4 e 4.5 são apresentados os efeitos das variáveis independentes para as variáveis resposta qt e redução, obtidos para ambos os planejamentos, respectivamente.

**Figura 4.4** – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta Qt (A) e para a resposta REM (B), obtidos com o planejamento experimental realizado com o CAG1.



Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

**Figura 4.5** – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta Qt (A) e para a resposta REM (B), obtidos com o planejamento experimental realizado com o CAP.



Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

A variável massa, apresentou efeito negativo para a variável resposta qt, em ambos os planejamentos, indicando que no menor nível dessa variável, a quantidade adsorvida foi maior. Avaliando os experimentos 1 e 2, do planejamento com CAP, observou-se que com o incremento da massa de 0,1 g para 0,3 g, houve uma diminuição de 66,5% na quantidade adsorvida, ou seja, ocorreu o subaproveitamento do carvão ativado.

**Tabela 4.4** – Efeitos das variáveis independentes nas variáveis respostas com o CAG1.

<b>Qt (quantidade adsorvida mg. g<sup>-1</sup>)</b>					
Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	Valor-T	Valor-P
Constante		11,814	0,214	55,26	0,0001
<b>Massa</b>	<b>-10,913</b>	<b>-5,457</b>	<b>0,214</b>	<b>-25,52</b>	<b>0,0001</b>
<b>Concentração (mg. L<sup>-1</sup>)</b>	<b>4,955</b>	<b>2,477</b>	<b>0,214</b>	<b>11,59</b>	<b>0,0001</b>
pH	-0,208	-0,104	0,214	-0,49	0,642
<b>Tempo de Contato (min)</b>	<b>1,12</b>	<b>0,56</b>	<b>0,214</b>	<b>2,62</b>	<b>0,034</b>
<b>REM (percentual de remoção)</b>					
Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	Valor-T	Valor-P
Constante		91,506	0,94	97,31	0,0001
<b>Massa</b>	<b>7,786</b>	<b>3,893</b>	<b>0,94</b>	<b>4,14</b>	<b>0,004</b>
<b>Concentração (mg. L<sup>-1</sup>)</b>	<b>-5,176</b>	<b>-2,588</b>	<b>0,94</b>	<b>-2,75</b>	<b>0,028</b>
pH	-0,604	-0,302	0,94	-0,32	0,758
<b>Tempo de Contato (min)</b>	<b>5,371</b>	<b>2,686</b>	<b>0,94</b>	<b>2,86</b>	<b>0,024</b>

Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

**Tabela 4.5** – Efeitos das variáveis independentes nas variáveis respostas com o CAP.

<b>Qt (quantidade adsorvida mg. g<sup>-1</sup>)</b>					
Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	Valor-T	Valor-P
Constante		12,922	0,0149	867,17	0,0001
<b>Massa (g)</b>	<b>-12,897</b>	<b>-6,448</b>	<b>0,0149</b>	<b>-432,76</b>	<b>0,0001</b>
<b>Concentração (mg. L<sup>-1</sup>)</b>	<b>6,538</b>	<b>3,269</b>	<b>0,0149</b>	<b>219,38</b>	<b>0,0001</b>
pH	-0,011	-0,005	0,0149	-0,38	0,718
<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>0,078</b>	<b>0,039</b>	<b>0,0149</b>	<b>2,63</b>	<b>0,034</b>
<b>REM (percentual de remoção)</b>					
Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	Valor-T	Valor-P
Constante		96,8979	0,0945	1025,38	0,0001
Massa (g)	0,2294	0,1147	0,0945	1,21	0,264
<b>Concentração (mg. L<sup>-1</sup>)</b>	<b>0,6513</b>	<b>0,3256</b>	<b>0,0945</b>	<b>3,45</b>	<b>0,011</b>
pH	-0,3771	-0,1885	0,0945	-2	0,086
<b>Tempo de contato (min)</b>	<b>0,5405</b>	<b>0,2703</b>	<b>0,0945</b>	<b>2,86</b>	<b>0,024</b>

Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

Georgin *et al.* (2021), avaliaram a remoção do fármaco cetoprofeno, em meio aquoso, em um carvão ativado de semente de jacarandá e relataram resultados semelhantes, em que, o qt reduziu com o incremento de massa. Costa *et al.* (2021), avaliaram a remoção de anti-inflamatórios não esteroidais (Ibuprofeno e naproxeno) em carvão ativado de resíduos de murumuru e observaram comportamento semelhante, em que, o aumento na massa do adsorvente ocasionou uma menor quantidade adsorvida. Os autores afirmam que esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da resistência difusiva e a diminuição da superfície efetiva área causada por sobreposição dos sítios de adsorção.

Já para a resposta percentual de redução (REM), a massa apresentou efeito positivo em ambos os planejamentos, ou seja, o acréscimo de massa proporcionou um maior percentual de remoção, pois, aumenta a quantidade de sítios ativos no meio, e

consequentemente, propicia uma maior redução da concentração do fármaco, o comportamento inverso ao observado na resposta qt. Esse fato pode ser justificado, pois, o percentual da remoção é estabelecido, apenas, em função das concentrações inicial e final, não levando em consideração a massa de adsorvente utilizado no experimento. Esse desempenho também foi relatado nas pesquisas desenvolvidas por Costa *et al.* (2021), Georgin *et al.* (2021), quando avaliaram apenas a variável REM.

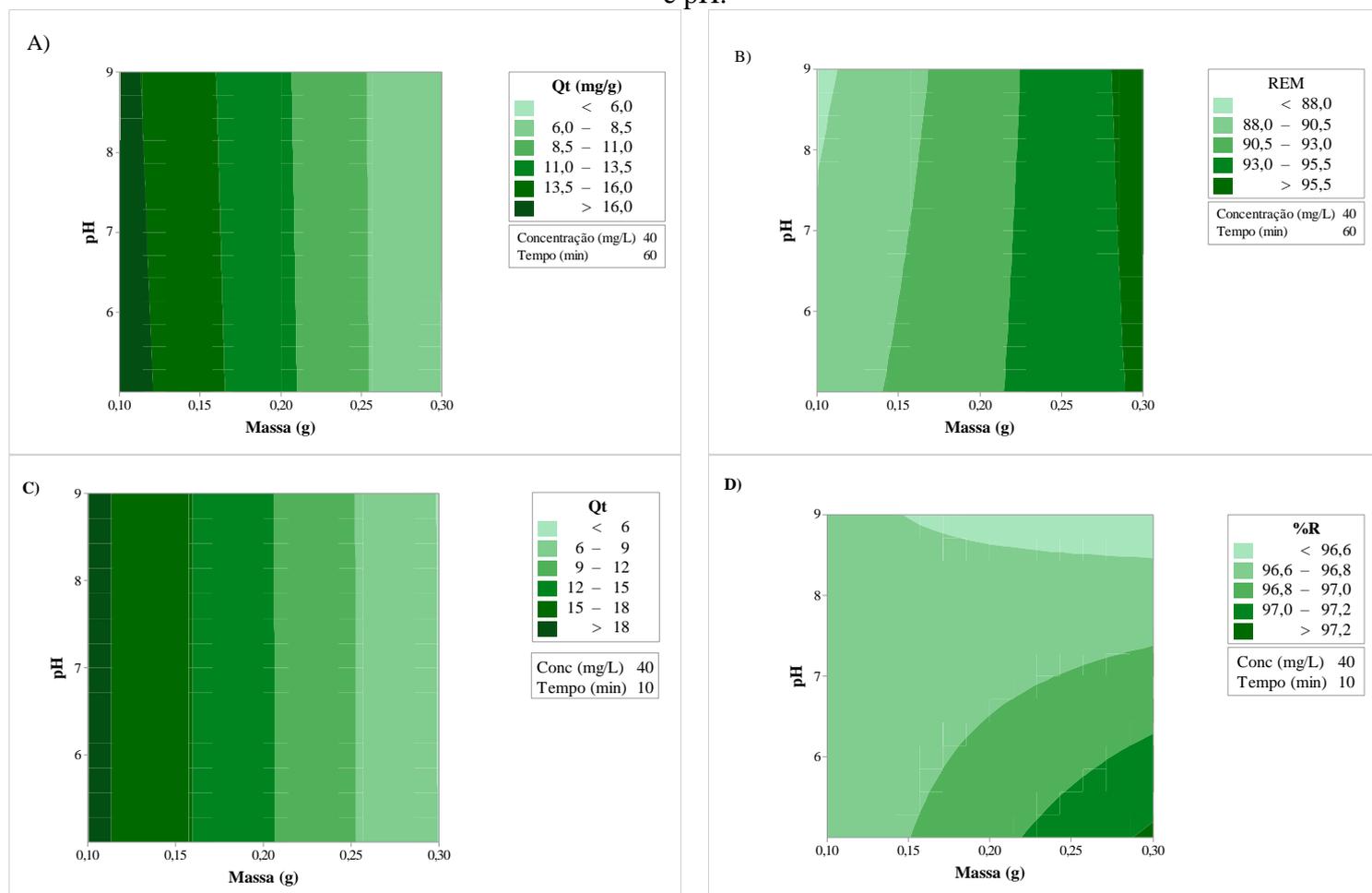
A concentração inicial exibiu efeito positivo para a variável resposta qt, evidenciando que, com o aumento da concentração da solução, aumenta a quantidade de DCF adsorvido, essa condição se dá devido à saturação da solução que contém o fármaco, fato que facilita o processo de adsorção. De acordo com Ahmed (2017), esse comportamento é devido ao gradiente de alta concentração que exibe uma grande força motriz para o transporte de moléculas de fármaco da solução para a superfície do CA.

Os gráficos de contorno, indicados na figura 4.6 (A e B para CAG1 e C e D para o CAP), relacionam a influência das variáveis massa e pH para as respostas qt e redução, respectivamente. Pode ser observado que a variação no pH não proporciona variações relevantes nas respostas avaliadas nesse estudo.

Sabe-se que o pH do meio aquoso é extremamente importante, quando se trata de fenômenos de superfície e transferência de massa, como é o caso da adsorção. De acordo com Bhadra; Jhung, (2017), o pH pode influenciar a especiação química de compostos orgânico, o que pode alterar as propriedades químicas das partículas e os mecanismos de interação. Assim, alguns parâmetros no estudo da adsorção, como o pH da solução,  $pH_{PCZ}$  dos adsorventes e  $pK_a$  do adsorvato, ajudam a elucidar os mecanismos do processo.

Nesse estudo, a variável pH não se apresentou estatisticamente significativa, ao intervalo de confiança de 95%, para ambas as respostas, apresentando p-valor maior que 0,05. De acordo com Viotti *et al.* (2019), que avaliaram a remoção de DCF em CA oriundo de moringas, mesmo com a baixa quantidade de grupos funcionais presente no adsorvente, a adsorção se mostrou intimamente ligada à elevada porosidade do material, e nenhum comportamento significativo foi percebido para a taxa de remoção de DCF, quando o parâmetro pH foi avaliado.

**Figura 4.6** – Gráficos de contorno para as variáveis resposta Qt e REM (A e B para CAG1 e C e D para o CA pulverizado) analisando as interações entre as variáveis massa e pH.



Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

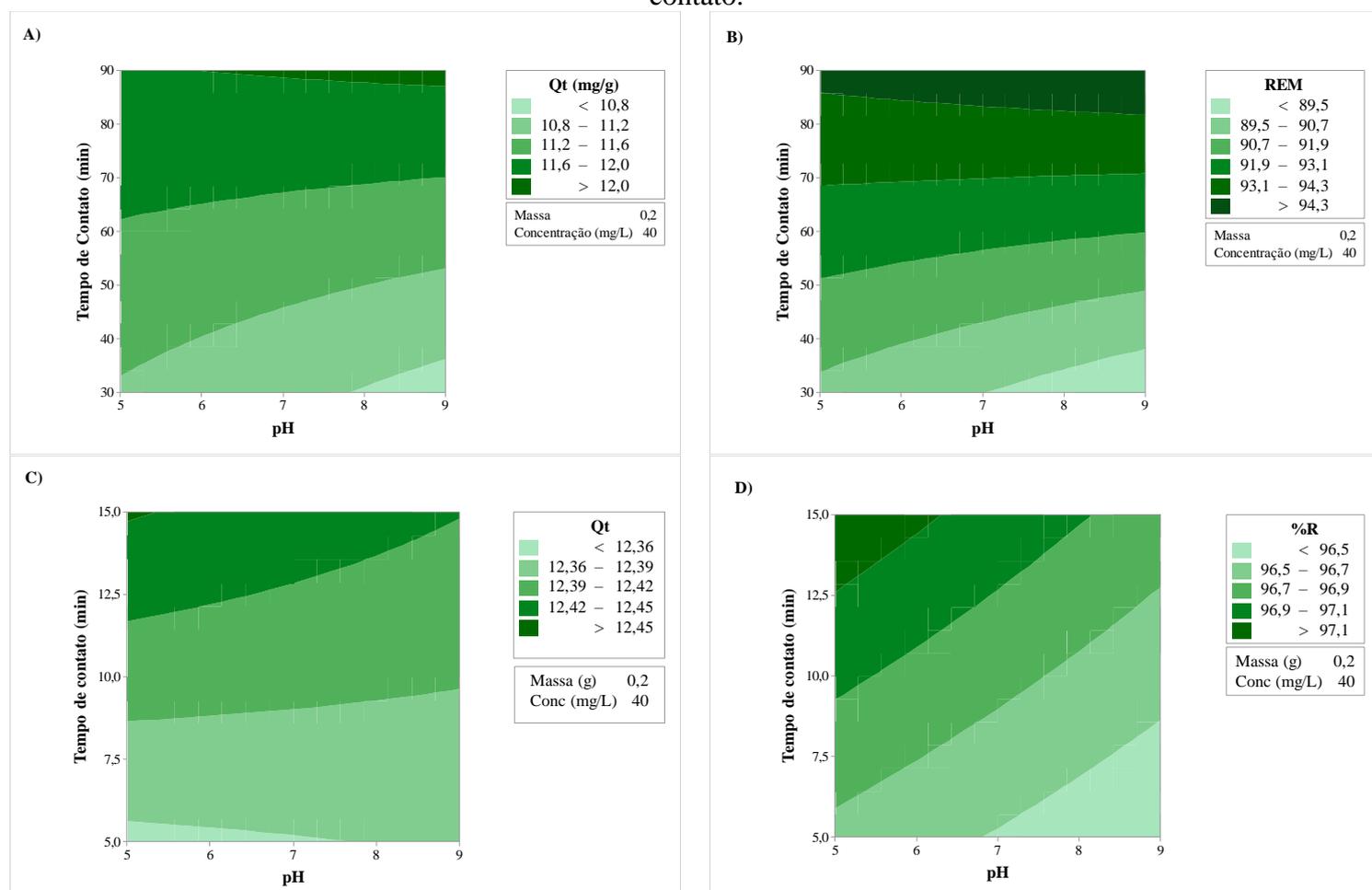
O CA possui poucos grupos funcionais capazes de interagir com o DCF, de forma que sua estrutura microporosa, juntamente com sua alta área superficial e a elevada porosidade são cruciais para o processo de adsorção do fármaco e nenhuma interferência significativa percebida, com a variação do pH, para a taxa de remoção de DCF (Viotti *et al.*, 2019).

Esse relato corrobora com os resultados obtidos nesse estudo, em que, possivelmente, a elevada porosidade do material, que pode ser observado na Figura 4.3 deve ter sido a característica responsável pelas elevadas taxas de remoção.

Os gráficos de contorno, indicados na figura 4.7 (A e B para CAG1 e C e D para o CAP), relacionam a influência das variáveis tempo e pH para as respostas qt e redução, respectivamente. Pode ser observado que a variação no pH não proporciona variações relevantes nas respostas avaliadas nesse estudo.

O tempo de contato apresentou efeito positivo para ambas as respostas elencadas nesse estudo, assim, à medida que se eleva o tempo de contato entre a fase líquida e a fase sólida, maior é a quantidade adsorvida e o percentual de remoção como pode ser observado nos gráficos de contorno indicados na Figura 4.7. Luna *et al.* (2017) avaliaram a remoção de DCF em CA oriundo de casca de cacau e relataram comportamento semelhante, em que, o aumento do tempo de contato resultou em uma maior quantidade adsorvida e maior percentual de remoção.

**Figura 4.7** – Gráficos de contorno para as variáveis resposta Qt e REM (A e B para CAG1 e C e D para o CAP) analisando as interações entre as variáveis pH e tempo de contato.



Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

Na Tabela 4.6 apresenta-se as análises de variância e os coeficientes de determinação do planejamento fatorial para ambas as variáveis respostas avaliadas. Observa-se que os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais. Para a resposta  $q_t$ , o coeficiente de determinação apresentou-se bastante expressivo, em que, mais de 99% das variações na resposta pode ser explicada pelo modelo. De acordo com Barros Neto *et al.* (2001), o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo se  $F_{cal} > F_{tab}$  e

preditivo se essa relação for superior a 10. A razão entre o  $F_{cal}$  e o  $F_{tab}$ , para a resposta qt foi superior a 10, corroborando com o bom ajuste do modelo, sendo o modelo estatisticamente significativo e preditivo ao intervalo de confiança de 95%.

**Tabela 4.6** – Análise de variância de ambos planejamentos experimentais para as respostas qt e REM.

<b>CAG1</b>	<i>Análise de variância e coeficiente de determinação (<math>R^2</math>) do planejamento para a variável resposta qt.</i>							
	<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma dos Quadrados</b>	<b>GL</b>	<b>Média quadrática</b>	<b><math>F_{Calculado}</math></b>	<b><math>F_{Tabelado}</math></b>	<b>Teste F</b>	<b><math>R^2</math></b>
	Modelo	583,848	11	53,077	72,57	3,64	19,9	0,9913
	Erro	5,12	7	0,731				
	Total	588,968	18					
	<i>Análise de variância e coeficiente de determinação (<math>R^2</math>) do planejamento para a variável resposta REM.</i>							
<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma dos Quadrados</b>	<b>GL</b>	<b>Média quadrática</b>	<b><math>F_{Calculado}</math></b>	<b><math>F_{Tabelado}</math></b>	<b>Teste F</b>	<b><math>R^2</math></b>	
Modelo	741,182	11	67,38	4,66	3,64	1,28	0,8799	
Erro	101,144	7	14,449					
Total	842,326	18						
<b>CAP</b>	<i>Análise de variância e coeficiente de determinação (<math>R^2</math>) do planejamento para a variável resposta qt.</i>							
	<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma dos Quadrados</b>	<b>GL</b>	<b>Média quadrática</b>	<b><math>F_{Calculado}</math></b>	<b><math>F_{Tabelado}</math></b>	<b>Teste F</b>	<b><math>R^2</math></b>
	Modelo	906,747	11	82,43	20607,5	3,64	5661,4	0,9999
	Erro	0,025	7	0,004				
	Total	906,772	18					
	<i>Análise de variância e coeficiente de determinação (<math>R^2</math>) do planejamento para a variável resposta REM.</i>							
<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma dos Quadrados</b>	<b>GL</b>	<b>Média quadrática</b>	<b><math>F_{Calculado}</math></b>	<b><math>F_{Tabelado}</math></b>	<b>Teste F</b>	<b><math>R^2</math></b>	
Modelo	6,805	11	0,618	4,35	3,64	1,19	0,8719	
Erro	1	7	0,142					
Total	7,805	18						

Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

Para a resposta %R, o coeficiente de determinação apresentou resultado relevante, em que, mais de 87% das variações na resposta pode ser explicada pelo modelo. Diante a análise de variância apresentada na tabela 4.6, o modelo para a resposta %R pode ser considerado estatisticamente significativo ao intervalo e confiança de 95%, pois o  $F_{cal} > F_{tab}$ .

As equações 4.1 e 4.2 apresentam as regressões dos modelos matemáticos obtidos com CAG1 e as equações 4.3 e 4.4 para o CAP. Todas as equações utilizam os parâmetros descodificados, que, simulam a influência das variáveis independentes na quantidade adsorvida e no percentual de redução, respectivamente.

$$Q_t(mg. g^{-1}) = 7,40 - 15,3A + 0,3574B - 0,072C - 0,0210D - 0,825AB + 0,63AC - 0,1733AD - 0,0064BC + 0,001423BD + 0,00249CD \quad (4.1)$$

$$REM = 114,7 - 41,6A - 0,871B - 0,46C - 0,028D + 2,488AB + 2,78AC - 0,635AD + 0,0219BC + 0,00431BD + 0,0103CD \quad (4.2)$$

$$Q_t(mg. g^{-1}) = -0,155 + 1,729A + 0,64065B - 0,0298C + 0,0154D - 1,6281AB - 0,0873AC - 0,0481AD + 0,001368BC + 0,000231BD - 0,000231CD \quad (4.3)$$

$$REM = 96,75 + 6,77A - 0,0391B - 0,250C + 0,085D + 0,0356AB - 0,89AC - 0,082AD + 0,00903BC + 0,00013BD - 0,00277CD \quad (4.4)$$

em que:

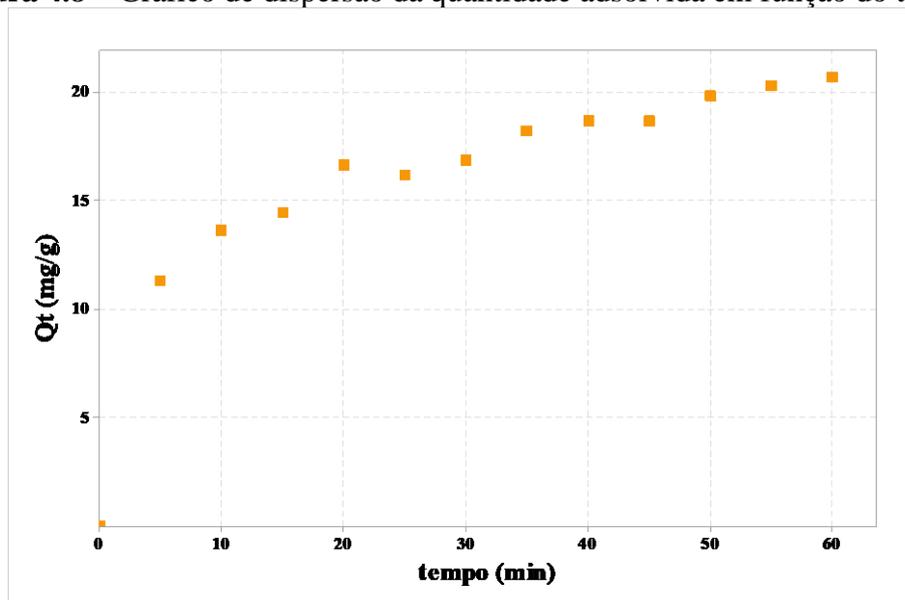
A- Massa;      B- Concentração Inicial;      C- pH;      D- Tempo de contato

### 4.3 Cinética

O estudo cinético foi desenvolvido a partir dos resultados obtidos no planejamento experimental, em que, foi utilizada a condição que obteve maior valor de qt com o CAG1. A melhor condição foi a massa de 0,10 g e a concentração do fármaco de 50 mg. L<sup>-1</sup>. Não houve ajuste de pH, pois, de acordo com os resultados obtidos no planejamento experimental, essa variável não apresenta significância do ponto de vista estatístico.

Na Figura 4.8 é apresentado o gráfico de dispersão da quantidade adsorvida em função do tempo, observa-se que a quantidade adsorvida aumentou com o tempo, porém, o processo de adsorção ocorreu mais rápido no início e mais lento quando o sistema se aproximou ao equilíbrio. Esse comportamento pode ser justificado pela diminuição na quantidade de sítios ativos, disponíveis na superfície do carvão ativado, com o tempo, pois, no início do processo, todos os sítios estão disponíveis, logo, a adsorção ocorre de forma mais rápida. Georgin *et al.* (2021), avaliaram a remoção do fármaco cetoprofeno, em meio aquoso, em um carvão ativado de semente de jacarandá. Os autores avaliaram a taxa de remoção com três concentrações diferentes (100, 150 e 200 mg. L<sup>-1</sup>) e relataram resultados semelhantes, em que, a remoção ocorreu de forma mais rápida no início e foi seguida por uma fase mais lenta. Ncibi; Sillanpaa (2017), também relataram comportamento semelhante ao avaliarem a remoção de carbamazepina e dorzolamida em nanotubos de carbono e em CA mesoporoso.

**Figura 4.8** – Gráfico de dispersão da quantidade adsorvida em função do tempo.



Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

#### 4.3.1 Modelagem da Cinética de Adsorção

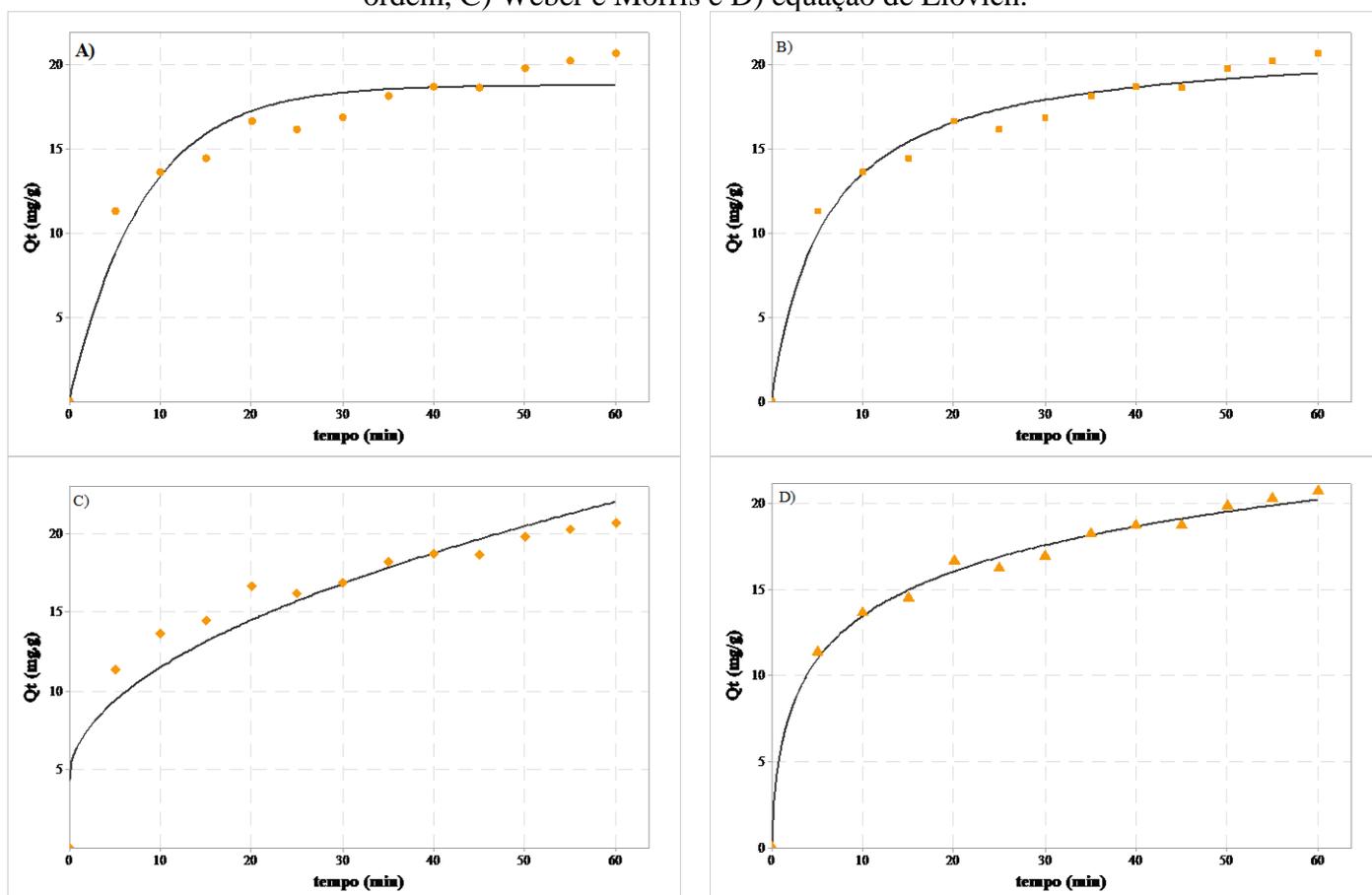
Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Weber e Morris e a equação de Elovich foram aplicados aos dados experimentais com a finalidade de investigar quais os mecanismos que controlam a cinética de adsorção. Na Figura 4.7 são apresentados os ajustes dos modelos aos dados experimentais.

A equação de Elovich e o modelo de pseudo-segunda ordem obtiveram os maiores valores de  $R^2$  e teste F, corroborando com o bom ajuste dos modelos aos dados experimentais, indicando que, a adsorção do DCF no CAG1, ocorre através da quimissorção.

Naga *et al.* (2019) avaliaram a remoção de DCF em carvão ativado do bagaço de cana de açúcar e obtiveram resultados semelhantes, em que, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais e o bom ajuste deste modelo cinético sugere que a taxa de remoção de DCF é governada por uma etapa de quimissorção. Esse comportamento é reforçado por Avcu *et al.* (2021) que avaliou a remoção de DCF em CA.

De acordo com Zhang *et al.* (2012), o mecanismo de quimissorção indica que a velocidade de adsorção do DCF é dependente da concentração de íons no adsorvente, ou seja, é dependente da interação adsorvente-adsorvato. Aljeboree *et al.* (2017), afirmam que a equação de Elovich também descreve bem os processos de quimissorção e é aplicada a sistemas em que a superfície do adsorvente é heterogênea.

**Figura 4.9** – Ajuste dos modelos A) pseudo-primeira ordem, B) pseudo-segunda ordem, C) Weber e Morris e D) equação de Elovich.



Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

Na Tabela 4.7 são apresentados os dados das análises de variância e os coeficientes de determinação, bem como o teste F para todos os modelos avaliados. Todos os modelos apresentaram  $R^2$  acima de 0,87 e  $F_{Cal}$  maior que o  $F_{Tab}$  sendo considerados estatisticamente significativos dentro do intervalo de confiança de 95%, entretanto, os modelos de pseudo-segunda ordem e a equação de Elovich podem ser considerados estatisticamente significativos e preditivos de acordo com o teste F.

**Tabela 4.7** – Análise de variância para os modelos cinéticos aplicados aos ensaios de adsorção do fármaco em carvão ativado.

Pseudo-primeira ordem							
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	$F_{Cal}$	$F_{Tab}$	Teste F	$R^2$
Regressão	263,93	2	131,96	25,54	4,26	5,99	0,870
Residual	46,48	9	5,16				
Total	310,42	11					
Pseudo-segunda ordem							
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	$F_{Cal}$	$F_{Tab}$	Teste F	$R^2$
Regressão	360,15	2	180,07	199,94	4,26	46,93	0,977
Residual	8,10	9	0,90				
Total	368,26	11					

<b>Equação de Elovich</b>							
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F <sub>Cal</sub>	F <sub>Tab</sub>	Teste F	R <sup>2</sup>
Regressão	357,38	2	178,69	660,17	4,26	154,97	0,993
Residual	2,43	9	0,27				
Total	359,82	11					
<b>Weber &amp; Morris</b>							
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F <sub>Cal</sub>	F <sub>Tab</sub>	Teste F	R <sup>2</sup>
Regressão	322,48	2	161,24	39,15	4,26	9,19	0,896
Residual	37,06	9	4,11				
Total	359,54	11					

**Fonte:** Elaborado pela autora, 2024.

#### 4.4 Equilíbrio

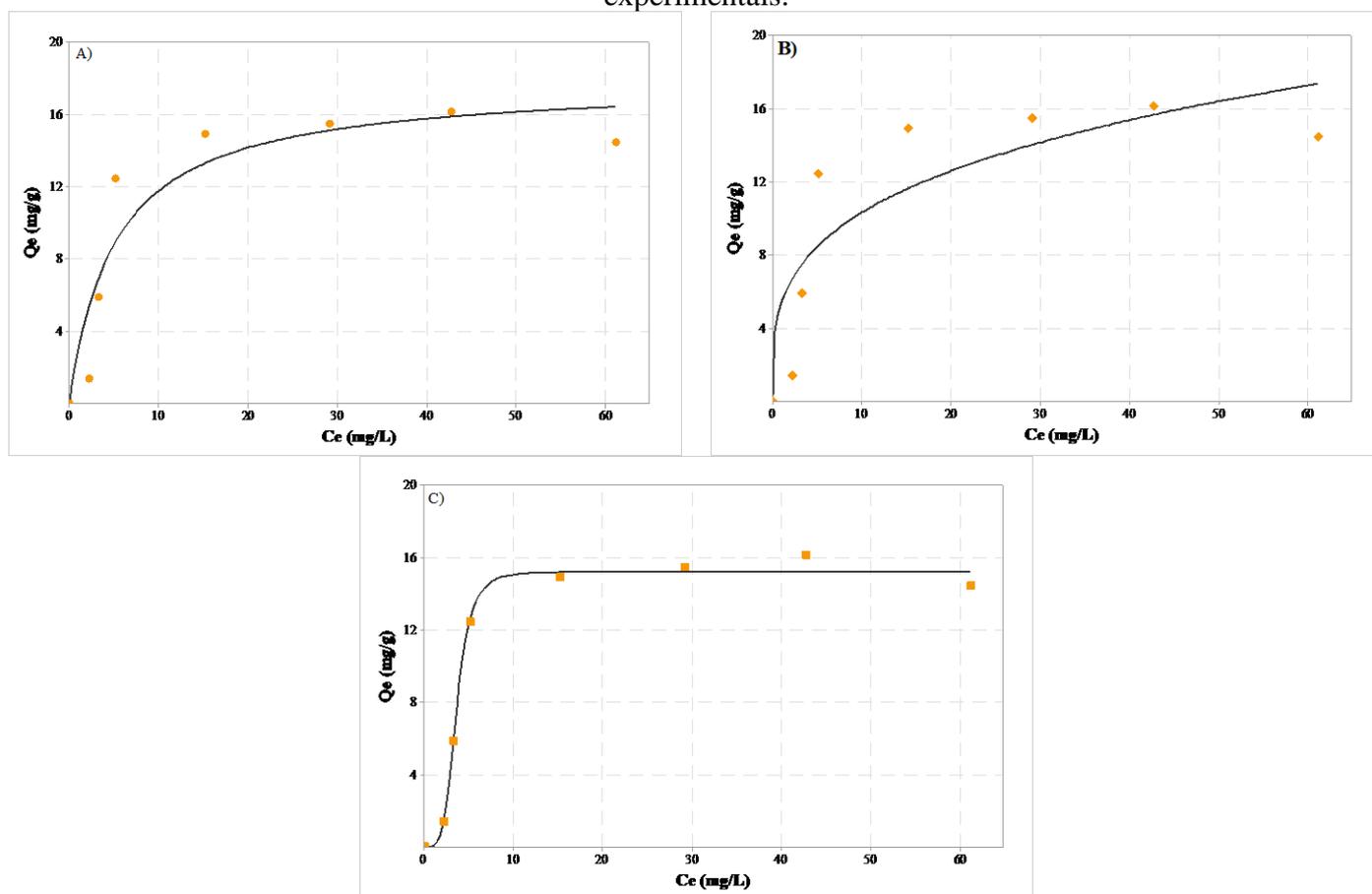
O equilíbrio de adsorção é, geralmente, um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. As isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais, como, a constante de adsorção ( $k_{ads}$ ) e a quantidade máxima de adsorvato que o CA pode reter na sua superfície ( $q_{max}$ ) (Melo *et al.*, 2014; Sousa Neto *et al.*, 2014).

Existem diferentes modelos empíricos de adsorção, para as diferentes formas de interação. A adequação de um modelo teórico de adsorção aos dados experimentais, permite a melhor compreensão do mecanismo envolvido no processo como um todo, bem como, as características da superfície do adsorvente e a afinidade entre o adsorvente e as moléculas de DFC (Naga *et al.*, 2019). Os dados experimentais foram ajustados as isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips. Observa-se, na Figura 4.10 os ajustes dos modelos aos dados experimentais.

A análises de variância é apresentada na Tabela 4.8, e pode-se observar que os modelos aplicados obtiveram bons ajustes, em que, o  $F_{cal}$  foi maior que o  $F_{tab}$  em todos as regressões e os coeficientes de determinação foram superiores a 0,78, dentro do intervalo de confiança de 95%.

A partir da análise de variância pode afirmar que o modelo de isoterma de Sips obteve os maiores valores de Teste F e coeficiente de determinação, sendo assim, é o modelo mais adequado para descrever as interações entre o DCF e o CA. Mokhat *et al.* (2021), encontraram resultados semelhantes ao pesquisar a remoção de DCF e paroxetina em CA oriundo de cascas de nozes.

**Figura 4.10** – Ajuste das isotermas de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Sips aos dados experimentais.



Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

Ho *et al.* (2001), afirmam que sendo, a isoterma de Sips, uma combinação das isotermas de Langmuir de Freundlich, o modelo deriva do comportamento limitante da equação, em que, em baixas concentrações de adsorvato, o modelo se reduz efetivamente a uma isoterma de Freundlich e, portanto, não obedece à lei de Henry e em altas concentrações prevê uma capacidade de sorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir.

**Tabela 4.8** – Análise de variância para os modelos de isoterma aplicados aos ensaios de adsorção do DCF em carvão ativado.

<b>Langmuir</b>							
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F <sub>Cal</sub>	F <sub>Tab</sub>	Teste F	R <sup>2</sup>
Regressão	244,91	2	122,46	16,72	4,74	3,53	0,882
Residual	36,63	5	7,33				
Total	281,54	7					
<b>Freundlich</b>							
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F <sub>Cal</sub>	F <sub>Tab</sub>	Teste F	R <sup>2</sup>
Regressão	225,25	2	112,62	8,27	4,74	1,74	0,780
Residual	68,09	5	13,62				
Total	293,34	7					
<b>Sips</b>							
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F <sub>Cal</sub>	F <sub>Tab</sub>	Teste F	R <sup>2</sup>
Regressão	304,8317	3	101,61	236,63	6,59	35,91	0,994
Residual	1,717606	4	0,43				
Total	306,5493	7					

**Fonte:** Elaborado pela autora, 2024.

#### 4.5 Ensaios de adsorção em coluna de leito fixo

Foi realizado um estudo avaliando a adsorção em coluna de leito fixo, utilizando planejamento experimental fatorial completo com o objetivo investigar a influência das variáveis independentes (concentração inicial do poluente, a quantidade de adsorvente no leito e a vazão de alimentação) no tempo de saturação ( $t_{SAT}$ ) e na quantidade de poluente adsorvida até atingir a saturação ( $q_{SAT}$ ). Posteriormente, foram analisadas as curvas de ruptura.

Na Tabela 4.9 é apresentado o planejamento experimental completo, com as variáveis decodificadas e as respostas obtidas para os ensaios obtidos em coluna de leito fixo. Os experimentos 3 e 7 obtiveram as melhores respostas em relação a  $q_{SAT}$ , observa-se que ambos experimentos apresentam as mesmas condições experimentais, diferindo apenas na vazão de alimentação.

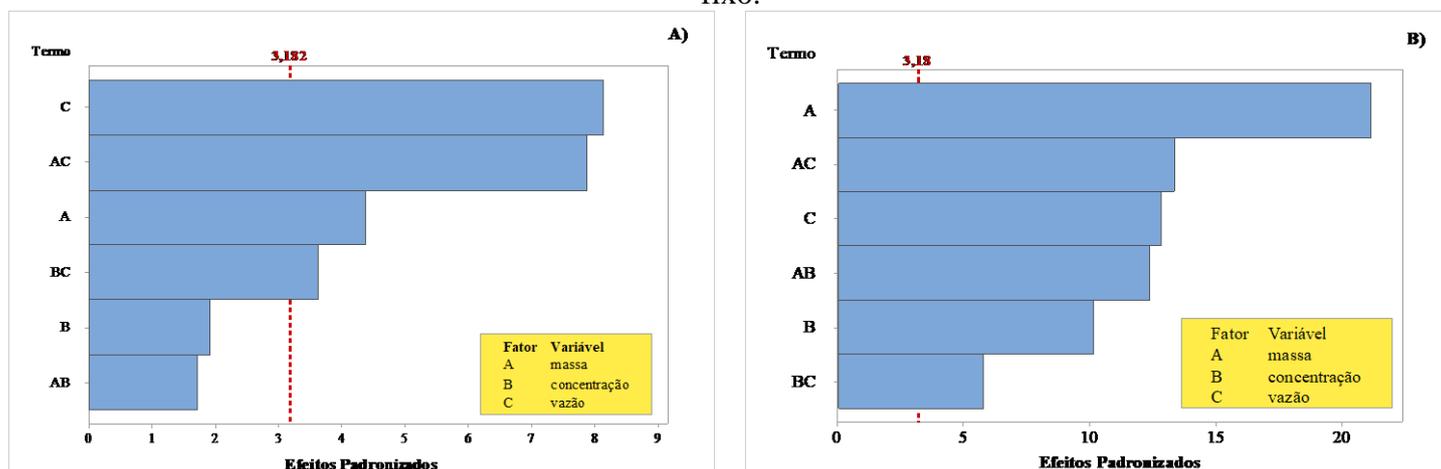
Nos gráficos de Pareto, indicados na Figura 4.11, são apresentadas as influências das variáveis independentes (massa de adsorvente, concentração inicial e vazão de alimentação) para as variáveis repostas  $t_{SAT}$  e  $q_{SAT}$ , obtidas no planejamento fatorial completo em coluna de leito fixo.

**Tabela 4.9** – Variáveis operacionais do planejamento fatorial  $2^3$  completo e as variáveis respostas  $t_{SAT}$  e  $q_{SAT}$ .

Variáveis operacionais				Variáveis resposta		
	Massa de Adsorvente	Vazão de alimentação	Concentração de DCF	$t_{RUP}$ (min)	$t_{SAT}$ (min)	$q_{SAT}$ (mg.g <sup>-1</sup> )
1	2	5	10	20,4	210,0	1,05
2	6	5	10	33,5	614,8	1,37
3	2	5	50	19,3	123,9	4,68
4	6	5	50	19,3	351,4	2,90
5	2	10	10	14,5	258,3	2,31
6	6	10	10	10,6	167,2	0,35
7	2	10	50	12,3	270,0	7,24
8	6	10	50	12	180,0	2,74
PC	4	7,5	30	18,4	360,0	3,52
PC	4	7,5	30	18,1	357,1	3,49
PC	4	7,5	30	18,6	363,8	3,30

Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

**Figura 4.11** – Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta  $t_{SAT}$  (A) e para a resposta  $q_{SAT}$  (B), obtidos com o planejamento experimental em coluna de leito fixo.



Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

Na Tabela 4.10 são apresentados os efeitos das variáveis independentes para as variáveis resposta avaliadas nesse estudo. É possível identificar quais as variáveis e interações são significativas nas condições operacionais aplicadas ao estudo pela análise do valor-p, também chamado de probabilidade de significância, para um nível de confiança de 95%, o valor-p corresponde a 0,05.

Portanto, para um efeito ser considerado estatisticamente significativo sobre a resposta, o valor-p calculado para o mesmo deve ser menor ou igual a 0,05. Verifica-se que nesse estudo, as três variáveis independentes apresentam efeitos significativos ( $p < 0,05$ ) para a resposta  $q_{SAT}$ . Já para  $t_{SAT}$ , apenas a variável concentração inicial não apresentou significância do ponto de vista estatístico, exibindo o valor-p de 0,152.

**Tabela 4.10** – Efeitos das variáveis independentes nas variáveis respostas.

<b>ts<sub>SAT</sub></b>					
Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	Valor-T	Valor-P
Constante		1118	194	5,76	0,01
<b>Massa</b>	<b>1805</b>	<b>902</b>	<b>207</b>	<b>4,37</b>	<b>0,022</b>
Concentração	-742	-371	194	-1,91	0,152
<b>Vazão</b>	<b>-3156</b>	<b>-1578</b>	<b>194</b>	<b>-8,13</b>	<b>0,004</b>
<b>qs<sub>SAT</sub></b>					
Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	Valor-T	Valor-P
Constante		-12,02	0,704	-17,07	0,0001
<b>Massa</b>	<b>-31,68</b>	<b>-15,84</b>	<b>0,75</b>	<b>-21,13</b>	<b>0,0001</b>
<b>Concentração</b>	<b>-14,28</b>	<b>-7,14</b>	<b>0,704</b>	<b>-10,14</b>	<b>0,002</b>
<b>Vazão</b>	<b>-18,09</b>	<b>-9,045</b>	<b>0,704</b>	<b>-12,84</b>	<b>0,001</b>

Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

Observa-se que a concentração inicial apresentou efeito negativo para  $q_{SAT}$ , assim, o aumento da concentração do fármaco na entrada da coluna diminuiu a quantidade adsorvida no carvão ativado presente no leito. De acordo com Dubey (2014), a maior concentração inicial do fármaco no início do processo, ocupou rapidamente os sítios ativos disponíveis, diminuindo a taxa de adsorção do processo saturando rapidamente o leito adsorvente.

Com base nos efeitos (Tabela 4.10), observa-se que a vazão apresentou efeito negativo, podendo assim afirmar que aumentar a vazão de alimentação diminuiu  $t_{SAT}$  e o  $q_{SAT}$ . Ou seja, os maiores valores das variáveis respostas são obtidos no menor nível dessa variável ( $Q = 5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

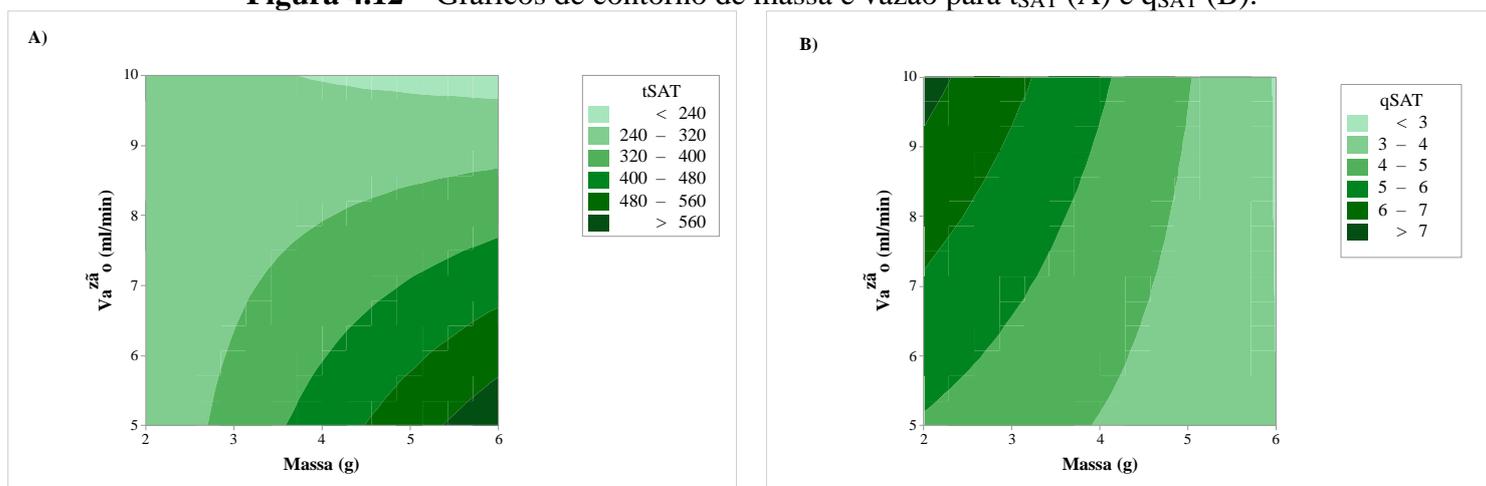
Para o  $t_{SAT}$ , quanto maior a vazão de alimentação, menor o tempo de residência das moléculas de DCF dentro do leito adsorvente. Nessa condição, a resistência à transferência de massa no filme externo na superfície do adsorvente tende a ser menor, logo, o tempo necessário para atingir a saturação também diminui. Franco *et al.* (2018) encontraram resultados semelhantes ao avaliar remoção de amoxicilina em carvão ativado. Nordin *et al.* (2023) relataram comportamento semelhante ao avaliar a remoção de aspirina em quitosana em coluna de leito fixo, em que, ao aumentar a vazão de 5 para 10  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , obtiveram menores tempos de saturação (331 para 119 minutos), respectivamente.

Para  $q_{SAT}$ , a vazão também apresentou efeito negativo. Comparando os experimentos 2 e 6 (Tabela 4.10), ao aumentar a vazão de 5 para 10  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , houve uma redução na capacidade de adsorção de 74%. Esse comportamento pode ser atribuído ao tempo de retenção reduzido, em que, o adsorvente e o fármaco interagem de forma inadequada à medida que a vazão aumenta. Nessa condição, o tempo de contato entre o adsorvato e a

superfície do carvão é insuficiente e as moléculas do soluto deixam a coluna antes do equilíbrio de adsorção seja atingido. Diante desse cenário entende-se que operar uma coluna a vazões mais baixas aumenta o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, aumentando a eficiência do processo. Nordin *et al.* (2023), Silveira Neto *et al.* (2023), ao avaliar colunas de adsorção para remoção de fármacos, relataram em seus estudos, resultados semelhantes.

Os gráficos de contorno, indicados na Figura 4.12 (A e B), relacionam a influência das variáveis massa e vazão para as respostas  $t_{SAT}$  e  $q_{SAT}$ , respectivamente.

**Figura 4.12** – Gráficos de contorno de massa e vazão para  $t_{SAT}$  (A) e  $q_{SAT}$  (B).



**Fonte:** Elaborado pela autora, 2024.

A variável massa apresentou efeito positivo (Tabela 4.9, Figura 4.12A) para resposta  $t_{SAT}$ , indicando que quanto maior a massa de adsorvente presente dentro da coluna, maior será o tempo de operação necessário para saturação da mesma. À medida que se aumenta o leito adsorvente, a zona de transferência de massa da coluna e o tempo de residência das moléculas de diclofenaco no leito adsorvente são elevadas, o que permitia uma maior interação entre o fármaco e o carvão ativado. Além disso, mais sítios de ligação estavam disponíveis para a adsorção com o aumento massa de carvão ativado no leito. Juela *et al.* (2022) e Deng *et al.* (2024) encontraram resultados análogos ao monitorar a remoção de sulfametazol e tetraciclina, respectivamente, em que, o  $t_{SAT}$  aumentou significativamente com o aumento da massa de adsorvente.

Já para  $q_{SAT}$ , a massa apresentou efeito negativo, indicando que no menor nível dessa variável a quantidade adsorvida foi maior, pois, com o incremento de massa de 2 g para 6 g, houve uma diminuição média de 60% na quantidade adsorvida, ou seja, ocorreu o subaproveitamento do carvão. Esse comportamento pode ser melhor observado no gráfico

de contorno ilustrado na Figura 4.12B. De acordo com Nascimento *et al.* (2022) esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da resistência difusiva e a diminuição da superfície efetiva área causada por sobreposição dos sítios de adsorção.

O efeito divergente da massa sobre as variáveis  $t_{SAT}$  e  $q_{SAT}$  pode ser justificado, uma vez que, o  $t_{SAT}$  refere-se apenas ao tempo de operação da coluna, sendo evidente que o incremento de massa irá aumentar o tempo necessário para saturar o leito. Por sua vez,  $q_{SAT}$  é referente a quantidade adsorvida por cada grama de carvão ativado, e nesse estudo, o incremento de massa mostrou um subaproveitamento do material.

Na Tabela 4.11 apresenta-se as análises de variância e os coeficientes de determinação do planejamento fatorial para  $t_{SAT}$  e  $q_{SAT}$ , respectivamente. Observa-se que os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais. Os coeficientes de determinação apresentaram-se bastante expressivo, em que, mais de 97,8% das variações na resposta podem ser explicada pelo modelo, para  $t_{SAT}$  e para  $q_{SAT}$  essa porcentagem é de 99,7%. De acordo com Barros Neto *et al.* (2001), o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo se  $F_{cal} > F_{tab}$  e preditivo se essa relação for superior a 10. Assim, pode-se afirmar que o modelo é significativo para  $t_{SAT}$ . Já para  $q_{SAT}$  pode-se considerar um modelo significativo e preditivo ao intervalo de confiança de 95%.

**Tabela 4.11** – Análise de Variância e coeficiente de determinação  $R^2$  para as respostas  $t_{SAT}$  e  $q_{SAT}$  respectivamente.

	Fonte de Variação	GL	Soma dos Quadrados	Média Quadrática	$F_{Calculado}$	$F_{Tabelado}$	Teste F	Valor-P	$R^2$
$t_{SAT}$	Modelo	7	182285	26040,7	19,53	8,887	2,19	0,017	0,978
	Erro	3	4001	1333,6					
	Total	10	1862861						
$q_{SAT}$	Modelo	7	35,3832	5,05474	287,93	8,887	32,39	0,0001	0,998
	Erro	3	0,0527	0,01756					
	Total	10	35,4359						

**Fonte:** Elaborado pela autora, 2024.

As equações 4.5 e 4.6 apresentam as regressões dos modelos matemáticos obtidos com carvão ativado granulado, ambas as equações utilizam os parâmetros descodificados, que, simulam a influência das variáveis independentes  $t_{SAT}$  e  $q_{SAT}$ , respectivamente.

$$t_{SAT}(min) = 283,4 + 12,33X_1 - 7,87X_2 - 6,1X_3 - 0,0344X_1X_2 - 1,271X_1X_3 + 0,935X_2X_3 + 88,9PC \quad (4.5)$$

$$q_{SAT}(mg.g^{-1}) = -1,301 + 0,05432X_1 + 0,0735X_2 + 0,2550X_3 - 0,000959X_1X_2 - 0,007391X_1X_3 + 0,00473X_2X_3 - 0,580PC \quad (4.6)$$

em que:

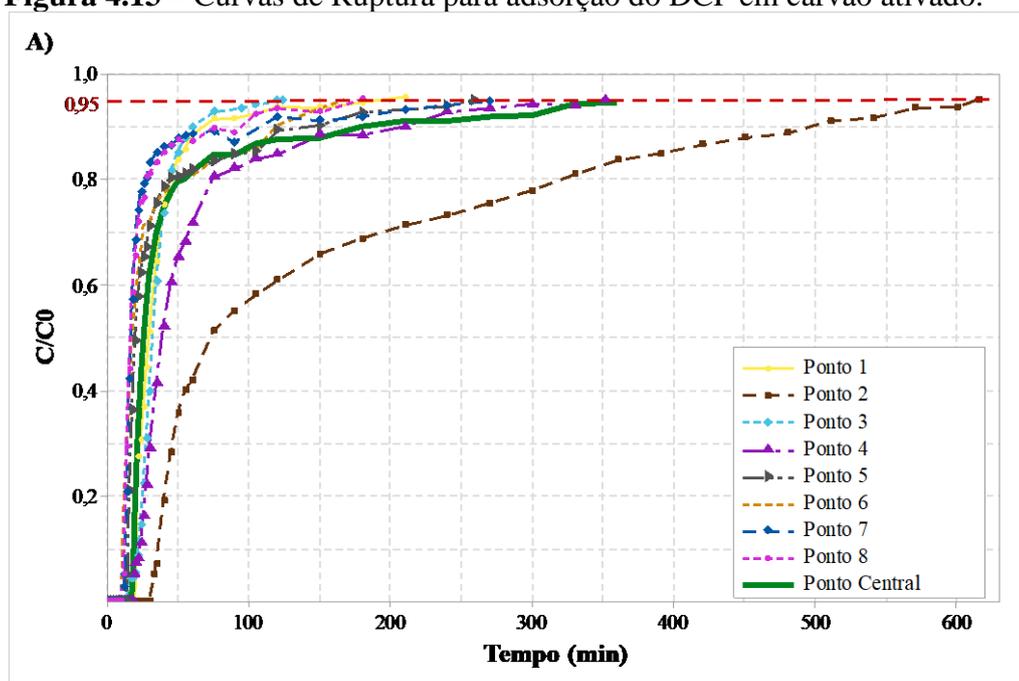
$X_1$ - Massa;  $X_2$  - Concentração Inicial;  $X_3$  - Vazão; PC – Ponto Central.

#### 4.5.1 Curvas de ruptura e modelagem analítica

Na Figura 4.13 são apresentadas as curvas de ruptura, que exibem o formato tradicional em 'S', entretanto, as curvas mostram uma assimetria em decorrência da existência de uma cauda mais alongada na região próxima à saturação em comparação com a região do ponto de ruptura.

A cinética de adsorção é mais rápida no início do processo e a saturação ocorre de forma mais lenta (Franco *et al.* 2017; Franco *et al.* 2018). Este resultado se assemelha aos obtidos nos ensaios em banho finito, quando se verifica que a ocupação dos sítios ativos ocorre de forma mais rápida no início em razão da grande disponibilidade dos mesmos.

**Figura 4.13** – Curvas de Ruptura para adsorção do DCF em carvão ativado.



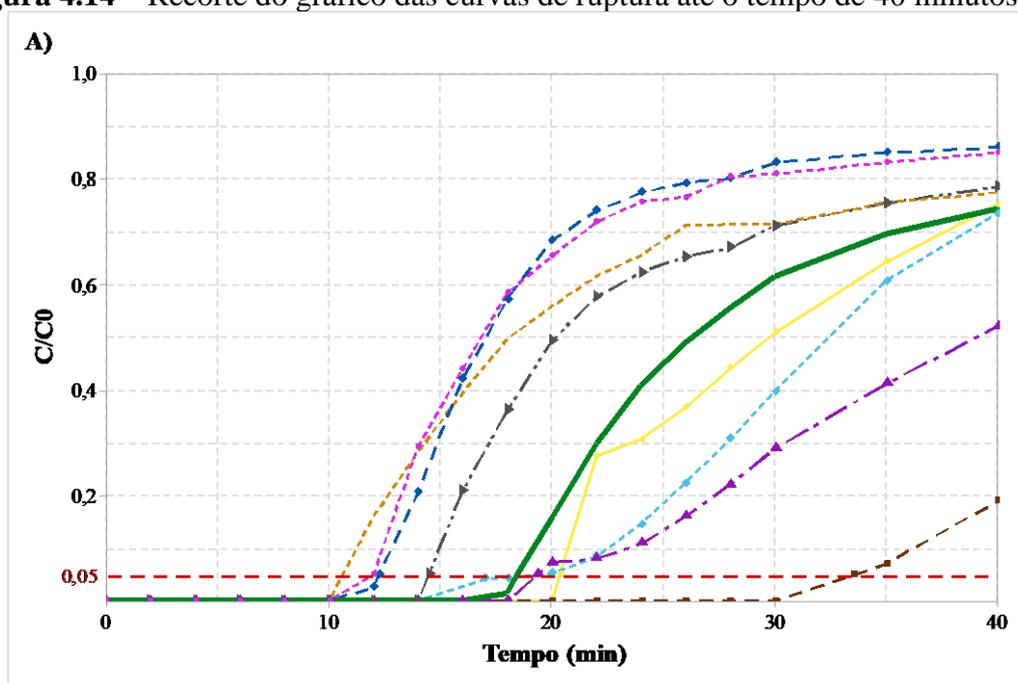
Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

Os tempos de ruptura foram determinados quando a concentração na saída da coluna atingiu o valor de 5% da concentração inicial do adsorvato ( $C/C_0 = 0,05$ ). O tempo de saturação e a quantidade adsorvida foi determinado quando a saturação atingiu 95% da concentração inicial. Na Figura 4.14 é exibido um recorte das curvas de ruptura até o tempo de 40 minutos para melhor visualização das variações dos  $t_{RUP}$ .

Analisando os dados de tempo de ruptura -  $t_{RUP}$  (Tabela 4.9), pode-se afirmar que ao aumentar a vazão, o tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente diminui

juntamente com o  $t_{RUP}$ . Esse comportamento se dá devido a resistência interna à transferência de massa, corroborando que a difusão nos poros é a etapa controladora durante o processo de adsorção. Araújo *et al.* (2023) e Rafati *et al.* (2019) relataram em seus estudos comportamento análogo ao avaliarem remoção de fármacos em coluna de leito fixo. Segundo García-Mateos *et al.* (2015), em alguns casos, a vazão pode não afetar significativamente os tempos de ruptura, isso ocorre quando a transferência de massa externa não é a etapa limitante do processo de adsorção.

**Figura 4.14** – Recorte do gráfico das curvas de ruptura até o tempo de 40 minutos.



Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

Modelos matemáticos simples, como os modelos de Thomas, Yan, Yoon-Nelson, e Adam-Bohart, foram desenvolvidos para prever o comportamento dinâmico da coluna e estimar coeficientes cinéticos. As curvas de ruptura dos dados experimentais resultantes do planejamento são ajustadas quatro modelos supracitados.

A modelagem matemática é de importância crucial no aprimoramento de técnicas, desde experimentos de laboratório até plantas piloto e escalas industriais. Atua como um instrumento valioso para examinar e explicar informações experimentais, reconhecendo mecanismos de processo significativos, prevendo os resultados de diferentes circunstâncias operacionais e melhorando a eficácia total do processo (Franco *et al.* 2018; Fernandez *et al.* 2023).

#### 4.5.1.1 Modelo de Thomas

As curvas de ruptura do DCF na coluna de leito fixo de carvão ativado foram ajustadas ao modelo Thomas e os resultados são mostrados na Figura 4.15 e Tabela 4.12. O modelo apresentou bons ajustes aos dados experimentais, com  $R^2 > 0,88$ .

As curvas de ruptura de todos os experimentos do planejamento experimental do DCF tiveram bons ajustes ao modelo de Thomas. O modelo possui dois parâmetros,  $k_{TH}$  que é a constante cinética do modelo expressa em  $L.mg^{-1}.min^{-1}$ , e  $q_{TH}$  que representa a quantidade máxima adsorvida na coluna, dada em  $mg.g^{-1}$ . A Tabela 4.12 apresenta os parâmetros calculados pelo modelo, assim como os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) relativos aos ajustes realizados.

**Tabela 4.12 - Parâmetros do modelo de Thomas para as curvas de ruptura do DCF.**

Variáveis operacionais				Variáveis resposta			Thomas					
Massa (g)	Concentração (mg. L <sup>-1</sup> )	Vazão (ml.min <sup>-1</sup> )		t <sub>RUP</sub>	t <sub>SAT</sub>	q <sub>SAT</sub>	k <sub>TH</sub>	q <sub>TH</sub>	erro	q <sub>SAT</sub> *	R <sup>2</sup>	QME
1	2	10	5	20,4	210	1,05	0,015	0,791	24,6%		0,966	0,006
2	6	10	5	33,5	614,8	1,37	0,002	0,930	32,1%		0,883	0,017
3	2	50	5	19,3	123,9	4,68	0,003	4,238	9,4%		0,987	0,002
4	6	50	5	19,3	351,4	2,9	0,002	1,819	37,3%		0,957	0,007
5	2	10	10	14,5	258,3	2,31	0,018	1,164	49,6%		0,902	0,014
6	6	10	10	10,6	167,2	0,35	0,015	0,354	1,1%		0,884	0,014
7	2	50	10	12,3	270	7,24	0,005	4,645	35,8%		0,939	0,010
8	6	50	10	12	180	2,74	0,004	1,550	43,4%		0,936	0,009
PC**	4	30	7,5	18,4	360	3,52	0,005	1,648	53,2%		0,929	0,011
				Média			0,008	1,904	31,9%		0,931	0,010
				Desvio Padrão			0,006	1,512	17,5%		0,036	0,005

$k_{TH}$  e  $q_{TH}$  são os parâmetros do modelo de Thomas, em  $L.mg^{-1}.min^{-1}$  e  $mg.g^{-1}$ , respectivamente.

\*cálculo do erro relativo entre a quantidade adsorvida experimental até o ponto de saturação e a quantidade adsorvida estimada pelo modelo.

\*\* média do ponto central

**Fonte:** Elaborado pela autora, 2024.

Pode ser observado (Tabela 4.11) que o aumento da concentração inicial, de 10 para 50  $mg.L^{-1}$ , ocasionou menores valores de  $k_{TH}$ . A constante cinética diminuiu de 0,0153 para 0,0032  $ml.mg^{-1}.min^{-1}$ . O aumento da massa do leito também teve efeito negativo sobre a constante cinética. Lonappan *et al.* (2019) e Louadj *et al.* (2024) relataram o mesmo comportamento ao avaliar a remoção de DCF em biocarvão. Já a vazão apresentou uma influência positiva, ou seja, quando a vazão foi elevada de 5 para 10  $ml.min^{-1}$ , maior foi o valor da constante de Thomas.

Por outro lado, a capacidade de adsorção na saturação aumentou com o aumento da concentração inicial, saindo de 1,16 para 4,64 mg. g<sup>-1</sup>, quando a concentração foi elevada a 50 mg. L<sup>-1</sup>. Em altas concentrações do fármaco, o gradiente de concentração entre o adsorvato e o soluto em solução é maior, o que aumenta a transferência de massa e, conseqüentemente, aumenta a capacidade de adsorção (Louadj *et al.* 2024). Jiang *et al.* (2024), relataram resultados semelhantes ao avaliar remoção de metronidazol em coluna de leito fixo de UiO-66.

Ao avaliar a eficiência do óxido de grafeno magnetico (rGOM) na remoção dos medicamentos anti-inflamatórios, entre eles o diclofenaco, de águas residuais, Zaka *et al.* (2021) encontraram valor de capacidade de adsorção de 5,25 mg. g<sup>-1</sup> previsto pelo modelo de Thomas. Mansouri *et al.* (2024), encontraram resultados semelhantes (5,34 mg. g<sup>-1</sup>) ao avaliar remoção de anti-inflamatórios em argilominerais. Valores semelhantes ao encontrado na adsorção de DCF em carvão ativado desenvolvido nesse estudo.

O modelo Thomas assume que o processo de adsorção segue um modelo cinético pseudo-segunda ordem (Benjelloun *et al.*, 2021). Esse comportamento está alinhado aos resultados obtidos nos ensaios em banho finito, em que, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais de remoção de DCF em carvão ativado (Item 4.2.2).

#### 4.5.1.2 Bohart-Adams

O modelo de Bohart-Adams é amplamente utilizado para prever a adsorção em leito fixo. O modelo é baseado na teoria da taxa de reação de superfície e pressupõe que a taxa de adsorção é proporcional tanto à concentração de adsorvato quanto à capacidade de adsorção do adsorvente (Delgado *et al.*, 2022). O modelo estima que o equilíbrio não pode ser alcançado instantaneamente. De acordo com os resultados obtidos por este modelo, sua validade é localizada na faixa de concentração de  $C < 0,5C_0$  (Bakhta *et al.*, 2024).

O modelo de Bohart-Adams se assemelha ao modelo de Thomas (ambos são isotermas que ignoram os efeitos dispersivos), diferindo que o modelo de Thomas é baseado na isoterma de Langmuir e assume a equação de velocidade de pseudo-segunda ordem, enquanto o modelo Bohart-Adams considera que a isoterma de adsorção ocorre de forma linear. O modelo de Bohart-Adams normalmente é aplicado para modelar a parte inicial de uma curva de ruptura ( $C/C_0$  até 0,5) e, portanto, pode ser considerada uma forma limitante do modelo de Thomas (Benjelloun *et al.*, 2021; Delgado *et al.*, 2022). Neste

estudo, o modelo de Bohart-Adams foi ajustado aos dados experimentais até a razão  $C/C_0$  atingir 0,5.

Os parâmetros do modelo de Bohart-Adams são a constante cinética  $k_{BA}$ , expressa em  $L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ , e  $No$  que representa a capacidade máxima de adsorção volumétrica, expressa em  $mg \cdot L^{-1}$ . As curvas de ruptura de todos os experimentos do planejamento experimental do DCF apresentaram bons ajustes ao modelo.

A Tabela 4.13 apresenta os parâmetros calculados relativos ao modelo de Bohart-Adams e os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) obtidos para as curvas de ruptura oriundas do planejamento experimental. Pode-se observar que o modelo simulou satisfatoriamente os dados experimentais, até 50% da  $C/C_0$ , com uma média de  $R^2$  de 0,995 evidenciando o bom ajuste do modelo aos dados experimentais. Esse comportamento não foi encontrado ao modelar as curvas completas ( $C/C_0 = 0,95$ ), a justificativa se dá devido a assimetria das curvas de ruptura.

**Tabela 4.13** – Parâmetros do modelo de Bohart-Adams para as curvas de ruptura do DCF.

Variáveis operacionais				Variáveis resposta			Bohart-Adams			
Massa (g)	Concentração (mg. L <sup>-1</sup> )	Vazão (ml.min <sup>-1</sup> )		t <sub>TRUP</sub>	t <sub>SAT</sub>	q <sub>SAT</sub>	k <sub>BA</sub>	No	R <sup>2</sup>	QME
1	2	10	5	20,4	210	1,05	0,0245	434,56	0,991	0,003
2	6	10	5	33,5	614,8	1,37	0,0069	398,54	0,988	0,003
3	2	50	5	19,3	123,9	4,68	0,0042	2433,87	0,999	0,000
4	6	50	5	19,3	351,4	2,9	0,0029	1146,83	0,998	0,001
5	2	10	10	14,5	258,3	2,31	0,0370	618,66	0,994	0,002
6	6	10	10	10,6	167,2	0,35	0,0293	219,95	0,993	0,002
7	2	50	10	12,3	270	7,24	0,0100	2587,45	0,998	0,001
8	6	50	10	12	180	2,74	0,0087	1013,83	0,996	0,002
PC**	4	30	7,5	18,4	360	3,52	0,0111	986,59	0,997	0,001
				Média			0,0150		0,995	0,002
				Desvio Padrão			0,0122		0,004	0,001

$k_{BA}$  e  $No$  são os parâmetros do modelo de Bohart-Adams, em  $L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$  e  $mg \cdot L^{-1}$ , respectivamente.

\*\*Média do ponto central

**Fonte:** Elaborado pela autora, 2024.

Assim como verificado no modelo de Thomas, a concentração inicial teve efeito negativo sobre a constante cinética do modelo de Bohart-Adams. Os valores de  $k_{BA}$  diminuíram com o aumento da concentração inicial de DCF e comparando os experimentos 1 e 3, que diferem apenas na concentração inicial, ao elevar a concentração de 10 para 50  $mg \cdot L^{-1}$ ,  $k_{BA}$  saiu de 0,0245 para 0,0042  $L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ . Mansouri *et al.* (2024) relataram comportamento semelhante ao avaliar remoção de anti-inflamatórios em argilominerais.

Segundo Franco *et al.* (2018), a constante está relacionada à cinética de adsorção e o decréscimo dessa constante com o aumento da concentração inicial indica que a cinética global do sistema é controlada pela transferência de massa externa na primeira fase de operação da coluna.

Ainda avaliando os valores de  $k_{AB}$ , observa-se que os valores da constante cinética aumentaram com o aumento da vazão, indicando que a cinética de adsorção na parte inicial da adsorção ( $C/C_0=0,5$ ) é governada pela transferência de massa externa. Em contrapartida, quando as massas de carvão ativado foram aumentadas, os valores de  $k_{AB}$  diminuíram.

Araújo *et al.* (2022) afirmam que esse fenômeno ocorre porque, à medida que vazão aumenta, menor é o tempo de contato do soluto presente na solução com o leito empacotado, dificultando a difusão intra-partícula nos poros e tornando a adsorção mais superficial. Nordin *et al.* (2023) ao avaliar remoção de aspirina em quitosana modificada, encontraram comportamentos semelhantes ao aplicar o modelo de Bohart-Adams aos dados experimentais das curvas de ruptura.

Em relação a capacidade máxima volumétrica ( $N_0$ ), a massa teve efeito negativo, em que, ao elevar a massa obteve menores valores de  $N_0$ . Comparando os experimentos 3 e 4, a capacidade máxima volumétrica saí de 2433,87 para 1146,83  $\text{mg. L}^{-1}$ , com incremento de massa de 2 para 6 gramas. A diminuição do valor de  $N_0$  com o aumento da quantidade de adsorvente se dá devido à maior disponibilidade de sítios para a adsorção, nesse cenário, ocorre um subaproveitamento do carvão ativado.

Em contrapartida, ao avaliar a influência da concentração inicial, observou-se que a mesma apresentou efeito positivo, em que,  $N_0$  apresentou valores maiores ao elevar a concentração inicial. Comparando os experimentos 1 e 3, a capacidade máxima volumétrica saí de 434,56 para 2433,87  $\text{mg. L}^{-1}$ , quando a concentração inicial foi aumentada de 10 para 50  $\text{mg. L}^{-1}$ . Franco *et al.* (2018), Fernandez *et al.* (2023) Mansouri *et al.* (2024), relataram comportamento semelhante ao realizar a modelagem das curvas de ruptura.

Ao avaliar a influência da vazão sobre a constante volumétrica, observou-se que, nos experimentos 1 e 5; 3 e 7, realizados com massa de 2g, o acréscimo de vazão teve influência positiva, em que, os valores de  $N_0$  subiram. Já para os experimentos conduzidos com massa de 6g (2 e 6; 4 e 8), o acréscimo de vazão teve influência negativa, em que, valores menores de  $N_0$  foram observados. A possível justificativa é que o

acréscimo de massa, por ter apresentado influência negativa, ocultou o efeito da vazão sob a constante volumétrica.

#### 4.5.1.3 Yan

O modelo de Yan, ou *modelo modified dose-response*, foi proposto para minimizar os erros do modelo de Thomas, especialmente para tempos de operação muito longos ou muito curtos (Franco *et al.*, 2018). Ele é amplamente utilizado para descrever curvas de ruptura através da estimativa da quantidade adsorvida pela coluna de leito fixo, os parâmetros são  $q_Y$ , em  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , e da constante cinética,  $k_Y$  em  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

A Tabela 4.14 apresenta os valores calculados para os dois parâmetros do modelo de Yan e os coeficientes de determinação obtidos com os ajustes aos dados experimentais das curvas de ruptura. O modelo apresentou bons ajustes aos dados experimentais, com  $R^2$  acima de 0,94, com média de 0,965 e erro médio quadrático de 0,005.

**Tabela 4.14** – Parâmetros do modelo de Yan para as curvas de ruptura.

Variáveis operacionais				Variáveis resposta			Yan					
Massa (g)	Concentração ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Vazão ( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ )		$t_{\text{RUP}}$	$t_{\text{SAT}}$	$q_{\text{SAT}}$	$k_Y$	$q_Y$	erro	$q_{\text{SAT}}^*$	$R^2$	QME
1	2	10	5	20,4	210	1,05	0,0021	0,7760	26,1%		0,980	0,004
2	6	10	5	33,5	614,8	1,37	0,0008	0,8429	38,5%		0,969	0,005
3	2	50	5	19,3	123,9	4,68	0,0005	4,1578	11,2%		0,994	0,001
4	6	50	5	19,3	351,4	2,9	0,0003	1,7952	38,1%		0,980	0,003
5	2	10	10	14,5	258,3	2,31	0,0029	1,1710	49,3%		0,939	0,009
6	6	10	10	10,6	167,2	0,35	0,0022	0,3472	0,8%		0,946	0,007
7	2	50	10	12,3	270	7,24	0,0009	4,5741	36,8%		0,957	0,007
8	6	50	10	12	180	2,74	0,0007	1,5091	44,9%		0,961	0,006
PC**	4	30	7,5	18,4	360	3,52	0,0008	1,6566	52,9%		0,953	0,007
Média							0,00124	1,87	33,2%		0,964	0,005
Desvio Padrão							0,0009	1,49	0,17		0,018	0,002

$k_Y$  e  $q_Y$  são os parâmetros do modelo de Yan, em  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  e  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente.

\*cálculo do erro relativo entre a quantidade adsorvida experimental até o ponto de saturação e a quantidade adsorvida estimada pelo modelo.

\*\*Média do ponto central

**Fonte:** Elaborado pela autora, 2024.

Pode ser observado que a massa de adsorvente e a concentração inicial apresentaram efeito negativo sobre a constante cinética, em que, os valores de  $k_Y$  decaíram com o aumento dessas variáveis. Esse mesmo resultado foi observado nos ajustes dos modelos de Thomas e Bohart-Adams.

Já para quantidade adsorvida estimada pelo modelo, observa-se que,  $q_Y$  aumento com o aumento da concentração inicial e diminuiu com o incremento de massa de adsorvente.

Ao avaliar a influência da vazão, observou-se que, nos experimentos 1 e 5; 3 e 7, realizados com massa de 2g, o acréscimo de vazão teve influência positiva, em que, os valores de  $q_Y$  subiram. Já para os experimentos conduzidos com massa de 6g (2 e 6; 4 e 8), o acréscimo de vazão teve influência negativa, em que, valores menores de  $q_Y$  foram observados. A possível justificativa é que o acréscimo de massa, por ter apresentado influência negativa, ocultou o efeito da vazão sob a constante volumétrica. Esse mesmo comportamento foi observado no ajuste do modelo de Bohart-Adams.

#### 4.5.1.4 Yoon-Nelson

O modelo estabelecido por Yoon-Nelson assume que a taxa de adsorção para cada adsorvato é proporcional à capacidade de adsorção e à taxa de avanço do adsorvato sobre o carvão ativado. Esse é um dos modelos mais simples, pois não requer características do adsorvato, do adsorvente ou parâmetros da coluna. O modelo pressupõe um avanço de 50% no tempo chamado de  $\tau$ . Portanto, devido à sua natureza simétrica para as curvas de ruptura, o leito estará completamente saturado tempo =  $2\tau$  (Delgado *et al.*, 2022).

A Tabela 4.15 mostra os valores de  $k_{YN}$  e  $\tau$ . Observou-se que os valores da constante cinética aumentaram à medida que a vazão de alimentação e concentração inicial foram elevadas. Nordin *et al.* (2023), relataram resultados semelhantes ao ajustar o modelo aos dados experimentais de curva de ruptura para remoção de aspirina em quitosana modificada.

Ainda avaliando os valores da constante cinética, observou-se que  $k_{YN}$  reduziu com o incremento da massa de carvão ativado, esse comportamento pode ser explicado, uma vez que, o incremento de massa de adsorvente fornece um maior número de sítios ativos e por sua vez, requerem mais tempo para atingir 50% de saturação do adsorvato.

**Tabela 4.15** – Parâmetros do modelo de Yoon-Nelson para as curvas de ruptura.

Variáveis operacionais				Variáveis resposta			Yoon-Nelson					
Massa (g)	Concentração (mg. L <sup>-1</sup> )	Vazão (ml.min <sup>-1</sup> )		t <sub>TRUP</sub>	t <sub>SAT</sub>	q <sub>SAT</sub>	k <sub>YN</sub>	$\tau$ MODELO	$\tau$ <sub>EXP</sub>	*erro $\tau$	R <sup>2</sup>	QME
1	2	10	5	20,4	210	1,05	0,1530	31,65	29,74	6,0%	0,966	0,006
2	6	10	5	33,5	614,8	1,37	0,0229	111,62	73,12	34,5%	0,883	0,017
3	2	50	5	19,3	123,9	4,68	0,1615	33,91	32,45	4,3%	0,987	0,002
4	6	50	5	19,3	351,4	2,9	0,0897	43,65	39,04	10,6%	0,957	0,007
5	2	10	10	14,5	258,3	2,31	0,1773	23,29	20,17	13,4%	0,902	0,014
6	6	10	10	10,6	167,2	0,35	0,1506	21,02	18,00	14,4%	0,883	0,014
7	2	50	10	12,3	270	7,24	0,2715	18,58	17,05	8,2%	0,939	0,010
8	6	50	10	12	180	2,74	0,2246	18,60	16,84	9,5%	0,936	0,009
PC**	4	30	7,5	18,4	360	3,52	0,1515	29,30	26,71	8,8%	0,927	0,011
							Média	0,1558		12,2%	0,931	0,010

	Desvio Padrão	0,071	8,9%	0,036	0,005
--	---------------	-------	------	-------	-------

$k_{YN}$  e  $\tau$  são os parâmetros do modelo de Yoon-Nelson, em  $\text{min}^{-1}$  e  $\text{min}$ , respectivamente.  
\*cálculo do erro relativo entre a  $\tau$  experimental e o  $\tau$  estimado pelo modelo.

**Fonte:** Elaborado pela autora, 2024.

#### 4.5.2 Comparação entre os modelos analíticos

A Tabela 4.16 apresenta a média dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) dos ajustes dos experimentos aos modelos de Thomas, Bohart-Adams e Yan. Além disso, também foi calculada a média das quantidades adsorvidas experimental e preditas pelos modelos de Thomas e Yan em termos dos parâmetros  $q_{TH}$  e  $q_Y$  (em  $\text{mg. g}^{-1}$ ), respectivamente.

**Tabela 4.16** – Média das quantidades adsorvidas na saturação estimadas pelos modelos e dos  $R^2$ .

	Thomas	Yan	Bohart-Adams	Yoon-Nelson
Média das Constantes cinéticas (k)	$0,0078 \pm 0,0063$	$0,00124 \pm 0,0009$	$0,0150 \pm 0,0122$	$0,2884 \pm 0,138$
Média $q_{SAT}$	$1,9044 \pm 1,5122$	$1,87 \pm 1,49$	-	-
Média $R^2$	$0,9310 \pm 0,036$	$0,9645 \pm 0,0181$	$0,9948 \pm 0,0036$	$0,931 \pm 0,036$
Média do QME	0,010	0,005	0,002	0,010

**Fonte:** Elaborado pela autora, 2024.

A comparação entre as quantidades adsorvidas na saturação ( $q_{TH}$  e  $q_Y$ ), atrelada a média dos coeficientes de determinação e o QME apontam que o modelo de Yan é o mais adequado para descrever a capacidade de adsorção na com os maiores valores de  $R^2$  e menores valores de QME, em comparação ao modelo de Thomas.

Comparando dados estatísticos dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson, observa-se que ambos apresentam valores iguais de  $R^2$  e QME (Tabelas 4.12, 4.15 e 4.16), quando aplicados ao mesmo conjunto de dados, de forma que os ajustes dos modelos ficam sobrepostos, esse comportamento pode ser observado nos ajustes dos modelos aos dados experimentais apresentados na Figura 4.15.

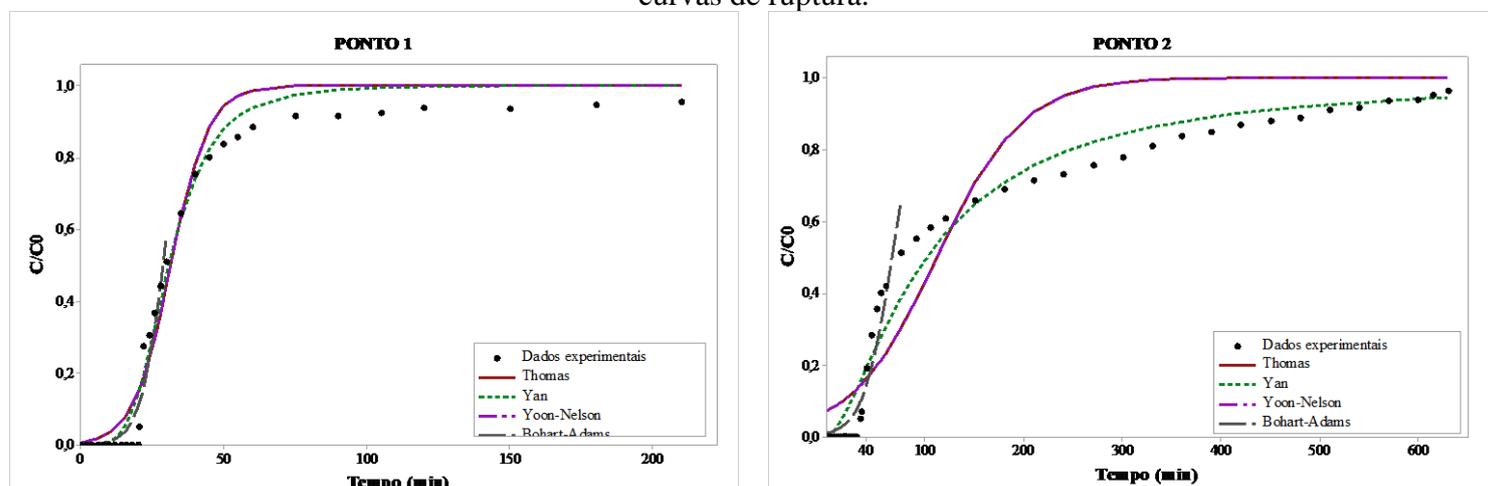
Esse comportamento foi observado em vários artigos consultados, que empregaram esses modelos para modelagem de curvas de ruptura (Chu, 2020; Araújo *et al.* 2022a; Chen *et al.* 2024). De acordo com Chenarani; Lotfollahi, 2024, esse comportamento é esperado, uma vez que, estes modelos são derivados da função de crescimento logístico de dois parâmetros e assim fornecem a mesma qualidade de ajuste. De acordo com Chu (2020) os modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Bohart Adams são matematicamente equivalentes.

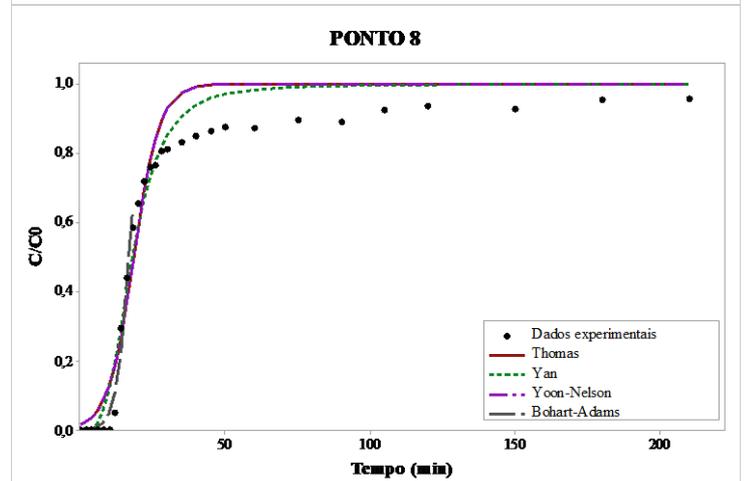
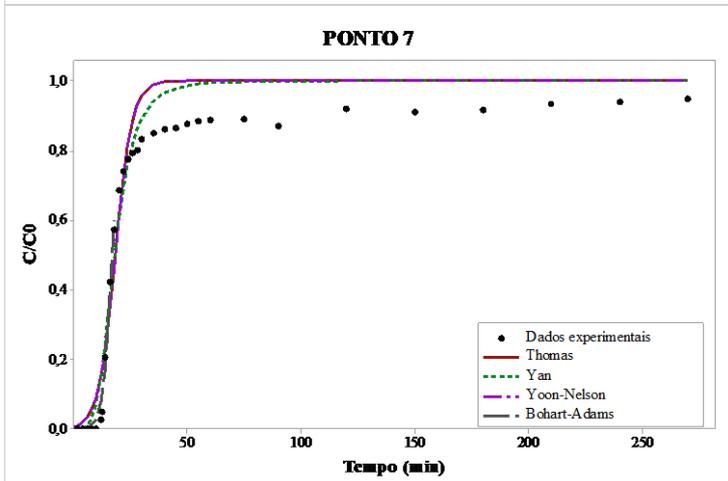
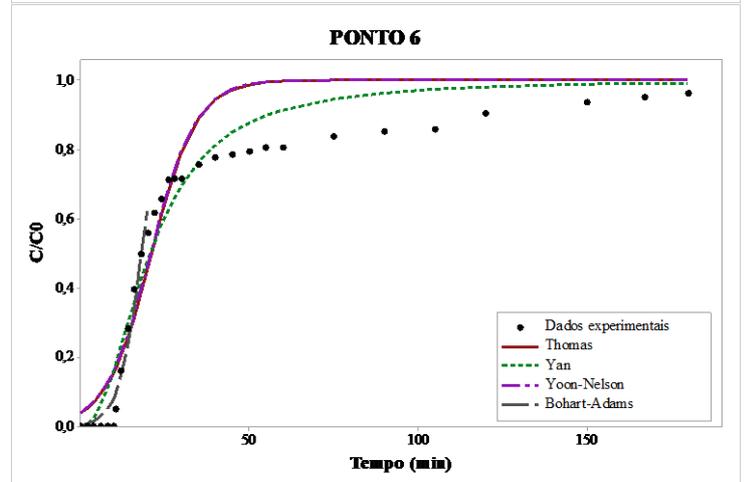
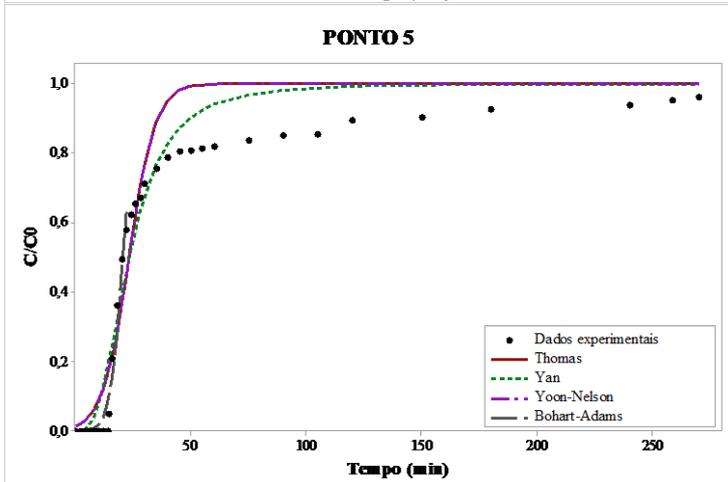
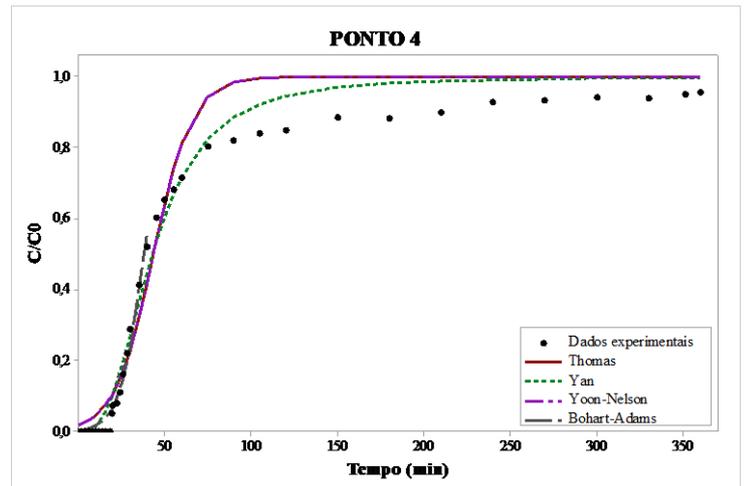
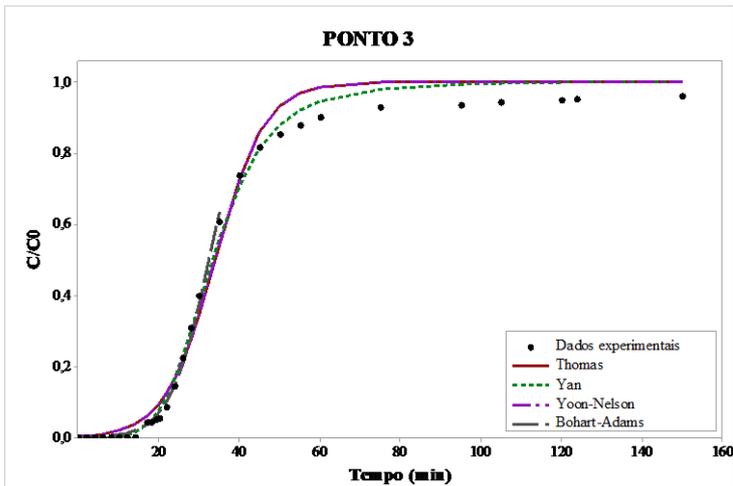
Analisando o modelo de Bohart-Adams, apesar de exibir excelentes coeficientes de correlação e baixos valores de QME, o modelo é destinado a simulação de curvas de ruptura simétricas, o que não é o caso das curvas apresentadas nesse estudo.

O modelo de Bohart-Adams é adequado para reproduzir apenas o comportamento inicial das curvas de ruptura. Nesse estudo, o modelo foi ajustado até cerca de 50% da concentração inicial. Pela Tabela 4.16 observa-se que a aplicação deste modelo foi satisfatória para a etapa inicial das curvas de ruptura, com média dos coeficientes de determinação de 0,9948.

Avaliando a Figura 4.15, observa-se que as curvas de ruptura são assimétricas. As curvas apresentaram um aumento rápido após o ponto de ruptura, seguido de uma desaceleração gradual quando se aproxima do ponto de saturação, comportamento que na literatura é relatado como cauda. Chu; Hashim (2023) relataram comportamento análogo ao modelar curvas de ruptura para remoção de DCF. Os autores relatam que o modelo de Bohart-Adams é incapaz de simular de forma satisfatória as curvas de ruptura assimétricas. Fato que evidencia a aplicação do modelo apenas para curvas simétricas ou a aplicação apenas da fase inicial da curva de ruptura.

**Figura 4.15** – Ajuste dos modelos de Thomas, Yan, Yoon-Nelson e Bohart-Adams as curvas de ruptura.





Fonte: Elaborado pela autora, 2024.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, avaliou-se o carvão ativado granular como adsorvente, para remoção de DCF em solução sintética, uma vez que esse fármaco é comumente detectado em água e efluentes. O adsorvente foi utilizado em duas granulometrias, sendo um com partículas de diâmetro  $<0,149\text{mm}$  e outro com granulometria entre 0,3 e 0,6 mm.

A caracterização se deu com as análises de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , MEV e FTIR. O CAG apresentou ponto de carga zero de 8,3 e as micrografias oriundas do MEV mostram que o material é bastante poroso.

O leito de adsorvente da coluna de adsorção apresentou densidade de empacotamento de  $0,84\text{ g.cm}^{-3}$ , densidade aparente de  $0,54\text{ g.cm}^{-3}$  e porosidade de 0,63. Esses valores são próximos aos reportados na literatura.

O estudo da adsorção em banho finito se deu com a aplicação do planejamento fatorial completo com a finalidade de avaliar as variáveis: massa de adsorvente, concentração inicial da solução, pH e tempo de contato. E os resultados apontaram que a variável pH não apresentou relevância do ponto de vista estatístico.

Para os ensaios de cinética e equilíbrio, foram utilizadas as configurações que apresentaram melhor resposta no planejamento fatorial. No estudo da cinética de adsorção, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais da cinética da quantidade adsorvida no tempo. A isoterma de Sips foi a que melhor representou do DCF.

Para os ensaios realizados em coluna de leito fixo, foi aplicado um planejamento fatorial com três variáveis: massa de adsorvente, concentração da alimentação e vazão, em que foi avaliada a influência dessas variáveis sobre o tempo de saturação da coluna  $t_{\text{SAT}}$  e a quantidade adsorvida -  $q_{\text{SAT}}$ .

Foi observado que o tempo de saturação foi maior com uma maior massa de carvão e menor vazão. O aumento dessas variáveis diminuiu a resistência à transferência de massa do sistema, o que ocasiona uma saturação mais rápida do adsorvente. A concentração não se mostrou significativa, do ponto de vista estatístico.

Para a quantidade adsorvida na coluna, todas as variáveis estudadas se mostraram estatisticamente significativas.

A modelagem das curvas de ruptura foi realizada utilizando quatro modelos analíticos reportados pela literatura: modelo de Thomas, de Bohart-Adams, Yoon-Nelson e Yan. Na comparação entre as médias dos coeficientes de determinação de todos os

experimentos foi observado que o modelo de Yan foi o que melhor reproduziu o comportamento das curvas de ruptura.

O presente trabalho mostrou que os processos de adsorção com carvão ativado granulado, tanto em batelada quanto em coluna de leito fixo, são eficazes para a remoção de DCF, sendo uma tecnologia viável para remoção desse contaminante.

## REFERÊNCIAS

AGÜERA, Ana; BUENO, María Jesús Martínez; FERNÁNDEZ-ALBA, Amadeo. New trends in the analytical determination of emerging contaminants and their transformation products in environmental Waters. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 6, p.3496-3515, 2013. DOI: 10.1007/s11356-013-1586-0

AHMED, Muthanna. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 50, p. 1–10, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2017.01.004>.

AHMED, Muthanna; HAMEED, Bassim. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixedbed column: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, p. 257-266, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.012>

AKSU, Zumriye; GONEN, Ferda. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 5, p. 599–613, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00132-8)

ALI, Iram; ASSIM, Mohd; KHAN, Tabrez. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p.170-183, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>

ALJEBOREE, Aseel; ALSHIRIFI, Abbas.; ALKAIM, Ayad. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 3381-3393, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>

AMÉRICO-PINHEIRO, Juliana Heloisa Pinê; SALOMÃO, Gledson Renan; PASCHOA, Claudomiro Vinicius Moreno; CRUZ, Ianny Andrade; ISIQUE, William Deodato; FERREIRA, Luiz Fernando Romanholo; TORRES, Nádia Hortense; BILAL, Muhammad; IQBAL, Hafiz; SILLANPAA, Mika; NADDA, Ashok Kumar. Effective adsorption of diclofenac and naproxen from water using fixed-bed column loaded with composite of heavy sugarcane ash and polyethylene terephthalate. **Environmental Research**, v. 211, n. 112971, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112971>

ANDRADE, Júlia Resende de; OLIVEIRA, Maria Fernanda; CANEVESI, Rafael Luan Sehn; LANDERS, Richard; SILVA, Meuris Gurgel Carlos da; VIEIRA, Melissa Gurgel Adeodato. Comparative adsorption of diclofenac sodium and losartan potassium in organophilic clay-packed fixed-bed: X-ray photoelectron spectroscopy characterization, experimental tests and theoretical study on DFT-based chemical descriptors. **Journal of Molecular Liquids**, v. 312, n. 113427, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113427>

ANITA, Sofia; HANIFAH, T. Abu; KARTIKA, Ganis. Preparation and characterization of activated carbon from the nipa fruit shell irradiated by microwave: Effect temperatures and time of carbonization, **Materials Today: Proceedings**, v. 87, p. 390-395, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.172>

ANTUNES, Márjore.; ESTEVES, Valdemar.; GUÉGAN, Régis; CRESPO, Janaína; FERNANDES, Andreia.; GIOVANELA, Marcelo. Removal of diclofenac sodium from

aqueous solution by Isabel grape bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 114–121, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.062>

ARAÚJO, Caroline Maria Bezerra de; WERNKE, Gessica; GHISLANDI, Marcos Gomes; DIÓRIO, Alexandre; VIEIRA, Marcelo Fernandes; BERGAMASCO, Rosângela; MOTA SOBRINHO, Maurício Alves da, RODRIGUES, Alírio Egídio. Continuous removal of pharmaceutical drug chloroquine and Safranin-O dye from water using agar-graphene oxide hydrogel: Selective adsorption in batch and fixed-bed experiments. **Environmental Research**, v. 216, n. 114425, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114425>

ARAÚJO, David; OLIVEIRA, Gregory; LOURENÇO, Maria Clara; SILVA, Dennys; DANTAS, Tereza Neuma; RODRIGUES, Marcos Allyson; WANDERLEY NETO, Alcides. Adsorption study of non-ionic ethoxylated nonylphenol surfactant for sandstone reservoirs: Batch and continuous flow systems, **Journal of Molecular Liquids**, v. 366, n. 120313, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120313>

ARAÚJO, Lennon; BEZERRA, Charleston; CUSIOLI, Luis; RODRÍGUEZ, Miguel; GOMES, Raquel; BERGAMASCO, Rosangela. Diclofenac adsorption using a low-cost adsorbent derived from *Guazuma ulmifolia* Lam. fruit via chemical and thermal treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.9, n.106629, 2021. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106629>

ARAÚJO, Ronaldo Kanopf; WOLFF, Delmira Beatriz; CARISSIMI, Elvis. Fármacos em águas residuárias: efeitos ambientais e remoção em wetlands construídos. **Revista DAE**, n. 218, v. 67, p. 137-155, 2019. <https://doi.org/10.4322/dae.2019.039>

AUGIER, Frédéric; LAROCHE, Catherine; BREHON, E. Application of computational fluid dynamics to fixed bed adsorption calculations: Effect of hydrodynamics at laboratory and industrial scale. **Separation and Purification Technology**, v. 63, n. 2, p. 466–474, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.06.007>

AVCU, Tarik; UNER, Osman; GEÇGEL, Unal. Adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution onto sycamore ball activated carbon – isotherms, kinetics, and thermodynamic study. **Surfaces and Interfaces**, v. 24, n. 101097, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101097>.

BAHAMON, Daniel; VEGA, Lourdes. Pharmaceutical Removal from Water Effluents by Adsorption on Activated Carbons: A Monte Carlo Simulation Study. *Langmuir*, v. 33, p. 11146-11155, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01967>

BAKHTA, S; SADAoui, N.; SAMIR, B.; COSME, J.; ALLALOU, O.; DERF, F.; VIEILLARD, J. Successful removal of fluoride from aqueous environment using Al(OH)<sub>3</sub>@AC: column studies and breakthrough curve modeling. *RSC Advances*, v. 14, p. 1-14, 2024. <https://doi.org/10.1039/d3ra06697e>

BARRIOS, José Antônio; BECERRIL, Elias; LEÓN, C.; BARRERA-DÍAZ, Carlos; JIMÉNEZ, Blanca Elena. Electrooxidation treatment for removal of emerging pollutants in wastewater sludge. **Fuel**, v. 149, p. 23-33, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.055>

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Unicamp, 2001, 401p.

BENJELLOUN, Mohammed; MIYAH, Youssef; EVRENDILEK, Gulsun Akdemir; ZERROUQ, Farid; LAIRINI, Sanae. Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 103031, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103031>

BHADRA, B. N.; JHUNG, S. H. A remarkable adsorbent for removal of contaminants of emerging concern from water: Porous carbon derived from metal azolate framework-6. **Journal of Hazardous Materials**, v. 340, p. 179–188, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.011>.

BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000400015>

BILAL, Muhammad; ADEEL, Muhammad; RASHEED, Tahir; ZHAO, Yuping; IQBAL, Hafiz. Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation – A review. **Environment International**, v. 124, p. 336–353, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.011>

BILAL, Muhammad; RASHEED, Tahir.; MEHMOOD, Shahid; TANG, Hongzhi; FERREIRA, Luiz Fernando Romanholo.; BHARAGAVA, Ram Naresh; IQBAL, Hafiz. Mitigation of environmentally-related hazardous pollutants from water matrices using nanostructured materials: A review. **Chemosphere**, v. 253, n. 126770, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126770>

BOAS, Naiza; CASARIN, Juliana; CAETANO, Josiane; GONÇALVES JUNIOR, Affonso; TARLEY, César; DRAGUNSKI, Douglas. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 12, p. 1359-1366, 2012. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662012001200014>

BORAH, Meenakshi; KONWAR, Ulkamoni; GOGOI, Progyani; BORUAH, Prerona; BORA, Jyotishka Gourav; GARG, Subhankor; AHMED, Tobiul Hussaiun; DAS, Bipul. Decolorization of tea industry wastewater utilizing tea waste bio-adsorbent in fixed-bed adsorption column: breakthrough curves analysis and modeling. **Sustainable Water Resources Management**, v. 10, n. 37, 2024. <https://doi.org/10.1007/s40899-023-01020-z>

BORBA, C. E.; GUIRARDELLO, Reginaldo; SILVA, Edson Antônio; VEIT, Márcia Terezinha; TAVARES, Célia Regina. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, p. 184-191, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.04.001>

BORGES, Rívea; MINILLO, Alessandro; LEMOS, Eliana Gertrudes; PRADO, Heloiza Ferreira; TANGERINO, Edson Pereira. Uso de filtros de carvão ativado granular associado a microrganismos para remoção de fármacos no tratamento de água de abastecimento. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 4, p. 709-720, 2016. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522016118787>

CARVALHO FILHO, A. F. Método de volumes finitos aplicados à condução de calor: Uma abordagem com Phyton. 1º Edição: São Luiz, 2019.

CARVALHO, Roseanne Santos; ARGUELHO, Maria de Lara Palmeira; FACCIOLI, Gregório; OLIVEIRA, Rômulo Alves; PASSOS, Erik Santos; SILVA, Alanna Vieira;

- SANTOS, Beatriz Feitosa Sandes. Utilização do biocarvão de bagaço de laranja na remoção de tetraciclina em água residuária. *Revista Matéria*, v. 26, n. 2, 2021. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210002.1280>
- CHEN, Kuei-Hsiang; LAI, You-Ren; HANH, Nguyeb The Duc. Breakthrough curve modeling for lysozyme by ion-exchange nanofiber membrane: Linear and nonlinear analysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 160, n. 105198, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.105198>
- CHENARANI, Benthohoda; LOFTOLAH, Mohammed Nader. Granulated graphene oxide-activated carbon for adsorptive removal of diclofenac sodium and ibuprofen in a continuous fixed-bed column. *Materials Chemistry and Physics*, n. 129506, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129506>
- CHU, Khim Hoong; HASHIM, Mohd Ali. Adsorptive removal of pharmaceutical contaminants: Accurate description of tailing breakthrough curves. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 111025, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111025>
- CHU, Khim; HASHIM, Mohd. Adsorptive removal of pharmaceutical contaminants: Accurate description of tailing breakthrough curves, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 111025, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111025>
- CHU, Kim Hoong. Improved fixed bed models for metal biosorption, *Chem. Eng. Journal*, v. 97, p. 233-239, 2004. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00214-6](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00214-6)
- COSGROVE, Stephanie; JEFFERSON, Bruce; JARVIS, Peter. Pesticide removal from drinking water sources by adsorption: a review. *Environ. Technol.*, v. 8, p.1–24, 2019. <https://doi.org/10.1080/21622515.2019.1593514>
- COSTA, Raylime Louise; NASCIMENTO, Rafael Alves; ARAÚJO, Raíssa Cristine; VIEIRA, Melissa Gurgel; SILVA, Meuris Gurgel; CARVALHO, Samira Maria Leão; FARIA, Lênio José. Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) from water with activated carbons synthesized from waste murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.): Characterization and adsorption studies. *Journal of Molecular Liquids*, v. 18, n. 116980. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116980>
- COSSICH, Eneida Sala; SILVA, Edson Antônio; TAVARES, Célia Regina; CARDOZO FILHO, Lúcio; RAVAGNANI, Tereza Massako. Biosorption of Chromium(III) by Biomass of Seaweed *Sargassum* sp. in a Fixed-Bed Column, *Adsorption*, v. 10, p. 129–138, 2004. <https://doi-org.ez121.periodicos.capes.gov.br/10.1023/B:ADSO.0000039868.02942.47>
- CRISTÓVÃO, Maria Beatriz, JANSSENS, Raphael, YADAV, Ankush, PANDEY, Shailesh; LUIS, Patrícia; VAN DER BRUGGEN, Barth; ; DUBEY, Kashyap Kumar; MANDAL, Mrinal Kanti; CRESPO, João Goulão; Pereira, Vanessa Jorge. Predicted concentrations of anticancer drugs in the aquatic environment: What should we monitor and where should we treat?. *Journal of Hazardous Materials*, n. 122330, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122330>
- CRUZ, Diego Bongiorno; ARANTES, Eudes José; CARVALHO, Karina Querne; PASSIG, Fernando Hermes; Kreutz, Cristiane; GONÇALVES, Morgana Suszek. Avaliação do comportamento hidrodinâmico de reator anaeróbio de manta de lodo e

fluxo ascendente com diferentes configurações do sistema de distribuição do afluente utilizando fluidodinâmica computacional. **Eng. Sanit. Ambient.** v. 21, n. 04, p. 1-10, 2016. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522016127299>

DANIAL, Rabiatuladawiyah; SOBRI, Shafreeza; ABDULLAH, Luqman; MOBAREKEH, Mohsen Nourouzi. FTIR, CHNS and XRD analyses define mechanism of glyphosate herbicide removal by electrocoagulation. **Chemosphere**, v 233 p. 559-569, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.010>

DELGADO, Nasly; MARINO, Damián; CAPPARELLI, Alberto; CASAS-ZAPATA, Juan; NAVARRO, Agustín. Pharmaceutical compound removal using down-flow fixed bed filters with powder activated carbon: A novel configuration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 107706, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107706>

DENG, Yu; XIAO, Tong; SHE, Ailun; LI, Xiaodong; CHEN, Wenqing; AO, Tianqi; NI, Fuquan. One-step synthesis of iron and nitrogen co-doped porous biochar for efficient removal of tetracycline from water: Adsorption performance and fixed-bed column. **Journal of Environmental Management**, v. 352, n. 119984, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119984>

DI GENNARO, Gianfranco; PAPADOLI, Rosa, LICATA, Francesca; NOBILE, Carmelo. The environmental pollution's influence on public health: general principles and case studies. Membrane **Technologies in Environmental Protection and Public Health**, p. 77-100, 2023. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824103-5.00008-5>

DI LORENZO, Tiziana.; CIFONI, Marco; BARATTI, Mariella; PIERACINI, Giuseppe; DI MARZIO, Walter Darío; GALASSI, Diana. Four scenarios of environmental risk of diclofenac in European groundwater ecosystems. **Environmental Pollution**, v. 287, n. 117315, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117315>

DIEL, Júlia; FRANCO, Dison; NUNES, Isaac; PEREIRA, Hércules; MOREIRA, Kelly; BURGO, Thiago; FOLETTO, Edson; DOTTO, Guilherme. Carbon nanotubes impregnated with metallic nanoparticles and their application as an adsorbent for the glyphosate removal in an aqueous matrix. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 105178, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105178>.

DIETRICH, Daniel, WEBB, Simon, PETRY, Thomas. Hot spot pollutants: pharmaceuticals in the environment. **Toxicology Letters**, v. 131, p. 1-3, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00062-0)

DOUDA, Mohamed; AKOWANOU, Akuemaho; MAHUNON, Reine; ADJINDA, Chris; PÉPIN, Martin pépin; DROGUI, Patrick. Optimal removal of diclofenac and amoxicillin by activated carbon prepared from coconut shell through response surface methodology. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 000482, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.08.004>.

DUBEY, Shashi Prabha; DWIVEDI, Amarendra Dhar Dwivedi; LEE, Changha; KNOW, Young-Nam; SILLANPAA, Mika; MA, Lena. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 1126-1132, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.051>

FALANDYSZ, Jersy; LIU, Guorui; RUTKOWSKA, Malgorzata. Analytical progress on emerging pollutants in the environment: An overview of the topics. **Trends in**

**Analytical Chemistry**, v. 175, n. 117719, 2024.  
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117719>

FERNANDEZ, Rubie; ESTRADA, Renz; TOMON, Tomas; DINGCONG, Roger; AMPARADO, Ruben; CAPANGPANGAN, Rey; MALALUAN, Roberto; DUMANCAS, Gerard; LUBGUBAN, Alona; ALGUNO, Arnold; BACOSA, Hernando; LUBGUBAN, Arnold. Experimental Design and Breakthrough Curve Modeling of Fixed-Bed Columns Utilizing a Novel 3D Coconut-Based Polyurethane-Activated Carbon Composite Adsorbent for Lead Sequestration. **Sustainability**, v. 15, n. 14344, 2023. <https://doi.org/10.3390/su151914344>

FIORENTIN, L. D.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUÍÑONES, F. R.; TRIGUEROS, D. E. G.; KROUMOV, A. D.; MANENTI, D. R.; BORBA, C. E. Biosorption of the reactive blue 5G dye in a fixed bed column packed with orange bagasse: Experimental and mathematical modelling. **Separation Science and Technology**, v.50, p.2267-2275, 2015. <https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1047453>

FRANCO, Marcela Andrea Espinola de; CARVALHO, Cassandra Bonfante de; BONETTO, Mariana Marques; SOARES, Rafael de Pelegrini; FÉRIS, Liliana Amaral. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 947-956, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.197>

FRANCO, Marcela Andrea Espinola de; CARVALHO, Cassandra Bonfante de; BONETTO, Mariana Marques; SOARES, Rafael de Pelegrini; FÉRIS, Liliana Amaral. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.138>

GAFFNEY, Vanessa de Jesus; CARDOSO, Vitor Vale; RODRIGUES, Alexandre; FERREIRA, Elisabete; BENOLIEL, Maria João; ALMEIDA, Cristina. Análise de fármacos em águas por spe-uplc-esi-ms/ms. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p.138-149, 2014. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100023>

GANZENKO, Oleksandra; OTURAN, Nihal; SIRÉS, Ignasi; HUGUENOT, David; HULLEBUSCH, Eric; ESPOSITO, Giovanni; OTURAN, Mehmet. Fast and complete removal of the 5-fluorouracil drug from water by electro-Fenton oxidation. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, p. 281-286, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0659-6>

GARCIA, John Jomari; NUÑES, Julius Andrew; SALAPARE, Hernando; VASQUEZ JR, Magdaleno. Adsorption of diclofenac sodium in aqueous solution using plasma-activated natural zeolites. **Result in Physics**, v. 15, n. 102629, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102629>

GARCÍA-MATEOS, Francisco, RUIZ-ROSAS, Ramiro, MARQUÉS, Maíra, COTORUELO, Luis, RODRÍGUEZ-MIRASOL, José; CORDERO, Tomás. Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 18–30, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.144>

GARLINDO-MIRANDA, J.; GUÍZAR-GONZÁLEZ, C.; BECERRIL-BRAVO, E. J.; MOELLER-CHÁVEZ, G.; LEÓN-BECERRIL, E.; VALLEJO-RODRÍGUEZ, R. Occurrence of emerging contaminants in environmental surface waters and their analytical methodology – a review. **Water Supply**, v. 19, n. 7, p. 1871-1884, 2019. doi.org/10.2166/ws.2019.087.

GEORGIN, Jordana.; SALOMÓN, Yamil; FRANCO, Dison; NETTO, Matias; PICCILLI, Daniel; PERONDI, Daniele; SILVA, Luis; FOLETTO, Edson; DOTTO, Guilherme. Development of highly porous activated carbon from Jacaranda mimosifolia seed pods for remarkable removal of aqueous-phase ketoprofen. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 105676, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105676>

GHOLAMIYAN, Soheila; HAMZEHLUO, Majid; FARROKHNIA, Aabdolhadi. RSM optimized adsorptive removal of erythromycin using magnetic activated carbon: Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamic studies. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 17, n. 100309, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100309>

GIL, A.; ASSIS, F. C. C.; ALBENIZ, S.; KORILI, S. A. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 1032–1040, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.078>

GUERRA, Paula; KIM, Min-gu; SHAH, Ariba; ALAEE, Mehran; SMYTH, Shirley Anne. Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. **Science of The Total Environment**, v. 473, p. 235–243, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.008>

GUIZA, Sami. Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel. **Ecological Engineering**, n. 99, p. 134-140. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.043>

GUNAYDIN, Caner; BILGE, Sirri. Effects of Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs at the Molecular Level. **The Eurasian Journal of medicine**, v. 50, n. 2, 2018. doi:10.5152/eurasianjmed.2018.0010

GURUGE, Keerthi; GOSWAMI, Prasun; TANOUE, Rumi; NOMIYAMA, Key; WIJESEKARA, R. G. S.; DHARMARATNE, Tilak. First nationwide investigation and environmental risk assessment of 72 pharmaceuticals and personal care products from Sri Lankan surface waterways. **Science of The Total Environment**, 2019. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.07.042

GUTSCHE, R.; BUNKE, G. Modelling the liquid-phase adsorption in packed beds at low Reynolds numbers: An improved hydrodynamic model. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 4203–4217, 2008.

HARO, N. K.; VECCHIO, P. D. V.; MARCILIO, N. R.; FERIS, L. A. Removal of atenolol by adsorption e Study of kinetics and equilibrium. **Journal of Cleaner Production**, v. 154, p. 214-219, 2017.

HAROUN, Y.; RAYNAL, L. Use of Computational Fluid Dynamics for Absorption Packed Column Design. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles**, v. 71, n. 43, p. 1-18, 2016.

HEEB, L.; JENNER, E.; COCK, M.J W.; Climate-smart pest management: building resilience of farms and landscapes to changing pest threats. **Journal of Pest Science**, v. 92, p. 951–969, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10340-019-01083-y>.

HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. **Water Research**, v. 91, p. 156–173, 2016. doi:10.1016/j.watres.2016.01.008

<https://doi.org/10.1080/21622515.2019.1593514>.

IEDA, Teruyo; HASHIMOTO, Shunji. GC x GC and computational strategies for detecting and analyzing environmental contaminants. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 165, n. 117118, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117118>

IZADI, Parniam; IZADI, Parin; SALEM, Rana; PAPRY, Sifat Azad; MAGDOULI, Sara; PULICHARLA, Rama; BRAR, Satinder Kaur. Non-steroidal anti-inflammatory drugs in the environment: Where were we and how far we have come?.

**Environmental Pollution**, v. 267, n. 115370, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115370>

JAURIS, I. M.; MATOS, C. F.; SAUCIER, C.; LIMA, E. C.; ZARBIN, A. J. G.; FAGAN, S. B.; MACHADO, F. M.; ZANELLA, I. Adsorption of sodium diclofenac on graphene: a combined experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 3, p. 1-36, 2016. DOI: 10.1039/C5CP05940B

JHATIAL, A. A.; GOH, W. I.; MOHAMAD, N.; SOHU, S.; LAKHIAR, M. T. Utilization of Palm oil fuel ash and eggshell powder as partial cement replacement – A review. **Civil Engineering Journal**, v. 4, n. 8, p. 1977-1984, 2018.

JIANG, Songshan; LYU, Yang; ZHANG, Jie; ZHANG, Xu; YUAN, Min; ZHANG, Zhihan; JIN, Gang; HE, Bai; XIONG, Wei; Yi, Huan. Continuous adsorption removal of organic pollutants from wastewater in a UiO-66 fixed bed column. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 12, n. 111951, 2024.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.111951>

JODEH, S., ABDELWAHAB, F., JARADAT, N., WARAD, I.; JODEH, W. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated carbon (CTAC). **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 20, n. 1, p. 32–38, 2016. doi:10.1016/j.jaubas.2014.11.002

JUELA, Diego; VERA, Mayra; CRUZAT, Christian; ALVAREZ, Ximena; VANEGAS, Eulalia. Mathematical modeling and numerical simulation of sulfamethoxazole adsorption onto sugarcane bagasse in a fixed-bed column.

**Chemosphere**, v. 280, n. 130687, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130687>

KAYIWA, R.; KASEDDE, H.; LUBWAMA, M.; KIRABIRA, J. B. The potential for commercial scale production and application of activated carbon from cassava peels in Africa: A review. **Bioresource Technology Reports**, v. 15, n. 100772, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100772>.

KOLECKA, Katarzyna; GAJEWSKA, Magdalena; CABAN, Magda. From the pills to environment – Prediction and tracking of non-steroidal anti-inflammatory drug concentrations in wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 825, n.153611, 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153611>

KOSMA, C.I.; NANNOU, C.I.; BOTI, V.I.; ALBANIS, T.A. Psychiatric and selected metabolites in hospital and urban wastewaters: Occurrence, removal, mass loading, seasonal influence and risk assessment. **Sci. Total Environ.** v. 659, p. 230–239, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.421>

KUMAR, Rahul; SARMAH, Ajit; PADHYE, Lokesh. Fate of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant with parallel secondary wastewater treatment train. *Journal of Environmental Management*, v. 233, p. 649-659, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.062>

KYZAS, G. Z.; DELIYANNI, E. A. Modified activated carbons from potato peels as green environmental-friendly adsorbents for the treatment of pharmaceutical effluents. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 97, p. 135-144, 2015.

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. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.01.096

LI, Z.; LIU, X.; HUANG, Z.; HU, S.; WANG, J.; QIAN, Z.; GONG, T. Occurrence and ecological risk assessment of disinfection byproducts from chlorination of wastewater effluents in East China. **Water Research.**, 2019. doi:10.1016/j.watres.2019.03.072

LIANG, X. X.; OMER, A. M.; HU, Z.; WANG, Y.; YU, D.; OUYANG, X. Efficient adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions using magnetic amine functionalized chitosan. **Chemosphere**, v. 217, p. 270-278 2018. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.11.023

LIN, X., XU, J., KELLER, A. A., HE, L., GU, Y., ZHENG, W., ... LI, G. Occurrence and risk assessment of emerging contaminants in a water reclamation and ecological reuse project. **Science of The Total Environment**, v. 744, n. 140977, 2020. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140977

LONAPPAN, L.; PULICHARLA, R.; ROUISSI, T.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y.; VALERO, J. R. Diclofenac in municipal wastewater treatment plant: quantification using laser diode thermal desorption - atmospheric pressure chemical ionization - tandem mass spectrometry approach in comparison with an established liquid chromatography-electrospray ionization - tandem mass spectrometry method. **Journal of Chromatography**, v. 1433, p. 106-113, 2016.

LONAPPAN, L.; ROUISSI, T.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. Na insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 386-394, 2018.

LONAPPAN, Linson; ROUISSI, Tarek; LIU, Yuxue; BRAR, Satinder Kaur; SURAMPALI, Rao. Removal of diclofenac using microbiochar fixed-bed column bioreactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 102894, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102894>

LOUADJ, Amel; BOURAS, Omar; HOUARI, Sihem; EZZEROUG, Kaouther; HOUARI, Mohamed; KOURDALI, Sidali. Synthesis and characterization of new generation of sorbent materials and their application in the elimination of diclofenac: Numerical analysis using Comsol software. **Desalination and Water Treatment**, v. 317, n. 100119, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100119>

- LUNA, M. D. G.; MURNIATI, B.; W., RIVERA, K. K. P.; ARAZO, R. O. Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents derived from cocoa pod husks. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1465-1474, 2016. doi:10.1016/j.jece.2017.02.018
- LYKOGIANNI, M. BEMPELOU, E.; KARAMAOUNA, F.; ALIFERIS, K. A. Do pesticides promote or hinder sustainability in agriculture? The challenge of sustainable use of pesticides in modern agriculture. **Science of the Total Environment**, v. 795, n. 148625, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148625>
- MAIA, G. S.; ANDRADE, J. R.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Powder Technology**, v. 345, p. 140-150, 2019.
- MALISKA, C. R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 454 p.
- MANSOURI, Fatma; CHOUCHENE, Khawla; WALI, Ahmed; LABILLE, Jerome; ROCHE, Nicolas; KSIBI, Mohamed. Adsorption of anti-inflammatory and analgesic drugs traces in water on clay minerals. **Chemosphere**, v. 353, n. 141469, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141469>
- MARIANA, M.; KHALIL, A.; MISTAR, E. M.; YAHYA, E. B.; ALFATAH, T.; DANISH, M.; AMAYREH, M. Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, n. 102221, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102221>.
- MARIN, P.; BERGAMASCO, R.; MÓDENES, A. N.; PARAISO, P.; HAMOUDI, S. Synthesis and characterization of graphene oxide functionalized with MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and supported on activated carbon for glyphosate adsorption in fixed bed column. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 123, p. 59–71, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.12.027>.
- MARIN, P.; BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; DE OLIVEIRA, S. P. D.; KROUMOV, A. D. Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models. **Environmental Technology**, v. 35, n. 18, p. 2356-2364, 2014. doi:10.1080/09593330.2014.904445
- MARMON, P., OWEN, S. F., CASALUCI-MARGIOTTA, L. Pharmacology-informed prediction of the risk posed to fish by mixtures of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in the environment. **Environment International**, v. 146, n. 106222, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106222>
- MCGETTIGAN, P.; HENRY, D. USE of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs That Elevate Cardiovascular Risk: An Examination of Sales and Essential Medicines Lists in Low-, Middle-, and High-Income Countries. **PLoS Medicine**, v. 10, n. 2, 2013. doi:10.1371/journal.pmed.1001388
- MELO, D.Q.; LIMA, A. C. A.; BARROS, A. L.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F. Equilíbrio de adsorção. In: Adsorção: aspectos teóricos e ambientais. Fortaleza: Imprensa universitária, 2014, p. 23-50a.
- MELO, D.Q.; SOUSA NETO, V. O.; NASCIMENTO, R. F. Adsorventes lignocelulósicos. In: Nascimento, *et al.* *Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na*

*remoção de poluentes de efluentes aquosos*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014, p. 55-87.

MISAELIDES, P. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 144, p. 15-18, 2011.

MO, J., YANG, Q., ZHANG, N., ZHANG, W., ZHENG, Y., ZHANG, Z. A review on agroindustrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, v. 227, p. 395–405, 2018.

MOKHATI, A.; BENTURKY, O.; BERNARDO, M.; KECIRA, Z.; MATOS, I.; LAPA, N.; VENTURA, M.; SOARES, O. S. G. P.; REGO, A. M. B.; FONSECA, I. M. Nanoporous carbons prepared from argan nutshells as potential removal agents of diclofenac and paroxetine. **Journal of Molecular Liquids**, v. 326, n. 115368, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115368>.

MONDAL, S.; AIKATA, K.; HALDER, G. Ranitidine hydrochloride sorption onto superheated steam activated biochar derived from mung bean husk in fixed bed column. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 488-497, 2016.

MOUSSAVI, G.; HOSSAINI, Z.; POURAKBAR, M. High-rate adsorption of acetaminophen from the contaminated water onto double-oxidized graphene oxide. *Chemical Engineering Journal*, v. 287, p. 665–673, 2016.

NAGA, A. O. E.; SAIED, M. E.; SHABAN, S. A.; KADY, F. Y. E. Fast removal of diclofenac sodium from aqueous solution using sugar cane bagasse-derived activated carbon. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 9–19, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.062>.

NAJA, G.; VOLESKY, B. Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 281, n. 3, p. 194–201, 2006. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.02.040

NASCIMENTO, K. K. R.; VIEIRA, F. F.; ALMEIDA, M. M.; BURITI, J. S.; BARROS, A. J. M.; OLIVEIRA, R. J. Use of sweet ‘Pêra’ peel as an adsorbent in the treatment of textile effluents. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 23, n. 9, p. 716-722, 2019.

NASCIMENTO, Ketyla Karla Rodrigues do; VIEIRA, Fernando Fernandes; XAVIER, Cinthia Sany; BANDEIRA, Adna de Alcântara e Souza; SILVA, Amanda Letícia Oliveira; ALMEIDA, Marcello Maia de; LEITE NETA, Otaciana Pereira. Estudo da remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso usando carvão ativado. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 13, n. 10, 2022. <https://doi.org/10.55905/revconv.16n.12-178>

NASCIMENTO, R. F. et al. *Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NCIBI, M. C.; SILLANPAA, M. Optimizing the removal of pharmaceutical drugs Carbamazepine and Dorzolamide from aqueous solutions using mesoporous activated carbons and multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 238, p. 379–388, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.028>.

OAKS, J. L.; GILBERT, M., VIRANI, M. Z.; WATSON, R. T.; METEYER, C. U.; RIDEOUT, B. A.; SHIVAPRASAD, H. L.; AHMED, S.; CHAUDHRY, M. J. I.;

- ARSHAD, M.; MAHMOOD, S.; ALI, A.; KHAN, A. A. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. **Nature**, v. 427, p. 630-366, 2004.
- OSTROSKI, I. C.; BORBA, C. E.; SILVA, E. A.; ARROYO, P. A.; GUIRARDELLO, R.; BARROS, M. A. S. D. Mass Transfer Mechanism of Ion Exchange in Fixed Bed Columns. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56. n. 3, p. 375–382, 2011. doi:10.1021/je100568n
- PAÉZ, M. R.; OCHOA-MUNOZ, Y; RIDRIGUEZ-PÁEZ, J. E. Efficient removal of a glyphosate-based herbicide from water using ZnO nanoparticles (ZnO-NPs). **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 22, n. 101434, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101434>
- PALANISWAMY, S.; ABASS, K.; RYSA, J.; ODLAND, J. O.; GRIMALT, OJ. O.; RAUTIO, A.; JARVELIN, M. Non-occupational exposure to pesticides and health markers in general population in Northern Finland: Differences between sexes. **Environment International**, v. 156, n. 106766, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106766>
- PASCHOALINI, Alessandro Loureiro; BAZZOLI, Nilo. Heavy metals affecting Neotropical freshwater fish: a review of the last 10 years of research. **Aquatic Toxicology**, v.237, n. 105906, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2021.105906>
- QARNI, H. A.; COLLIER, P.; O'KEEFFE, J.; AKUNNA, J. Investigating the removal of some pharmaceutical compounds in hospital wastewater treatment plants operating in Saudi Arabia. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 13, p. 13003-13014, 2016.
- RATHI, B. S.; KUMAR, P. S.; SHOW, P. L. A Review on Effective Removal of Emerging Contaminants from Aquatic Systems: Current Trends and Scope for Further Research. **Journal of Hazardous Materials**, v. 409, 124413, 2020. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.124413.
- REHMAN, M. S. U.; KIM, I.; HAN, J. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass. **Carbohydrate Polymers**, n. 90, p. 1314-1322, 2012.
- REIS, F. D.; LEÃO, V. A.; CUNHA, E. C. Caracterização tecnológica de uma zeólita exaurida, para remoção de íons  $Mn^{2+}$ . **Tecnol. Metal. Mater. Min.**, v. 15, n. 2, p.122-128, 2018. Doi: <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.1185>
- RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. A.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.059
- RODRIGUES, Meiry Gláucia Freire; SILVA, Francisco Alex de Sousa; GADELHA SEGUNDO, Valdirio Alexandre, VILLARIM, Priscila Rodrigues Moreira. Nanocompósitos para a Adsorção de Fármacos: estudo e monitoramento tecnológico. **Cadernos de Prospecção**, v. 16, n. 4, p. 1108-1124, 2023. <https://doi.org/10.9771/cp.v16i4.50649>
- ROSA, Naila Gleycy Collins. **ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4 - D) PELO HIDRÓXIDO DUPLO**

**LAMELAR [Ni-AI-NO<sub>3</sub>] EM COLUNA DE LEITO FIXO**. Dissertação – Mestrado em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 89 p., 2023.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, 1984.

SAHU, Anupama; SEN, Sudipta; MISHRA, Subash Chandra. A comparative study on characterizations of biomass derived activated carbons prepared by both normal and inert atmospheric heating conditions, *Journal of the Indian Chemical Society*, v. 100, n. 100943, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2023.100943>

SANTHI, T.; MANONMANI, S.; VASANTHA, V. S.; CHANG, Y. T. A new alternative adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v.9, p.466-474, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.06.004>

SANTOS, Hugo de Andrade; KITAMURA, Rafael Shinji; SOARES, Gésica da Costa; SANTOS, Mayara Padovan; MIRANDA, Luis Phelipe; MELA, Maritana; VITULE, Jean Ricardo; GRASSI, Marco Tadeu; CESTARI, Marta Margarete; PADIAL, André Andrian; ASSIS, Helena Cristina Silva. Assessing the water quality in a World Heritage Site using biomarkers in top fish predators. **Science of the Total Environment**, v. 927, n. 172072, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172072>

SANTOS, Hugo; KITAMURA, Rafael; SOARES, Gésica; SANTOS, Mayara, MIRANDA, Luis Phelipe; MELA, Maritana; VITULE, Jean; GRASSI, Marco; CESTARI, MARTA; PADIAL, André; ASSIS, Helena. Assessing the water quality in a World Heritage Site using biomarkers in top fish predators, *Science of the Total Environment*, v. 927, n. 172072. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172072>

SATHISHKUMAR, P.; MOHAN, K.; MEENA, T. A. A.; BALASUBRAMANIAN, M.; CHITRA, L.; GANESAN, A. R.; PALVANNAN, T.; BRAR, S. K.; GU, F. L. Hazardous impact of diclofenac on mammalian system: mitigation strategy through green remediation approach. *Hazardous Materials*, v. 419, n. 126135, 2021. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126135>

SCARIA, J., GOPINATH, A., & NIDHEESH, P. V. A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process. **Journal of Cleaner Production**, n. 124014, 2020. doi:10.1016/j.jclepro.2020.124014

SEN, K.; DATTA, J. K.; MONDAL, N. K. Glyphosate adsorption by Eucalyptus camaldulensis bark-mediated char and optimization through response surface modeling. **Applied Water Science**, v. 9, n.162, 2019. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1036-3>

SHAMSUDIN, Muhamad Shamsudin; SYAHIDA, Farhan Azha; ISMALIL, Suzylawati. A review of diclofenac occurrences, toxicology, and potential adsorption of clay-based materials with surfactant modifier. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.10, n.107541, 2022. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107541>

SHAMSUDIN, Muhamad Sharafee; SYAHIDA, Farhan Azha; SELLAOUI, Lotfi; BADAWI, Michael; BONILLA-PETRICIOLET, Adrian; ISMALIL, Suzylawati. Performance and interactions of diclofenac adsorption using Alginate/ Carbonbased Films: Experimental investigation and statistical physics modelling. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, n. 131929, 2022. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131929>

SHAO, Y.; CHEN, Z.; HOLLERT, H.; ZHOU, S.; DEUTSCHMANN, B.; SEILER, T.-B. Toxicity of 10 organic micropollutants and their mixture: Implications for aquatic risk assessment. **Science of The Total Environment**, 2019.

doi:10.1016/j.scitotenv.2019.02.047

SHI, Z.; JIN, C.; BAI, R.; GAO, Z.; ZHANG, J.; ZHU, L.; STRATHMANN, T. J. Enhanced Transformation of Emerging Contaminants by Permanganate in the Presence of Redox Mediators. **Environmental Science & Technology**, 2019.

doi:10.1021/acs.est.9b05711

SHI, Z.; JIN, C.; BAI, R.; GAO, Z.; ZHANG, J.; ZHU, L.; ZHAO, Z.; STRATHMANN, T. J. Enhanced Transformation of Emerging Contaminants by Permanganate in the Presence of Redox Mediators. **Environmental Science Technology**, n. 54, p. 1909-1919, 2020.

SILVEIRA NETO, Ângelo Luiz; PIMENTEL-ALMEIDA, Wendell; NIERO, Guilherme; WANDERLIND, Eduardo; RADETSKI, Claudemir; ALMERINDO, Gizelle. Application of a biochar produced from malt bagasse as a residue of brewery industry in fixedbed column adsorption of paracetamol. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 194, p. 779-786, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.05.009>

SOARES, S. F.; AMORIM, C. O.; AMARAL, J. S.; TRINDADE, T.; DANIEL-DASILVA, A. L. On the efficient removal, regeneration and reuse of quaternary chitosan magnetite nanosorbents for glyphosate herbicide in water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 105189, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105189>

SOUSA NETO, V. O. et al. Modelagem da Adsorção. In: NASCIMENTO *et al.* Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p. 91-124

SOUZA, J. V. T. M.; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNKI, D. C. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v.33, n.1, p.03-16, 2012.

SUBEDI, B.; BALAKRISHNA, K.; JOSHUA, D. I.; KANNAN, K. (2017). Mass loading and removal of pharmaceuticals and personal care products including psychoactives, antihypertensives, and antibiotics in two sewage treatment plants in southern India. **Chemosphere**, 167, 429–437. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.10.026

SUN, K.; SHI, Y.; WANG, X.; LI, Z. Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactante. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 584–592, 2017.

TAGNE, R. F. T.; NDIFOR-ANGWAGOR, N. G.; TEMGOUA, R. C. T.; TCHUIFON, D. R. T.; VINTILA, T.; NGUEABOUO, A. S.; ANAGHO, S. G. Development of an electroanalytical method using activated rice husk-derived carbon for the detection of a paraquat herbicide. **Carbon Trends**, v. 4, n. 100060, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100060>

TARHULE, A. The Future of Water: Prospects and Challenges for Water Management in the 21st Century. **Competition for Water Resources**, p. 442 - 454, 2017. [Doi.org/10.1016/B978-0-12-803237-4.00025-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803237-4.00025-2).

TEKIN, Burak; TOPCU, Yildiray. Novel hemp biomass-derived activated carbon as cathode material for aqueous zinc-ion hybrid supercapacitors: Synthesis, characterization, and electrochemical performance, **Journal of Energy Storage**, v. 77, n. 109879, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109879>

TETTEH, Isaac; ISSAHAKU, Ibrahim; TETTEH, Antonia. Recent advances in synthesis, characterization, and environmental applications of activated carbons and other carbon derivatives, **Carbon Trends**, v. 14, n. 100328, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2024.100328>

TIEGAM, R. F. T.; TCHUIFON, D. R.; SANTAGATA, R.; NANSSOU, P. A. K.; ANAGHO, S. G.; IONEL, I.; ULGIATI, S. Production of activated carbon from cocoa pods: Investigating benefits and environmental impacts through analytical chemistry techniques and life cycle assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 288, n. 125464, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125464>

TIEN, C. Adsorption Equilibrium Relationships, Isotherm Expressions, Their Determinations, and Predictions. **Introduction to Adsorption**, p. 23–85, 2019.

TIJANI, J. O.; FATOBA, O. O.; BABAJIDE, O. O.; PETRIK, L. F. Pharmaceuticals, endocrine disruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 14, p. 27-49, 2015. [doi:10.1007/s10311-015-0537-z](https://doi.org/10.1007/s10311-015-0537-z)

TRAN, H. N.; YOU, S.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, n. 1, p. 88-116, 2017.

TRAN, N. H.; REINHARD, M.; GIN, K. Y.H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. **Water Research**, v.133, p.182–207, 2018. DOI:10.1016/j.watres.2017.12.029

TRAN, T. V.; NGUYEN, D. T. C.; LE, H. T. N.; VO, D. N.; NANDA, S.; NGUYEN, T. D. Optimization, equilibrium, adsorption behavior and role of surface functional groups on graphene oxide-based nanocomposite towards diclofenac drug. **Journal environmental Science**, v. 93, p. 137-150, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.02.007>.

TZASKOS, D. F.; MARCOVICZ, C.; DIAS, N. M. P.; ROSSO, N. D. Development of sampling for quantification of glyphosate in natural Waters. **Ciênc. agrotec**, v. 36, n. 4, p. 399-405, 2012.

UNESCO, 2021. Emerging Pollutants in Water and Wastewater URL <https://en.unesco.org/emergingpollutantsinwaterandwastewater>. Acesso em 22 de março de 2021.

VERLICCHI, P.; AL 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*, v. 429, p. 123- 155, 2012.

- VERSTEEG, H. K. & MALALASEKERA, W. (1995). An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method. Harlow: Ed. Longman Scientific and Technical. 255 p.
- VIANA, Lucilene Finoto; CRISPIM, Bruno Amaral; KUMMROW, Fábio; NASCIMENTO, Valter Aragão; MELO, Elaine Silva; LIMA, Nathalya Alice; BARUFATTI, Alexeia. Bioaccumulation, genotoxicity, and risks to native fish species from inorganic contaminants in the Pantanal Sul-Mato-Grossense, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 314, n. 120240, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120204>
- VIDAL *et al.* Cinética de Adsorção. In: NASCIMENTO *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p. 51-65.
- VIEIRA, Ana Luísa; RIBEIRO, Rui; RIBEIRO, Ana Llado; RIBEIRO, Ana; SILVA, Adrian. Hollow carbon spheres for diclofenac and venlafaxine adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.10, n.107348, 2022. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107348>
- VIOTTI, P. V.; MOREIRA, W. M.; SANTOS, O. A. A.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F. Diclofenac removal from water by adsorption on Moringa oleifera pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 809-817, 2019.
- VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, v. 41, p. 4017-4029, 2007.
- VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203–216, 2001.
- VOLTAN, P. E. N.; DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. R.; DI BERDARDO, L. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 21, n. 2, p.241-250, 2016.
- WEISNER, O.; FRISCHE, T.; LIEBMANN, L.; REEMTSMA, T.; ROB-NICKOLL, M.; SCHAFER, R. B.; SCHAFER, A.; SCHOLZ-STARKE, B.; VORMEIER, P.; KNILLMANN, S.; LIESS, M. Risk from pesticide mixtures – The gap between risk assessment and reality. **Science of the Total Environment**, v. 796, n. 149017, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149017>.
- WILKSINSON, J. L.; SWINDEN, J.; HOODA, P. S.; BARKER, J.; BARTON, S. Markers of anthropogenic contamination: A validated method for quantification of pharmaceuticals, illicit drug metabolites, perfluorinated compounds, and plasticisers in sewage treatment effluent and rain runoff. **Chemosphere**, v. 159, p. 638-646, 2016.
- WILLIAMS, Mike; KOOKANA, Rai; MEHTA, Anil; YADAV, S. K.; TAILOR, Bhagwati Lal; MAHESHWARI, Basant. Emerging contaminants in a river receiving untreated wastewater from an Indian urban centre. **Science of The Total Environment**, v. 647, p. 1256-1565, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.084>
- YADAV, M. K.; SHORT, M. D.; GERBER, C.; AWAD, J.; AKKER, B. V. D.; SAINT, C. P. Removal of emerging drugs of addiction by wastewater treatment and water recycling processes and impacts on effluent-associated environmental risk. *Science of the Total Environment*, v. 680, p. 13-22, 2019.

YAN, Guangyu; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, Min. A new model for heavy metal removal in a biosorption column. **Adsorption Science & Technology**, v.1, n 19, 2001. <https://doi.org/10.1260/0263617011493953>

YEHIA, A. M.; ELBALKINY, H. T.; RIAD, S. H.; ELSAHARTY, Y. S.; Monitoring and optimization of diclofenac removal by adsorption technique using in-line potentiometric analyzer. **Microchemical Journal**, v. 148, p. 521-530, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.005>.

YI, H.; NAKABAYASHI, K.; YOON, S.; MIYAWAKI, J. Pressurized physical activation: A simple production method for activated carbon with a highly developed pore structure. **Carbon**, v. 183, p. 735-742, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.07.061>.

YOUNES, Heba; TAHA, Mohamed; MAHMOUD, Rehab; MAHMOUD, Hamada; ABDELHAMEED, Reda. High adsorption of sodium diclofenac on post-synthetic modified zirconium-based metal-organic frameworks: Experimental and theoretical studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.607, p.334-346, 2022. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.158>

YOUSEF, R. I.; EL-ESWED, B.; AL-MUHTASEB, A. H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1143–1149, 2011. doi:10.1016/j.cej.2011.05.012

YU, F.; LI, Y.; HAN, S.; MA, J. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. **Chemosphere**, v.153, p. 365-385, 2016.

YU, Z.; WEIYING, L.; WANQI, Q.; SHENG, C.; QIAOWEN, T. ZHONGQING, W.; LONGCONG, G. JUNYU, C.; WENYING, Z. The comprehensive evaluation model and optimization selection of activated carbon in the O<sub>3</sub>-BAC treatment process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, n. 101931, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101931>.

YU, Zhou; WEIYING, Li; WANQI, Qi; SHENG, Chen; QIAOWEN, Tan; ZHONGQING, Wei; LONGCONG, Gong; JUNYU, Chen; WENYING, Zhou. The comprehensive evaluation model and optimization selection of activated carbon in the O<sub>3</sub>-BAC treatment process. *Journal of Water Process Engineering*, v.40, n. 101931, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101931>

ZHANG, W.; LI, H.; KAN, X.; DONG, L.; YAN, H.; JIANG, Z.; YANG, H.; LI, A.; CHENG, R. Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw. **Bioresource Technology**, n. 117, p. 40-47, 2012.

ZHANG, Z.; TAO, F.; DU, J.; SHI, P.; YU, D.; MENG, Y.; SUN, Y. Surface water quality and its control in a river with intensive human impacts—a case study of the Xiangjiang River, China. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 12, p. 2483–2490, 2010. doi:10.1016/j.jenvman.2010.07.002

ZHOU, L.; GAO, C.; XU, W. Magnetic Dendritic Materials for Highly Efficient Adsorption of Dyes and Drugs. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 5, p. 1483–1491, 2010. doi:10.1021/am100114f