

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

RENATA TREMÉA

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO POR PROCESSO DE
ADSORÇÃO**

CURITIBA

2020

RENATA TREMÉA

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO POR PROCESSO DE
ADSORÇÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Área de concentração: Tecnologias e Processos Ambientais

Orientadora: Dra. Rosangela Bergamasco

Coorientadora: Dra. Fatima de Jesus Bassetti

CURITIBA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Treméa, Renata

Estudo da remoção de diclofenaco sódico por processo de adsorção [recurso eletrônico] / Renata Treméa. -- 2020.

1 arquivo texto (136 f.): PDF; 3,39 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Título extraído da tela de título (visualizado em 29 jul. 2020).

Texto em português com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2020.

Bibliografia: f. 108-136.

1. Tecnologia ambiental - Dissertações. 2. Nanotubos. 3. Adsorção. 4. Carbono ativado. 5. Água - Purificação. 6. Diclofenaco. I. Bergamasco, Rosângela, orient. II. Bassetti, Fátima de Jesus, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, inst. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 363.7

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária: Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271
Aluna de Biblioteconomia: Josiane Manguiera

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 132

A Dissertação de Mestrado intitulada: **ESTUDO DA REMOÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO POR PROCESSO DE ADSORÇÃO**, defendida em sessão pública pela Candidata **Renata Treméa**, no dia 05 de março de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciência E Tecnologia Ambiental, área de concentração: Tecnologias E Processos Ambientais, linha de pesquisa: Tratamento De Águas De Abastecimento E Residuais, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência E Tecnologia Ambiental.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Fatima de Jesus Bassetti - Presidente - UTFPR

Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi - UFPR

Prof^a. Dr^a. Roberta Carolina P. Rizzo Domingues – UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 05 de março de 2020.

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Antonio e Ires, que sempre estiveram
presentes em minha vida, me apoiaram e
me auxiliaram para que eu conseguisse
realizar todos os meus sonhos.*

Agradecimentos

A Deus, por me iluminar em todos os momentos de minha vida, por me dar força e tranquilidade para seguir em frente nos momentos em que mais necessitei, pelas inúmeras oportunidades maravilhosas que tive de evoluir, por ter me proporcionado o dom da vida e por tudo o que ocorreu e ainda ocorrerá.

Aos meus pais, Ires e Antonio. Não há palavras que possam expressar todo o amor e gratidão que sinto por vocês e por tudo o que vocês fizeram e ainda fazem por mim. Obrigada, de todo o meu coração, por todo o amor incondicional, suporte emocional, por sempre estarem presentes e prontos para me ajudar em qualquer situação, e por sempre permanecerem ao meu lado. Vocês são a razão pela qual eu vivo e meus maiores exemplos da vida. A vocês, toda a minha gratidão.

A minha irmã, Roberta, por sempre estar disposta a me ajudar, pelas ideias, dicas e conversas sempre muito gratificantes, por estar sempre ao meu lado e por me amar incondicionalmente, muito obrigada.

Ao meu namorado, Peter, por todo o amor, suporte e cumplicidade que foram muito importantes para que eu conseguisse seguir em frente. Agradeço imensamente por estar presente em todos os momentos, por me trazer paz e por estar sempre disposto a me ouvir e conversar.

A minha orientadora, professora Dr^a. Rosangela Bergamasco e a minha coorientadora, professora Dr^a. Fatima de Jesus Bassetti pela orientação, paciência, dedicação e amadurecimento profissional proporcionado. Obrigada pela disposição em me ajudar em todos os momentos do mestrado e pelas conversas.

Ao meu cunhado, André, por ter se colocado sempre à disposição para me ajudar durante todo o período que morei em Curitiba.

A família Benoit, em especial à Candace, por sempre me apoiar e estar disposta a ouvir os meus desabafos.

Ao professor Dr. Eudes Lorençon pela produção e envio dos nanomateriais utilizados neste trabalho.

Ao professor Dr. Marcelo Kaminski Lenzi e à professora Dr^a. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues pelas importantes contribuições no meu exame de qualificação.

À professora Dr^a Lucila Adriani Coral, pelas conversas e conselhos nos breves momentos em que nos encontramos.

Ao meu querido companheiro Moofy, que durante 15 anos me deu muita força e infinitos motivos para sorrir.

Aos meus queridos e especiais amigos, por sempre estarem presentes e à disposição para mim, em especial a Paolla e Soyanne, que nunca mediram esforços para me ajudar nos meus momentos difíceis, obrigada pelas conversas de praticamente todos os dias sobre os mais diferenciados assuntos possíveis. Júlia e Giovana, se eu pudesse voltar no tempo para escolher minha família de Curitiba, eu escolheria novamente vocês, obrigada pelas conversas na cozinha durante a janta, pelas risadas e por nunca terem deixado eu me sentir sozinha, vocês se tornaram grandes amigas e eu vou sempre levar vocês no meu coração. Rosane, obrigada por ter sido uma grande amiga e ter me dado sempre muito suporte. Victor e Pedro pelos fortes (e rápidos) laços de amizade criados no intercâmbio, obrigada pela amizade, pelo apoio, auxílio e pelas conversas que até hoje me fazem gargalhar. Aos demais amigos, que sempre estiveram comigo e que me ajudaram em diversos momentos, Caio, André, Jéssica, Bruno, Orides, Nanúbia, Patrícia, Michele e Manuele.

Aos queridos colegas que conheci no mestrado e que viraram grandes amigos, Fernando, porque as melhores pérolas acontecem quando estamos juntos, obrigada pela amizade. Hélen, pelos ótimos conselhos e por arrumar meu quarto toda vez que ia me visitar. Ketinny, pelas diversas conversas e pelas comidas maravilhosas feitas com muito amor. Pedro, por ter um enorme coração, por estar sempre disposto a ajudar, pelas risadas e por todas as nossas conversas. Obrigada por todos os momentos que passamos juntos.

Aos amigos do mestrado Eduarda, Tatiani, Viviani e Jonathan pelas risadas, conversas e desabafos mesmo nos breves momentos em que conseguíamos nos encontrar.

Ao Laboratório de Tratamento e Potabilização da Água (LTPA) e todos os colegas, em especial ao querido amigo Luan, por fazer com que eu não me sentisse tão sozinha no laboratório. Obrigada pelos cafés e bolos, por ouvir meus desabafos, pelos nossos momentos de descontração e (muitas) risadas no laboratório. Obrigada também às amigas Gabrielle e Thaineh, pelos momentos em que nos encontramos no laboratório, mas que foram o suficiente para que pudéssemos conversar e desabafar um pouco, mesmo no meio de tanta coisa para fazer. Daniela por ter me auxiliado muito nos meus primeiros dias de laboratório e Diogo pelas breves conversas no laboratório.

Às professoras que se tornaram grandes amigas, Juliana e Maria Teresa, por toda compreensão, por todo apoio prestado, e pelos momentos alegres que passamos juntas.

À professora Dr^a. Cristiane Fuzinato e ao professor Dr. Roberto Valmir da Silva, que foram meus orientadores na graduação e continuaram sendo meus grandes amigos da vida.

A minha psicóloga Keila por ter sido fundamental em minha vida e ter me ajudado a entender que, não importa quais obstáculos eu tenha que enfrentar, eu sempre serei mais forte.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, junto de seus professores e funcionários, pela estrutura oferecida na qualidade de serviços e por me auxiliarem durante todo o decorrer do mestrado.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida e recursos para desenvolver a parte experimental.

Agradeço a todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização do meu trabalho.

*"Maybe I made a mistake yesterday,
but yesterday's me is still me. I am who I
am today, with all my faults. Tomorrow I
might be a tiny bit wiser, and that's me, too.
These faults and mistakes are what I am,
making up the brightest stars in the
constellation of my life. I have come to love
myself for who I was, who I am, and who I
hope to become."*

(Kim Nam Jun – BTS)

Discurso apresentado na Assembleia Geral das Nações Unidas

RESUMO

TREMÉA, R. **Estudo da remoção de diclofenaco sódico por processo de adsorção**. 2020, 136 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

O aumento da população atrelado ao desenvolvimento tecnológico tem proporcionado uma demanda maior de fármacos, que após o seu uso acabam atingindo os recursos hídricos. Novas tecnologias de tratamento vêm sendo estudadas a fim de eliminar estes compostos presentes nas águas de abastecimento. Neste contexto, frente ao atual cenário brasileiro, esta pesquisa teve como principal objetivo avaliar a eficiência da remoção do fármaco diclofenaco sódico (DCF) em soluções aquosas pelo processo de adsorção utilizando nanotubos de titanato de hidrogênio (H-TiNT) e carvão ativado de madeira de eucalipto (AC). Na primeira etapa, foram realizados os testes com H-TiNTs. Este adsorvente foi caracterizado quanto o ponto de carga zero (pH_{pcz}), que teve como resultado 6,21 e apresentou uma A_{BET} de $309,30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Foram realizados experimentos de adsorção avaliando o efeito do pH e os resultados obtidos demonstraram que a melhor condição de remoção ocorreu em pH 2. O estudo cinético da adsorção de diclofenaco sódico em H-TiNT foi avaliado através dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. O modelo cinético que melhor descreveu o processo foi o de pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,985$). Foi realizado o planejamento experimental Box-Behnken para otimizar o processo de adsorção, utilizando três parâmetros: temperatura, tempo e concentração do fármaco. As condições ótimas foram 22°C , 360 min e $14,54 \text{ mg L}^{-1}$. Não foi possível observar afinidade entre os nanotubos de titanato de hidrogênio e o diclofenaco sódico através dos resultados. Na segunda etapa, foram realizados testes com carvão ativado. Na caracterização deste adsorvente, obteve-se A_{BET} de $619,35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e pH_{pcz} de 7,98. O estudo de influência do pH foi realizado utilizando diferentes valores de pH e a melhor remoção ocorreu em pH próximo ao natural da solução ($pH = 5$). Foi realizado o planejamento experimental Box-Behnken para otimizar as condições do processo de adsorção, utilizando três parâmetros: velocidade de agitação, concentração de DCF e massa de adsorvente. As condições ótimas obtidas foram 183,8 rpm, 15 mg L^{-1} e 10 mg. O estudo da cinética de adsorção foi avaliado através dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,979$). O estudo do equilíbrio de adsorção foi avaliado através dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. O modelo da isoterma de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. No estudo termodinâmico, os valores de ΔG foram negativos para as três temperaturas estudadas ($-28,16$, $-29,33$ e $-30,34 \text{ kJ mol}^{-1}$), isso significa que o processo adsorptivo ocorreu de forma espontânea e que o fármaco apresenta afinidade com o adsorvente. Já o valor positivo para o ΔH ($3,97 \text{ kJ mol}^{-1}$) indica que o processo é de natureza endotérmica e, por fim, com o valor ΔS ($0,109 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), aponta-se que houve um aumento da desordem na interface adsorvente-adsorvato durante o processo de adsorção. Sendo assim, devido a eficiência do carvão ativado de madeira de eucalipto na remoção de diclofenaco sódico, pode-se afirmar que este adsorvente é uma boa alternativa para o tratamento do fármaco em soluções aquosas.

Palavras-chave: Nanotubos de titanato de hidrogênio. Carvão ativado. Tratamento de água. Diclofenaco sódico.

ABSTRACT

TREMÉA, R. **Study of diclofenac sodium removal through an adsorption process.** 2020, 136 p. Thesis (Master in Environmental Science and Technology – Postgraduate Program in Environmental Science and Technology, Federal University of Technology – Paraná, Curitiba, 2020).

Population growth combined to technological development has led to a greater demand for everyday chemicals, which ends up affecting water resources. New treatment technologies have been studied to eliminate these compounds present in the water supply. In this sense, under the circumstances of the current Brazilian scenario, this research attempts to find solutions for the presence of these compounds in water supply and the aim of the study is to evaluate the efficiency of the removal of diclofenac sodium in an aqueous solution by the adsorption process using hydrogen titanate nanotubes (H-TiNT) and activated carbon from eucalyptus wood (AC). At the first stage, the experiments were conducted using H-TiNTs. The adsorbent was characterized as the Point of Zero Charge (pH_{pzc}), which resulted in 6.21 and showed an A_{BET} of $309.30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Adsorption experiments were carried out to evaluate the pH effect and the obtained results showed that the best removal condition occurred at pH 2. The kinetic study of diclofenac sodium adsorption in hydrogen titanate nanotubes was evaluated by pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models. The kinetic model that best described the adsorption process was the pseudo-first order ($R^2 = 0.985$). The Box-Behnken experimental design was performed to optimize the adsorption process, adopting three parameters: temperature, time and drug concentration. The optimal conditions were $22 \text{ }^\circ\text{C}$, 360 min and 14.54 mg L^{-1} . The results demonstrated that it was not possible to observe affinity between hydrogen titanate nanotubes and diclofenac sodium. At the second stage, experiments using the activated carbon were performed. The adsorbent characterization showed a $A_{\text{BET}} = 619.35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a $\text{pH}_{\text{pcz}} = 7.98$. The study of the pH effect was conducted measuring different pH values and the best removal was found for the pH of the DCF solution close to the natural ($\text{pH} = 5$). The Box-Behnken experimental design was performed to optimize the adsorption process conditions, adopting three parameters: stirring rate, DCF concentration and adsorbent dosage. The optimal conditions were 183.8 rpm, 15 mg L^{-1} and 10 mg. The kinetic study was evaluated by pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models. The kinetic model that best described the adsorption process was the pseudo-second order ($R^2 = 0.979$). The equilibrium study was evaluated by Langmuir, Freundlich, Sips and Redlich-Peterson models. Sips isotherm was the model that best fit the experimental data. For the thermodynamic study, ΔG showed negative values for both temperatures (-28.16 , -29.33 and $-30.34 \text{ kJ mol}^{-1}$), this implies that the adsorption process was spontaneous and the drug shows high affinity with the adsorbent. The ΔH positive value (3.97 kJ mol^{-1}) indicates that the adsorption process was endothermic and, finally, the ΔS value ($0.109 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) showed that randomness increases at the solid-solution interface during the adsorption process. Thus, due to the activated carbon from eucalyptus wood efficiency in the removal of DCF, this adsorbent is a good alternative for the removal of the drug in aqueous solutions.

Key-words: Hydrogen titanate nanotubes. Activated carbon. Water treatment. Diclofenac sodium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do Diclofenaco Sódico (DCF).....	23
Figura 2 – Rotas de entrada de fármacos no ambiente.....	25
Figura 3 – Tipos de isotermas	32
Figura 4 – Classificação das isotermas pela IUPAC.....	33
Figura 5 – Classes de isotermas	34
Figura 6 – Mecanismo de adsorção	40
Figura 7 – Fluxograma para a caracterização dos adsorventes	49
Figura 8 – Etapas do processo de determinação dos parâmetros de adsorção	55
Figura 9 – Determinação do comprimento de onda máximo $\lambda_{\text{máx}}$ para o diclofenaco sódico	63
Figura 10 – Curva de padrão do DCF para pH 2.....	64
Figura 11 – Curva de padrão do DCF para pH natural.....	64
Figura 12 – Imagens MET dos H-TiNT em diferentes ampliações. (a) escala de 5nm; (b) escala de 100 nm.....	65
Figura 13 – Imagem de MEV dos H-TiNT com amplificação de 40.000x.....	66
Figura 14 – Imagens de MEV do carvão ativado com amplificação de 4.000x e ampliação de 15.000x.....	66
Figura 15 – Difratoograma de Raios-X da amostra de H-TiNT.....	67
Figura 16 – Difratoograma de Raios-X da amostra de carvão ativado	67
Figura 17 – Espectroscopia Raman do TiO ₂ anatásio, nanotubos de titanato de sódio e nanotubos de titanato de hidrogênio.....	68
Figura 18 – Espectroscopia Raman do carvão ativado.....	69
Figura 19 – Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier do carvão ativado.....	70
Figura 20 – Isotermas de adsorção-dessorção de Nitrogênio a 77 K para os H-TiNT.....	71
Figura 21 – Isotermas de adsorção-dessorção de Nitrogênio a 77 K para o carvão ativado ...	71
Figura 22 – Distribuição granulométrica da amostra de carvão ativado	73
Figura 23 – Determinação do pH _{pcz} para os H-TiNT (Condições experimentais: Agitação= 200 rpm; Temperatura= 25°C; Tempo: 3 h; m _{nanotubos} = 20 mg)	74
Figura 24 – Determinação do pH _{pcz} para o carvão ativado (Condições experimentais: Agitação = 200 rpm; Temperatura = 25°C; Tempo = 24 h, m _{carvão} = 50 mg).....	74

Figura 25 – Teste de influência do pH para o H-TiNT (Condições experimentais: Agitação = 200 rpm; $C_o = 6 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; tempo = 6 h e 24 h; $m_{\text{nanotubos}} = 5 \text{ mg}$)	76
Figura 26 – Teste de influência do pH para o carvão ativado (Condições experimentais: Agitação = 200 rpm; $C_o = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; tempo = 24 h; $m_{\text{carvão}} = 20 \text{ mg}$)	76
Figura 27 – Efeito do tempo de contato na remoção de DCF em H-TiNT (Condições experimentais: Agitação = 200 rpm; $C_o = 6 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2$; $m_{\text{nanotubos}} = 5 \text{ mg}$)	78
Figura 28 – Efeito do tempo de contato na remoção de DCF em carvão ativado (Condições experimentais: Agitação = 200 rpm; $C_o = 15 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = \text{natural}$; $m_{\text{carvão}} = 10 \text{ mg}$)	79
Figura 29 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para os H-TiNT (Intervalo de confiança de 95%, $\alpha = 0,05$) (Condições experimentais fixas: Agitação = 200 rpm; $\text{pH} = 2$; $m_{\text{nanotubos}} = 5 \text{ mg}$).....	80
Figura 30 – Valores atuais e previstos para a remoção de DCF em H-TiNTs	82
Figura 31 – Superfícies de resposta para a capacidade de adsorção de DCF em relação (a) ao tempo e temperatura, (b) à temperatura e concentração e (c) ao tempo e à concentração	83
Figura 32 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para o carvão ativado (Intervalo de confiança de 95%, $\alpha = 0,05$) (Condições experimentais fixadas: tempo = 6 h; $\text{pH} = \text{natural}$; temperatura = 25°C)	85
Figura 33 – Valores atuais e previstos para a remoção de DCF em carvão ativado	86
Figura 34 – Superfícies de resposta para a capacidade de adsorção de DCF em relação (a) à agitação e concentração, (b) à agitação e massa de adsorvente e (c) à concentração e massa de adsorvente.....	87
Figura 35 – Modelos de pseudo primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para remoção de DCF em H-TiNT (Condições experimentais: Agitação = 200 rpm; $C_o = 6 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2$; $T = 25^\circ\text{C}$; $m_{\text{nanotubos}} = 5 \text{ mg}$)	90
Figura 36 – Modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para remoção de DCF em carvão ativado (Condições experimentais: Agitação = 185 rpm; $C_o = 15 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = \text{natural}$; $T = 22^\circ\text{C}$; $m_{\text{carvão}} = 10 \text{ mg}$).....	90
Figura 37 – Plot de Weber e Morris para o DCF em H-TiNTs (Condições experimentais: Agitação = 200 rpm; $C_o = 6 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2$; $T = 25^\circ\text{C}$; $m_{\text{nanotubos}} = 5 \text{ mg}$).....	91
Figura 38 – Plot de Weber e Morris para o DCF em carvão (Condições experimentais: Agitação = 185 rpm; $C_o = 15 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = \text{natural}$; $T = 22^\circ\text{C}$; $m_{\text{carvão}} = 10 \text{ mg}$).....	91
Figura 39 – Efeito da temperatura na remoção de DCF em H-TiNTs (Condições experimentais: Agitação = 200 rpm; $\text{pH} = 2$; tempo = 9 h; $m_{\text{nanotubos}} = 5 \text{ mg}$).....	96

Figura 40 – Efeito da temperatura na remoção de DCF em carvão ativado (a) em termos de porcentagem e (b) em termos de capacidade de adsorção (Condições experimentais: Agitação = 185 rpm; pH = natural; $m_{\text{carvão}}$: 10 mg)	96
Figura 41 – Modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para as temperaturas de (a) 22°C, (b) 32°C e (c) 42°C para remoção de DCF em carvão ativado (Condições experimentais: Agitação = 185 rpm; pH = natural; tempo = 6 h; $m_{\text{carvão}}$ = 10 mg).....	98

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais classes de produtos farmacêuticos e suas respectivas substâncias	22
Quadro 2 – Características do DCF	24
Quadro 3 – Diferenças entre a Fisissorção e Quimissorção	29
Quadro 4 – Classificação dos poros de acordo com suas dimensões	30
Quadro 5 – Classificação do tipo de isoterma com base nos valores da constante R_L	36
Quadro 6 – Classificação do tipo de isoterma com base nos valores da constante $1/n$	37
Quadro 7 – Técnicas empregadas para caracterização dos adsorventes e seus respectivos locais de teste	50
Quadro 8 – Área superficial (A_{BET}), diâmetro médio de poros e volume de poro para os materiais adsorventes	72
Quadro 9 – Alguns parâmetros cinéticos encontrados na literatura para remoção de DCF	94
Quadro 10 – Alguns parâmetros de equilíbrio encontrados na literatura para remoção de DCF	101
Quadro 11 – Alguns parâmetros termodinâmicos encontrados na literatura para remoção de DCF	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições utilizadas para o estudo de influência do pH	56
Tabela 2 – Condições utilizadas para o estudo do tempo de contato	56
Tabela 3 – Condições experimentais e seus respectivos níveis no delineamento Box-Behnken utilizando H-TiNT	58
Tabela 4 – Condições experimentais e seus respectivos níveis no delineamento Box-Behnken utilizando carvão ativado	58
Tabela 5 – Pontos experimentais do delineamento Box-Behnken para o H-TiNT	59
Tabela 6 – Pontos experimentais do delineamento Box-Behnken para o carvão ativado	59
Tabela 7 – Condições experimentais para o estudo do equilíbrio de adsorção	61
Tabela 8 – Análise de Variância (ANOVA)	81
Tabela 9 – Condições ótimas obtidas no planejamento experimental para os três parâmetros estudados para a adsorção de DCF em H-TiNT	84
Tabela 10 – Análise de Variância (ANOVA)	86
Tabela 11 – Condições ótimas obtidas no planejamento experimental para os três parâmetros estudados para a adsorção de DCF em carvão ativado	89
Tabela 12 – Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para a adsorção de DCF para os dois adsorventes estudados ..	92
Tabela 13 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para a adsorção de DCF em carvão ativado	99
Tabela 14 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado	102

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo geral	21
2.2	Objetivos específicos	21
3	REVISÃO DE LITERATURA	22
3.1	Fármacos	22
3.1.1	Diclofenaco sódico	23
3.1.2	Fármacos no meio ambiente.....	25
3.1.3	Tecnologia de tratamentos para remoção de fármacos	27
3.2	Adsorção	28
3.2.1	Fatores que interferem no processo de adsorção	30
3.2.2	Equilíbrio de adsorção	31
3.2.3	Modelos de isothermas de adsorção	32
3.2.3.1	Isoterma de Langmuir	35
3.2.3.2	Isoterma de Freundlich.....	36
3.2.3.3	Isoterma de Sips	37
3.2.3.4	Isoterma de Redlich-Peterson.....	37
3.2.4	Estudo termodinâmico.....	38
3.2.5	Cinética de adsorção.....	39
3.2.5.1	Modelo de pseudo-primeira ordem	40
3.2.5.2	Modelo de pseudo-segunda ordem.....	41
3.2.5.3	Modelo de difusão intrapartícula.....	41
3.3	Materiais adsorventes	42
3.3.1	Nanomateriais e nanotubos de titanato de hidrogênio (H-TiNT).....	43
3.3.2	Carvão ativado.....	44
3.4	Materiais adsorventes na remoção do diclofenaco sódico	45
3.5	Considerações finais sobre análise da literatura	46
4	METODOLOGIA	47
4.1	Reagentes e equipamentos	47

4.2	Procedimento experimental.....	48
4.2.1	Preparo das vidrarias e materiais.....	48
4.2.2	Caracterização dos adsorventes.....	49
4.2.3	Nanotubos de titanato de hidrogênio (H-TiNT).....	50
4.2.4	Carvão ativado.....	52
4.2.5	Preparo de soluções aquosas de DCF e determinação do comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$).....	54
4.2.6	Estudos de adsorção do DCF.....	54
4.2.7	Influência do pH.....	55
4.2.8	Estudo do tempo de contato.....	56
4.2.9	Otimização do processo de adsorção por meio de planejamento experimental.....	57
4.2.10	Cinética de adsorção.....	60
4.2.11	Equilíbrio de adsorção.....	60
4.2.12	Estudo termodinâmico.....	61
4.2.13	Eficiência na remoção de diclofenaco sódico.....	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
5.1	Preparo de soluções aquosas de DCF e determinação do comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$).....	63
5.2	Caracterização dos adsorventes.....	65
5.3	Estudo de adsorção.....	75
5.3.1	Influência do pH.....	75
5.3.2	Estudo do tempo de contato.....	78
5.3.3	Otimização do processo de adsorção por meio de planejamento experimental.....	80
5.3.4	Cinética de adsorção.....	89
5.3.5	Equilíbrio de adsorção.....	95
5.3.6	Estudo termodinâmico.....	102
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	105
	REFERÊNCIAS.....	108

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, diversos produtos químicos, como antibióticos, anti-inflamatórios, hormônios, herbicidas, pesticidas, produtos de higiene pessoal, também chamados de contaminantes emergentes, têm sido frequentemente detectados em diferentes corpos d'água no mundo todo (YE et al., 2019), tornando-se uma preocupação ambiental em nível mundial (LUO et al., 2014). Apesar de estarem comumente presentes em pequenas concentrações, que variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ (LUO et al., 2014), os efeitos indesejáveis e impactos negativos nos ecossistemas estão geralmente associados (YE et al., 2019). Gregorio e Chèvre (2014) citam a existência de pesquisas que comprovam que diversos compostos podem afetar uma grande variedade espécies, mesmo encontrados em baixas concentrações e Kemper (2008) menciona a possibilidade do desenvolvimento de resistência de bactérias presentes no meio ambiente diante da exposição a antibióticos.

Os produtos químicos utilizados, diariamente, tendem a alcançar o meio ambiente (TARPANI, AZAPAGIC, 2018) e, para Heberer (2002) e Suárez et al. (2008), uma das principais rotas dessas substâncias consiste nas estações de tratamento de águas residuais. Estas estações de tratamento convencionais são projetadas para tratar compostos biodegradáveis, moléculas grandes e apolares, ou seja, o oposto das substâncias contidas em, por exemplo, produtos de higiene pessoal (DAUGHTON, 2001; RATOLA et al., 2012; SUÁREZ et al., 2008; TARPANI, AZAPAGIC, 2018).

Os anti-inflamatórios não esteroides (NSAIDs) ganham destaque por serem amplamente utilizado no mundo todo devido sua eficácia como anti-inflamatórios, antitrombóticos, antipiréticos e analgésicos (KAUR, DATTA; 2014). Desta classe de NSAIDs, o diclofenaco sódico (DCF) apresenta-se como um dos medicamentos de escolha para tratamento a longo prazo de doenças degenerativas, tais como artrite e osteoartrite (SARAVANAN et al., 2004). Porém, devido seu alto consumo, este fármaco é encontrado, frequentemente, em ambientes aquáticos.

Novas alternativas de tratamento vêm sendo estudadas para auxiliar na remoção desses contaminantes emergentes da água, de forma a reduzir o impacto causado pela presença destes poluentes na água. Os métodos alternativos empregados na remoção de fármacos da água contaminada consistem em biodegradação, fotocatalise, ozonização, Fenton, filtração por membranas, adsorção, entre outros (KYZAS, et al., 2015; KUMMERER, 2009; SOTELO et al., 2014).

Dentre todos os processos de tratamento existentes, Nanaki et al. (2015) consideram a adsorção a técnica mais promissora para a remoção de poluentes, principalmente, pela sua eficiência nos atuais processos de tratamento de água. Para Sotelo et al. (2014) o processo de adsorção é preferível por não adicionar subprodutos indesejáveis e por ser uma tecnologia barata.

Diversos estudos já têm avaliado o emprego do processo de adsorção para a remoção de diversos fármacos utilizando os mais variados adsorventes, como os trabalhos realizados por Franco et al. (2017) e Li et al. (2017), que utilizaram carvão ativado e biocarvão modificado com tratamento hidrotérmico, respectivamente, para a remoção de amoxicilina. Liang et al. (2019) e Hiew et al. (2019) utilizaram quitosana funcionalizada por amina magnética e aerogel de grafeno tridimensional para a remoção de diclofenaco. Abu-Danso, Bagheri e Bhatnagar (2019), utilizaram nanofibras e nanocristais de celulose descartadas de bitucas de cigarro para remoção de diclofenaco em água, entre outros.

Existem diversos modelos estudados na literatura para compreender a cinética e a velocidade de adsorção, como os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (HO, MCKAY, 1998) e difusão intrapartícula (WEBER, MORRIS, 1963). Além disso, existem também os modelos que fornecem informações a respeito da capacidade do adsorvente e sua interação com o adsorvato, como os modelos clássicos das isotermas de Langmuir (LANGMUIR, 1918) e Freundlich (FREUNDLICH, 1906), e as isotermas de Sips (SIPS, 1948) e de Redlich-peterson (REDLICH, PETERSON, 1959). Destaca-se também a importância dos estudos de planejamento experimental em experimentos de adsorção, tendo em vista sua importância na investigação de efeitos interativos entre variáveis, criação de modelos matemáticos para descrever o processo, bem como a otimização do processo. Neste estudo, foram utilizados todos os modelos citados neste parágrafo e, para o planejamento experimental, foi utilizado o planejamento de Box-Behnken (BOX, BEHNKEN, 1960).

Os estudos reportados na literatura destacam a importância da utilização de novas tecnologias de tratamento para contribuir com a redução dos impactos causados pela presença de fármacos no ecossistema. Neste sentido, este trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência da remoção do fármaco diclofenaco sódico em soluções aquosas pelo processo de adsorção utilizando nanotubos de titanato de hidrogênio e carvão ativado de madeira de eucalipto.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência da remoção do fármaco diclofenaco sódico em soluções aquosas pelo processo de adsorção utilizando nanotubos de titanato de hidrogênio e carvão ativado de madeira de eucalipto.

2.2 Objetivos específicos

Caracterizar os adsorventes por meio de técnicas de Granulometria, Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difractometria de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (A_{BET}) e Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}).

Estudar a influência do pH no processo de adsorção de diclofenaco sódico em nanotubos de titanato de hidrogênio e carvão ativado;

Avaliar a influência do tempo de contato na adsorção de diclofenaco sódico em nanotubos de titanato de hidrogênio e carvão ativado;

Realizar estudos de planejamento experimental para otimizar as condições de adsorção;

Estudar a cinética de adsorção nos nanotubos de titanato de hidrogênio e em carvão ativado e verificar o ajuste aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula;

Avaliar o equilíbrio de adsorção nos nanotubos de titanato de hidrogênio e no carvão ativado e verificar em qual dos modelos, Langmuir, Freundlich, Sips ou Redlich-Peterson, ocorre o ajuste;

Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção: variação da energia livre de Gibbs, variação da entalpia e variação da entropia.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Fármacos

A definição de fármacos, de acordo com a Organização Mundial da Saúde, a *World Health Organization* (WHO), é a de que são um grupo de substâncias químicas, naturais ou sintéticas, designados para a medicina humana e veterinária e que foram desenvolvidos para conceder benefícios à sociedade (WHO, 2012). São responsáveis por efeitos farmacológicos específicos, sendo utilizados para alívio de sintomas, prevenção e tratamentos de doenças (KHETAN; COLLINS, 2007; NATIONAL CENTER FOR HEALTH STATISTICS, 2004; ZHANG, GEIBEN, GAL, 2008).

Os produtos farmacêuticos podem ser divididos em diversas classes, como analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos, hormônios, β -bloqueador, entre outros e são detectados no meio ambiente em diversas concentrações. No Quadro 1 estão apresentadas as principais classes de fármacos detectados no meio ambiente e suas respectivas substâncias.

Quadro 1 – Principais classes de produtos farmacêuticos e suas respectivas substâncias

Classe do produto farmacêutico	Exemplo de substâncias
Antibióticos	Eritromicina, Penicilina, Lincomicina
Analgésicos e anti-inflamatórios	Ácido Acetilsalicílico, Paracetamol, Diclofenaco, Ibuprofeno, Indometacina
Uso psiquiátrico	Diazepam,
β -bloqueadores	Propranolol, Atenolol, Metoprolol
Contraceptivos	Etinilestradiol, Desogestrel, Mestranol

Fonte: Bila e Dezotti (2003); Silva e Collins (2011).

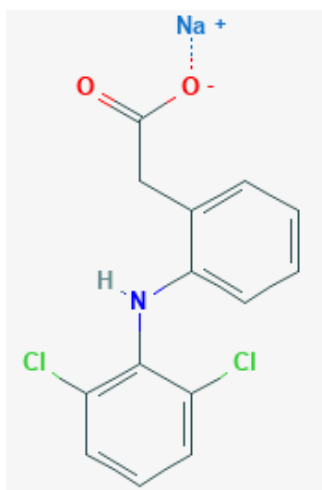
A classe de fármacos de anti-inflamatórios divide-se em duas categorias principais, dentre elas, as não esteroides (AINEs) (BUCKLE, 2015; JALIL, FIEBICH, 2008), que é um grupo de compostos que não apresenta um núcleo esteroide em sua estrutura química e reduzem a inflamação através do bloqueio das enzimas cicloxigenases (COX-1 e COX-2), que são necessárias para produzir prostaglandinas (PGs) (JALIL, FIEBICH, 2008; RAO, KNAUS, 2008). Esta categoria é a mais prescrita no mundo todo para o tratamento de desordens associadas a inflamações e dores crônicas e agudas (BUCKLE, 2015; KOVAČEVIĆ, SILVA,

DOKTOROVÁ, 2018) e o fármaco utilizado neste estudo, o diclofenaco sódico, pertence a esta classe.

3.1.1 Diclofenaco sódico

O diclofenaco sódico (DCF), de nome químico {2-[(2,6-diclorofenil)amino]fenil}acetato de sódio (Figura 1), é um medicamento anti-inflamatório e não-esteróide que atua como inibidor de prostaglandinas e é utilizado para alívio da dor e de inflamações através de suas atividades analgésica e anti-inflamatória. (EUROPEAN MEDICINES AGENCY, 2019; SIGMA-ALDRICH, 2018).

Figura 1 – Estrutura química do Diclofenaco Sódico (DCF)



Fonte: PubChem (2019).

Dentre os AINEs, o diclofenaco é o fármaco que possui a mais elevada toxicidade aguda (ÁLVAREZ et al., 2015) e apresenta impactos superiores até mesmo aos de outros anti-inflamatórios, como o ibuprofeno (CLEUVERS, 2003).

O DCF é frequentemente encontrado em ambientes aquáticos devido a sua elevada taxa de consumo e à fácil comercialização, já que dispensa prescrição médica obrigatória. Aproximadamente, 65% da dose do fármaco é eliminada na urina após a administração oral, sendo que a maior parte desse percentual é excretada na forma de metabólitos e a outra parte (de 5 a 10%) de forma inalterada (KASPRZYK-HORDERN, DINSDALE, GUWY, 2008;

ZHANG, GEIBEN, GAL, 2008). De acordo com Martinsen, Bergh e Waldum (2005), o suco gástrico presente no estômago é uma combinação de HCl e pepsina, cujo pH encontra-se em uma faixa de 2,5 a 3,5 (HOLZAPFEL et al., 1998). Mesmo com esta faixa de pH, o DCF não é degradado pelo suco gástrico ao passar pelo estômago. Isto ocorre devido ao fato de que diversos fármacos, dentre eles o diclofenaco sódico, apresentam um revestimento entérico para que o fármaco possa realizar a passagem do estômago até os intestinos (ALLEN Jr, POPOVICH, ANSEL, 2013; CORTEZ, FERRARI, 2010). Portanto, devido à excreção do fármaco pelo corpo humano em forma de metabólitos e inalterada, o DCF passa a ser detectado em águas e esgotos. Globalmente, estima-se que sejam consumidas aproximadamente 1443 ± 58 toneladas de DCF por ano (ACUÑA et al., 2015).

Vieno e Sillanpää (2014) argumentam em relação à ineficiência da remoção completa deste composto nas estações de tratamento de água, que leva a sua presença em águas superficiais e até mesmo em água potável, causando preocupações em nível de toxicidade na biota aquática e terrestre (LONAPPAN et al., 2016). As características do DCF podem ser observadas no Quadro 2.

Quadro 2 – Características do DCF

Fórmula molecular	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$
CAS	15307-79-6
Massa Molar ($g\ mol^{-1}$)	318,13
Constante de dissociação do ácido (pKa)	4,15
Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$)	2430
Tamanho da molécula (nm)	1,01 x 0,719 x 0,484

Fonte: Adaptado de Torrellas et al. (2015) e Bernardo et al. (2016).

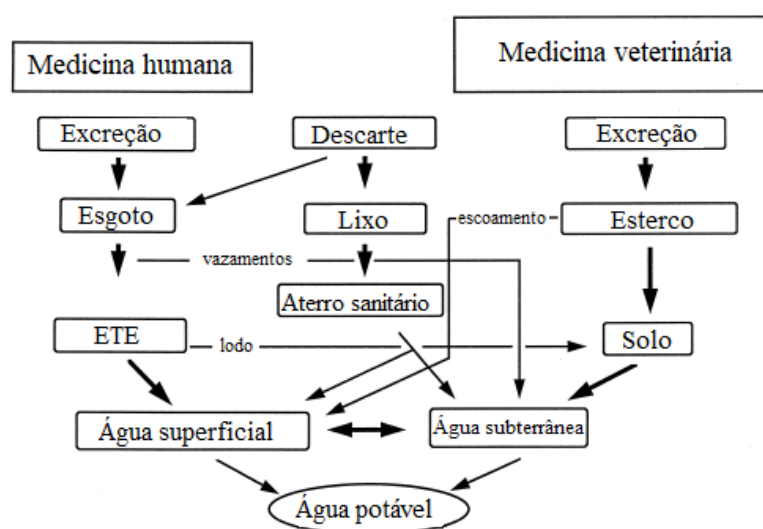
O uso prolongado deste fármaco pode causar uma série de problemas de saúde, tais como doenças cardiovasculares (CURIEL, KATZ, 2013; SONDERGAARD et al., 2017), renais (CURIEL, KATZ, 2013) e gastrointestinais (LAZZARONI, BIANCHI PORRO, 2004). Dessa forma, sua presença em águas superficiais representa uma ameaça ao meio ambiente aquático e à saúde humana.

3.1.2 Fármacos no meio ambiente

Uma das maiores preocupações ambientais, em nível global, é a presença de compostos farmacêuticos nas águas superficiais mesmo em baixas concentrações, devido ao fato de que estes poluentes não recebem tratamento específico antes de serem introduzidos no meio ambiente e apresentam uma série de riscos para a vida aquática, terrestre e à saúde pública (ANKLEY et al., 2007; BO et al., 2015; CHANG et al., 2015; CUNNINGHAM, BINKS, OLSON, 2009; EVGENIDOU, KONSTANTINOU, LAMBROPOULOU, 2015; MADUKASI, ZHON, ZHON, 2010; KYZAS et al., 2015; RIVERA-UTRILLA et al., 2013; STACKELBERG et al., 2004; STONE, 1994; TERNES, JOSS, SIEGRIST, 2004).

Outra preocupação é o descarte inadequado de medicamentos que ocorre nas residências (RIVERA-UTRILLA et al., 2013; ZHANG, GEIßEN, GAL, 2008). Um estudo realizado por Bound e Voulvoulis (2005) no Reino Unido, mais precisamente no sudeste da Inglaterra, consistiu na realização de entrevistas com 400 famílias, em que 63,2% delas admitiram descartar os fármacos diretamente no lixo, 21,8% realizaram a devolução do fármaco nas farmácias e 11,5% descartaram-os no esgoto. Este comportamento também implica no aumento da presença destes contaminantes no ecossistema aquático. Assim, as possíveis rotas da entrada de microcontaminantes farmacêuticos no meio ambiente estão apresentadas na Figura 2.

Figura 2 – Rotas de entrada de fármacos no ambiente



Fonte: Traduzido de Ternes (1998).

A maioria dos micropoluentes apresenta resistência à biodegradação, ou seja, não podem ser facilmente eliminados nos processos de tratamento biológico de ETEs e acabam, conseqüentemente, contaminando as águas superficiais e afetando sua qualidade, oferecendo potenciais riscos à saúde humana (RIVERA-UTRILLA et al., 2013; ZHANG, GEIBEN, GAL, 2008).

Não obstante, a partir dos anos 90 que se começou a dar importância aos efeitos dos fármacos no meio ambiente após sua utilização (DIETRICH; WEBB; PETRY, 2002). Para Tarpani e Azapagic (2018), o aumento da expectativa de vida da população atrelado ao desenvolvimento tecnológico na produção de medicamentos foi um dos principais motivos que levou ao aumento no consumo de produtos farmacêuticos a partir do século XX.

Os compostos que têm ganhado maior atenção na problemática ambiental são os farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, interferentes endócrinos e drogas ilícitas, tendo em vista a dificuldade na degradação destas substâncias em sistemas de tratamento de água e efluentes e a falta de informações sobre o comportamento desses contaminantes (EVGENIDOU; KONSTANTINOU; LAMBROPOULOU, 2015; STUMPF et al., 1999; TERNES, 1998; TERNES et al., 1999).

Existe uma grande variabilidade de contaminantes emergentes presentes em estações de tratamento de efluentes. Abdulla et al. (2013) destacam a presença de fármacos, em especial os anti-inflamatórios não-esteroides, tendo em vista que são as mais prescritas classes de medicamentos para dores e inflamações.

A preocupação dos impactos causados pela poluição química ocorre devido ao potencial carcinogênico e caráter tóxico contidos nestas substâncias (NAIDU et al., 2016; TERNES, 1999). Veach e Bernot (2011) associam a preocupação da presença destes contaminantes no meio ambiente com o aumento da população e o frequente consumo de medicamentos, considerando que suas características físicas e químicas contribuem fortemente com impactos negativos na matriz ambiental, além dos fármacos apresentarem toxicidade em organismos aquáticos. Huerta-Fontela, Galceran e Ventura (2011) e Rosal et al. (2010) destacam que a presença de contaminantes emergentes em corpos hídricos está associada à toxicidade crônica e desregulação endócrina, mesmo que em concentrações mínimas. Além disso, estudos realizados por McCallum et al. (2017) relatam a mudança no comportamento dos peixes e também casos de bioacumulação (BROOKS et al., 2005; GELSLEICHTER, SZABO, 2013; GRABICOVA et al., 2017; LAJEUNESSE et al., 2011; PUCKOWSKI et al., 2016; ZENKER

et al., 2014), em que foram detectadas mudanças na morfologia e biomassa dos animais (NIETO et al., 2017).

A presença de diclofenaco em águas superficiais tem sido reportada em muitos países, por diversos autores na literatura, como na China (DAI et al., 2015; YANG et al., 2017a; LIU et al., 2018), em rios localizados na República da Sérvia (KOVAČEVIĆ et al., 2016), Espanha (CARMONA et al., 2014), México (RIVERA-JAIMES et al., 2018). No Brasil, a presença deste fármaco foi reportada em alguns estados, como São Paulo (STELATO et al., 2016), Mato Grosso do Sul (AMÉRICO-PINHEIRO et al., 2017), Paraná (KRAMER et al., 2015), entre outros.

O desenvolvimento dos fármacos é realizado de modo que sejam metabolizados pelo fígado ou pelos rins por meio de reações químicas. Entretanto, uma parcela não metabolizada faz com que seus metabólitos sejam eliminados pelo sistema excretor, que vão acabar chegando no esgoto e, eventualmente, nas estações de tratamento convencionais de esgoto e água (BEAUSSE, 2004; BILA, DEZOTTI, 2003; ZHANG, GEIBEN, GAL, 2008).

Em estudos realizados no estado da Bahia foi verificada a presença de diclofenaco (94%) e atenolol (100%) em amostras de água do mar e, no estado de São Paulo, estudos indicaram a presença de paracetamol e ácido acetilsalicílico em águas superficiais, com concentrações superiores às encontradas na Europa (STARLING, LEÃO, AMORIM, 2018).

A preocupação em torno dos efeitos causados pelo uso do anti-inflamatório passou a ganhar maior atenção a partir dos anos 2000, tendo em vista a quase extinção de diversas espécies de abutres no subcontinente asiático por consumirem carcaças de bovinos tratados com diclofenaco sódico, que resultou em insuficiência renal e, conseqüentemente, à morte dessas espécies (OAKS et al., 2004; PRAKASH et al., 2003). Atualmente, existem diversos estudos que relatam que o fármaco detectado com a maior frequência no meio ambiente é o diclofenaco, tendo em vista o seu alto consumo tanto na saúde humana como animal (BONNEFILE et al., 2018).

3.1.3 Tecnologia de tratamentos para remoção de fármacos

As estações de tratamento de efluentes convencionais são projetadas com foco na degradação biológica de contaminantes, o que implica que os fármacos e seus metabólitos, por possuírem características de baixa biodegradabilidade, resistência microbiana e persistência

química, não são completamente removidos por este sistema e acabam alcançando as águas superficiais (EVGENIDOU; KONSTANTINOU; LAMBROPOULOU, 2015; LONAPPAN et al., 2017; PETRIE, BARDEN, KASPRZYK-HORDERN, 2015; RIVERA-UTRILLA, 2013; ROSAL et al., 2010; SILVA; COLLINS, 2011; VIENO, SILLANPÄÄ, 2014).

Dentro deste contexto, é necessário encontrar novas tecnologias para reduzir ou eliminar a presença destes contaminantes nos recursos hídricos (VIOTTI et al., 2019). As tecnologias avançadas de tratamento são alternativas cada vez mais promissoras e Yang et al. (2017b), Heberer (2002) e Snyder et al. (2003) destacam a importância destas para tratamento de águas e efluentes na eficiência de remoção de produtos farmacêuticos.

Dentre as tecnologias avançadas para tratamento, podem-se citar os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que são comumente aplicados na remoção de fármacos e incluem os processos fotoquímicos (oxidação UV - UV e UV/H₂O₂, foto-Fenton e fotocatalise), processos não fotoquímicos (fenton, ozonização, sonólise e fotocatalise) e processos combinados (ozonização fotocatalítica e fotoeletrocatalise) (KANAKARAJU; GLASS; OELGEM, 2018); os processos de separação por membranas, que apresentam boa eficiência na remoção de fármacos e desreguladores endócrinos, porém apresentam a desvantagem do alto custo energético e de operação (SNYDER et al., 2007).

O processo de adsorção, por sua vez, é considerado um dos métodos mais competitivos para a remoção de contaminantes no meio aquático ou em efluentes aquosos, tendo em vista sua facilidade de operação e simplicidade no processo (HAN et al., 2008; KYZAS, DELIYANNI, 2014; WANG et al., 2007).

3.2 Adsorção

Para Cecen e Aktas (2012), a adsorção pode ser definida como um processo de transferência de constituintes entre duas fases, seja ela, gasosa-sólida ou líquida-sólida. Dá-se o nome de adsorvato à substância que fica acumulada na interface e de adsorvente ao material no qual a adsorção ocorre.

O processo de adsorção pode ocorrer quimicamente, por quimissorção, ou fisicamente, por fisissorção (IBACH, 2006). A adsorção física é um processo que envolve forças intermoleculares relativamente fracas. A quimissorção, por sua vez, envolve essencialmente a

formação de ligações químicas entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente. Apesar de a adsorção ser classificada como física ou química, nem sempre é possível categorizar o processo em um destes sistemas particulares (RUTHVEN, 1984). Dessa forma, no Quadro 3 estão abordadas as principais diferenças entre as características dos dois mecanismos de adsorção.

Quadro 3 – Diferenças entre a Fisissorção e Quimissorção

Parâmetro	Fisissorção	Quimissorção
Calor de adsorção	Baixo calor de adsorção (duas ou três vezes menor que o calor latente de evaporação)	Alto calor de adsorção (duas ou três vezes maior que o calor latente de evaporação)
Especificidade	Não específico	Altamente específico
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamada; Sem dissociação das espécies adsorvidas	Somente monocamada; Pode envolver a dissociação das espécies
Faixa de temperatura	Significante somente em temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Reversibilidade	Rápida e reversível	Pode ser lenta e irreversível
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, mas pode haver polarização do adsorvato	Ocorre transferência de elétrons, formando ligações entre o adsorvato e o adsorvente

Fonte: Ruthven (1985).

Apesar de ser um processo de tratamento eficiente, a desvantagem do processo de adsorção é formação de resíduos secundários (TUUTIJÄRVI et al., 2008). De acordo com Li et al. (2018), os adsorventes ficam progressivamente saturados com adsorvatos, perdendo sua capacidade de adsorção. Alguns desses adsorventes, como o carvão ativado em pó, são descartados ou levados à incineração, causando uma fonte de poluição secundária (Li et al., 2015; Dias et al., 2007).

Como alternativa aos métodos não sustentáveis, a regeneração do adsorvente é importante tanto em termos de proteção ambiental como também de reutilização do material (Li et al., 2015). Dentre as técnicas de regeneração de adsorventes, a mais comumente utilizada é a técnica de tratamento térmico (CABRERA-CODONY, GONZALES-OLMOS, MARTÍN, 2015), porém ainda existem diversos outros métodos, como bioregeneração (COELHO, 2006), regeneração por micro-ondas (LIU, YU, HAN, 2007) e processos oxidativos avançados (CABRERA-CODONY, GONZALES-OLMOS, MARTÍN, 2015).

3.2.1 Fatores que interferem no processo de adsorção

Existem diversos fatores que podem influenciar o processo de adsorção. A área superficial é um dos principais fatores (CHIOU, 2003), tendo em vista que o fenômeno da adsorção nada mais é do que um fenômeno de superfície, em que ocorre a adsorção de soluto na superfície do material adsorvente. De maneira geral, quanto maior a área do sólido, maior será a taxa de adsorção para que as reações ocorram entre o adsorvato e a superfície do adsorvente (FAUST, ALY, 1998).

A natureza físico-química do adsorvente é outro fator determinante no processo de adsorção. A natureza física está relacionada principalmente a sua área superficial disponível, pois dependendo do tamanho da superfície do adsorvente, o processo de adsorção ocorrerá mais ou menos, facilmente. Já a natureza química depende da polaridade da superfície, ou seja, a adsorção em superfícies polares ocorrerá por processos iônicos ou pontes de hidrogênio, enquanto a adsorção em uma superfície apolar ocorrerá principalmente por forças de dispersão (AULTON, 2016).

A porosidade do material adsorvente é também um fator importante a ser estudado, pois a acessibilidade dos poros depende das dimensões das moléculas de adsorvato (SING, 1985). A IUPAC classifica os poros de acordo com seu tamanho, como pode ser observado no Quadro 4.

Quadro 4 – Classificação dos poros de acordo com suas dimensões

Classificação	Descrição
Macroporos	Poros com diâmetro > 50 nm (0,05 µm)
Mesoporos	Poros com diâmetro entre 2 nm e 50 nm (0,02 µm a 0,05 µm)
Microporos	Poros com diâmetro < 2 nm (0,02 µm)

Fonte: Sing (1984).

A solubilidade dos compostos em água também pode ser considerada como um fator que influencia no processo de adsorção, tendo em vista que a solubilidade explica o grau de atração entre o soluto e o solvente. Dessa forma, a água, sendo um solvente polar, terá alta afinidade com solutos polares, dificultando, portanto, a adsorção do soluto na superfície do adsorvente (COONEY, 1998).

De acordo com Doğan et al. (2006) e Yagub et al. (2014), o efeito da temperatura é um parâmetro físico-químico importante, tendo em vista que pode alterar a capacidade de adsorção

do adsorvente. Além disso, a temperatura é um indicador da natureza do processo adsorptivo, que pode ser endotérmico ou exotérmico (SALLEH et al., 2011).

A influência do pH no processo de adsorção ocorre de acordo com as cargas do material adsorvente, uma vez que elas dependem da composição e das características da superfície desse adsorvente. Ou seja, uma superfície pode se tornar carregada positivamente ou negativamente em função do pH e, ainda, a carga líquida do adsorvente pode ser nula, o ponto de carga zero (pH_{pcz}). Assim, para $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, a carga superficial é positiva, favorecendo a adsorção de ânions, e para $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$, a carga superficial é negativa e favorece a adsorção de cátions (MORENO-CASTILLA, 2003). É importante que as cargas do adsorvente e do adsorvato sejam opostas para que haja uma maior interação entre os materiais, caso contrário, ocorrerá repulsão entre ambos e o processo de adsorção será prejudicado.

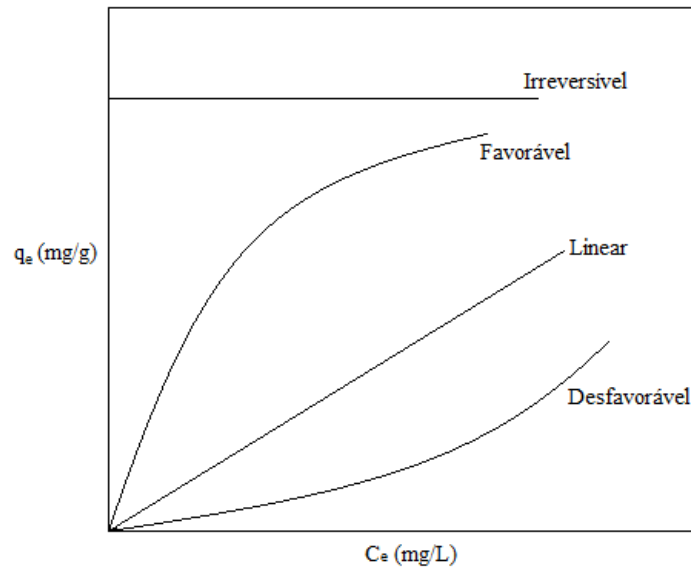
De acordo com Nascimento et al. (2014), a distribuição das espécies presentes no adsorvato/adsorvente depende do pH e a variação neste pH favorecerá a formação delas com relação a outras, ou seja, materiais carregados negativamente terão maior afinidade por cargas positivas e materiais carregados positivamente terão maior afinidade por cargas negativas.

3.2.2 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção representa a relação existente entre a solução de adsorvato em contato com a superfície do adsorvente em certas condições (DAS et al., 2014; TIEN, 2018). Para Do (1998), o estudo do equilíbrio é a informação mais importante para compreender um processo adsorptivo, pois não importa quantos componentes estejam presentes no sistema, é ele que vai auxiliar na compreensão do quanto estes componentes podem ser dispostos em um adsorvente sólido.

A relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a quantidade das partículas adsorventes em uma determinada temperatura é representada pelas isotermas de adsorção (McCABE, SMITH, HARRIOT, 1993). O comportamento de algumas isotermas pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 – Tipos de isotermas



Fonte: Adaptado de McCabe, Smith, Harriot (1993).

A isoterma linear indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. A isoterma do tipo favorável determina que é possível obter uma alta capacidade de remoção mesmo em condições de baixa concentração de adsorvato presente na solução. A isoterma desfavorável indica baixa capacidade de remoção quando há baixas concentrações de adsorvato no fluido e, por fim, a isoterma irreversível apresenta comportamento constante independente da concentração de adsorvato presente na solução (McCABE, SMITH, HARRIOT, 1993).

3.2.3 Modelos de isotermas de adsorção

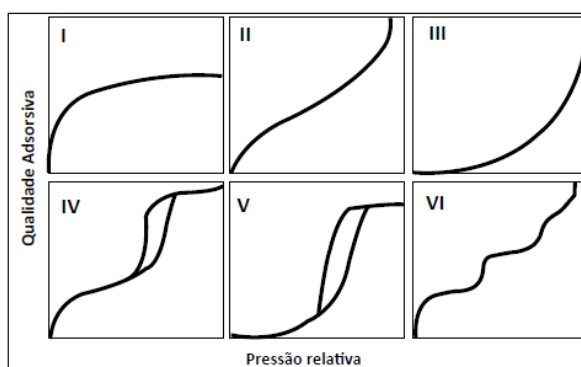
De acordo com Alleoni (1998), a isoterma de adsorção descreve a relação entre a concentração de equilíbrio do adsorvente e a quantidade de adsorvato na superfície, a uma temperatura constante. Ou seja, quando o sistema adsorvente-adsorvato entra em equilíbrio, este sistema é demonstrado pelas isotermas.

A primeira isoterma de adsorção foi desenvolvida teoricamente pela equação de Langmuir, em 1918 (LANGMUIR, 1918). Esta equação foi originalmente desenvolvida para representar a quimissorção e assume que os átomos, moléculas ou íons adsorvidos estão ligados à superfície em sítios definidos, onde cada um acomoda apenas uma molécula adsorvida. Além

disso, atribui que o estado de energia de cada substância adsorvida é o mesmo em todos os sítios da superfície, independente da presença ou ausência de outros elementos nos sítios vizinhos. O modelo assume, também, que a superfície é perfeitamente lisa e homogênea e que as interações laterais entre as substâncias adsorvidas são desprezíveis (BANSAL, GOYAL, 2005; RUTHVEN, 1984).

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller (1938) derivaram uma equação para adsorção multimolecular de gases utilizando um método generalizado do modelo adsorção unimolecular de Langmuir, a equação BET. Este método é uma adaptação da teoria de Langmuir para permitir uma adsorção maior e formar duas ou mais camadas na superfície. O modelo é baseado na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são as mesmas que atraem as moléculas para a formação de multicamadas (TEIXEIRA, COUTINHO, GOMES, 2001). Esta equação assume um papel muito importante em estudos de adsorção por representar as formas das isotermas (BANSAL, GOYAL, 2005). Os autores dividiram e classificaram as isotermas em cinco classes e, no ano de 1985, a União Internacional de Química Pura e Aplicada, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) classificou-as em seis, como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 – Classificação das isotermas pela IUPAC



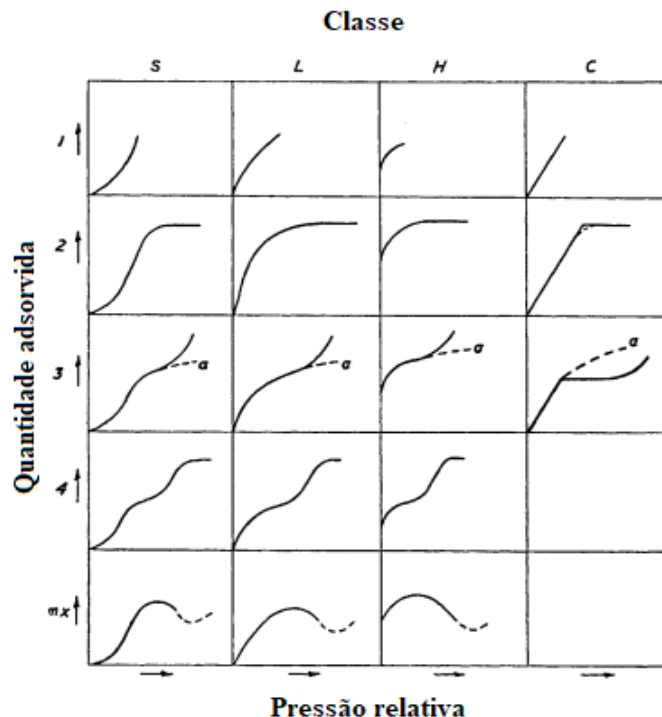
Fonte: Sing et al. (1984)

As isotermas do tipo I são obtidas com sólidos microporosos, possuem superfícies externas relativamente pequenas e o que rege o processo é o volume dos microporos acessíveis (SING, 1984; THOMAS CRITTENDEN, 1998). A isoterma do tipo II é a que descreve a adsorção monocamada-multicamada. O ponto de inflexão indica o estágio onde ocorre a conclusão da primeira monocamada adsorvida e a adsorção multicamada irá começar (LOWELL, SHIELDS, 1991). A isoterma reversível do tipo III não é um tipo comum e não apresenta o ponto de inflexão, o que implica em uma maior interação adsorvato-adsorvato. Ou

seja, a interação entre o adsorvato com a camada adsorvida é maior do que a interação entre o adsorvato com a superfície do adsorvente (LOWELL, SHIELDS, 1991). A característica da isoterma do tipo IV, além do loop de histerese, é também determinada pela interação adsorvente-adsorvato e pelas interações entre as moléculas no estado condensado. Neste caso, a adsorção monocamada-multicamada segue o mesmo caminho da isoterma do tipo II. Estes tipos de isotermas são obtidos por adsorventes mesoporosos (NASCIMENTO et al., 2014; SING et al., 1984). A isoterma do tipo V é incomum e está relacionada à isoterma do tipo III, em que a interação adsorvente-adsorvato considerada fraca (SING et al., 1984; THOMAS, CRITTENDEN, 1998). Por fim, isotermas do tipo VI representam a adsorção multicamadas por etapas em uma superfície uniforme não-porosa. A altura do degrau representa a capacidade da monocamada para cada camada adsorvida e permanece quase constante para duas ou três camadas adsorvidas (SING et al., 1984)

Existem diversos tipos de isotermas obtidas por adsorção de gases, o sistema de classificação divide as isotermas em 4 classes principais de acordo com a inclinação inicial, e são descritos subgrupos para cada classe, com base nas formas das partes superiores da curva, como estão apresentadas na Figura 5 (GILES et al., 1960).

Figura 5 – Classes de isotermas



Fonte: Giles et al. (1960).

As classes principais das isotermas, como podem ser observadas na Figura 5, são: S (*Spherical*), em que a parte inicial da curva mostra que há uma certa interação entre o adsorvato e o sólido adsorvente, em baixas concentrações; L (*Langmuir*), que é o mais conhecido tipo de curva e mostra que o contaminante possui uma alta afinidade pela superfície do adsorvente; H (*High affinity*), é um caso particular do tipo L, em que o contaminante tem tanta afinidade pelo sólido que ele fica completamente adsorvido e; C (*Constant partition*), que é a curva caracterizada pela partição constante do soluto entre a solução e o sólido, até atingir a máxima adsorção. (GILES et al., 1960; LAWRENCE et al., 2000).

Os estudos de equilíbrio fornecem informações a respeito da capacidade do adsorvente. Uma isoterma de adsorção pode ser caracterizada por certos valores constantes, que expressam as propriedades da superfície e a afinidade do adsorvente, além de poder ser utilizada para comparar a capacidade de adsorção do adsorvente com relação a diferentes poluentes (DURSUN, CICEK, DURSUN 2005). Existem diversos modelos de isotermas de adsorção e, neste estudo, foram utilizados os modelos clássicos de Langmuir e Freundlich, e também os modelos das isotermas de Sips e de Redlich-Peterson.

3.2.3.1 Isoterma de Langmuir

O modelo da isoterma de Langmuir (Equação 1) considera que a adsorção do adsorvato sobre a superfície do material adsorvente ocorre através de uma monocamada homogênea (DO, 1998; LANGMUIR, 1918). Este modelo representa a quimissorção em diferentes sítios de adsorção.

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

Em que: q_e é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); q_{max} é a constante de capacidade máxima de sorção (mg g^{-1}); K_L é a constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção (L mg^{-1}) e C_e é a concentração do íon em equilíbrio (mg L^{-1}).

Para avaliar o grau de desenvolvimento do processo de adsorção e sua natureza favorável, calcula-se o fator de separação (R_L), cuja equação está apresentada na Equação 2.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (2)$$

A partir da Equação 2, é possível verificar se a isoterma é desfavorável, linear, favorável ou irreversível (Quadro 5).

Quadro 5 – Classificação do tipo de isoterma com base nos valores da constante R_L

Fator de separação, R_L	Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável (O soluto prefere a fase líquida à sólida)
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável (O soluto prefere a fase sólida à líquida)
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Erdogan et al. (2005).

3.2.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (Equação 3) admite a adsorção em multicamadas e descreve a interação entre as moléculas adsorvidas em superfícies heterogêneas. Este modelo se trata de uma relação empírica e considera que a quantidade adsorvida aumenta proporcionalmente ao aumento da concentração da solução, ou seja, que a adsorção ocorre infinitamente (FREUNDLICH, 1906; HAMDAOUI et al., 2008; SUZUKI, 1990).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (3)$$

Em que: q_e é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); K_F é a constante de equilíbrio de Freundlich, relacionada à capacidade de adsorção ($\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{1/n_F}$; C_e é a concentração do adsorvato em equilíbrio (mg L^{-1}); n_F é o expoente de Freundlich (adimensional).

A partir dos valores de $1/n$, é possível verificar qual o tipo de isoterma, como pode ser observado no Quadro 6.

Quadro 6 – Classificação do tipo de isoterma com base nos valores da constante $1/n$

Fator de separação, $1/n$	Isoterma
$1/n < 1$	Corresponde a uma isoterma do tipo L (Langmuir), indicando uma interação forte entre o adsorvato e o adsorvente.
$1/n = 1$	A participação entre as duas fases independe da concentração.
$1/n > 1$	Maior afinidade do adsorvato pelo adsorvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre eles.

Fonte: Site (2001).

3.2.3.3 Isoterma de Sips

A isoterma de Sips (Equação 4), é um modelo empírico que consiste na combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Este modelo descreve que, para baixas concentrações de adsorvato, o modelo se comporta como o modelo de Freundlich, já para altas concentrações de adsorvato, o modelo prevê a adsorção em monocamadas, comportamento característico da isoterma de Langmuir (FOO, HAMEED, 2010; PÉREZ-MARIN et al., 2007; SIPS, 1948).

$$q_e = \frac{q_{max} K_S C_e^{n_s}}{1 + K_S C_e^{n_s}} \quad (4)$$

Em que: q_e é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); q_{max} é a constante de capacidade máxima de sorção (mg g^{-1}); K_S é a constante de equilíbrio de Sips, relacionada à capacidade de adsorção (L mg^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato em equilíbrio (mg L^{-1}); n_s é o parâmetro de Sips que caracteriza a heterogeneidade do sistema (adimensional). Quanto menor o valor de n_s ($0 \leq n_s \leq 1$), maior a heterogeneidade do sistema (FERREIRA et al., 2018; FRANCO et al., 2017).

3.2.3.4 Isoterma de Redlich-Peterson

Assim como a isoterma de Sips, o modelo da isoterma de Redlich-Peterson (Equação 5) também é um modelo com equação empírica de três parâmetros e assume um mecanismo de adsorção híbrido, situa-se entre os modelos de Langmuir e Freundlich e apresenta

comportamento semelhante a ambos os modelos (FOO, HAMEED, 2010; REDLICH, PETERSON, 1959).

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + \alpha_{RP}C_e^\beta} \quad (5)$$

Em que: q_e é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); K_{RP} e α_{RP} são constantes da isoterma de Redlich-Peterson (L g^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato em equilíbrio (mg L^{-1}); β é a constante exponencial de Redlich-Peterson, que se situa entre 0 e 1. Desta forma, quando o valor de β se aproxima de 1, isto indica uma condição de baixa concentração de adsorvato e o modelo de Redlich-Peterson se reduz ao modelo da isoterma de Langmuir. Em contrapartida, quando o valor de β se aproxima de 0 há um indicativo de que existe uma alta concentração de adsorvato, e o modelo de Redlich-Peterson se reduz à lei de Henry e se aproxima ao modelo de Freundlich (FOO, HAMEED, 2010; GIMBERT et al., 2008).

3.2.4 Estudo termodinâmico

O estudo termodinâmico é realizado para verificar a viabilidade e espontaneidade do processo de adsorção e é possível determinar alguns parâmetros como a variação da entropia de adsorção (ΔS , $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), variação da entalpia (ΔH , kJ mol^{-1}) e variação da energia livre de Gibbs (ΔG , kJ mol^{-1}) (ISMADJI, SOETAREDJO, AYUCITRA, 2015; TADASHI, 2011).

A variação na entalpia da adsorção ajuda a determinar a natureza do processo (física ou química) e de que forma ocorre a troca de calor (se o processo é endotérmico ou exotérmico). Se o valor de ΔH for inferior a 40 kJ mol^{-1} , o processo é de natureza física. Caso o valor de ΔH varie entre 40 e 400 kJ mol^{-1} , o processo é considerado de natureza química. Com relação às trocas de calor, para $\Delta H > 0$, o processo é endotérmico e para $\Delta H < 0$, o processo é exotérmico (AHMAD; KUMAR, 2010; NOLLET, 2003).

A espontaneidade do processo de adsorção é determinada pelo valor da energia livre de Gibbs. Valores de ΔG negativos, indicam que o processo é espontâneo e que o adsorvato e o adsorvente apresentam alta afinidade entre si. Por fim, a entropia diz respeito à desorganização

na interface adsorvente/adsorvato, sendo que para valores positivos de ΔS , maior será a desordem na interface (ISMADJI, SOETAREDJO, AYUCITRA, 2015).

A avaliação dos estudos termodinâmicos pode ser realizada através da Equação 5.

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{R} \times \frac{1}{T} \quad (5)$$

A partir da inclinação e intersecção da reta plotando-se os valores de $\ln(K) \times 1/T$ é possível obter os valores de ΔH e de ΔS . A energia livre de Gibbs pode ser calculada pela Equação 6.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (6)$$

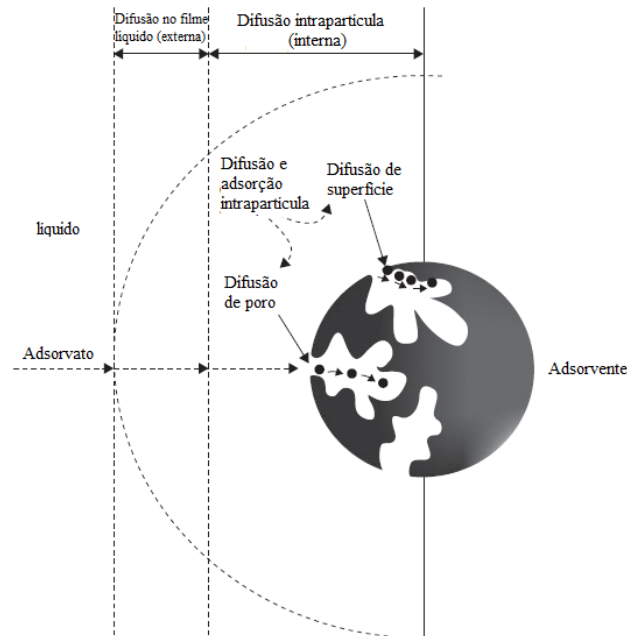
Em que: R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T é a temperatura absoluta (Kelvin) e K é a constante de equilíbrio de adsorção dos modelos isotérmicos.

3.2.5 Cinética de adsorção

A cinética representa a velocidade do processo de adsorção através do tempo de contato necessário entre o adsorvente e o adsorvato para atingir o equilíbrio e baseia-se nas taxas de difusão de diferentes espécies no poro (DO, 1998). A importância dos estudos de cinética no tratamento de águas e efluentes aquosos ocorre pelas informações fornecidas a respeito do mecanismo de adsorção e pela taxa de remoção de um contaminante presente em uma solução aquosa (HO, MCKAY, 1999).

O mecanismo de adsorção pode ser descrito pelas seguintes etapas (Figura 6): Transporte das moléculas do soluto até a camada que envolve a partícula do adsorvente; Difusão externa: difusão das moléculas do adsorvato para a superfície do adsorvente; Difusão intrapartícula: transporte das moléculas da superfície do adsorvente até os sítios ativos; e Adsorção: ligação das moléculas do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, atingindo o equilíbrio (AHMARUZZAMAN, 2008; CECEN, AKTAS, 2012; CHEUNG, SZETO, MCKAY, 2007):

Figura 6 – Mecanismo de adsorção



Fonte: Adaptado de Cecen e Aktas (2012).

Os modelos cinéticos auxiliam na investigação do efeito do tempo de contato na adsorção e ajudam a obter uma melhor compreensão do mecanismo e do estágio que controla o processo (VIOTTI et al., 2019). Dentre os modelos cinéticos, os mais conhecidos e utilizados são: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e a difusão intrapartícula.

3.2.5.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Desenvolvido por Lagergren (1898), o modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 7) caracteriza-se pela primeira equação de taxa a descrever o fenômeno da adsorção sólido/líquido, assumindo uma relação diretamente proporcional à velocidade de remoção do adsorvato com a diferença da quantidade adsorvida e ao número de sítios ativos.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

Em que: q_e corresponde à quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t é a quantidade de soluto adsorvido em um tempo t (mg g^{-1}) e k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

3.2.5.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem (Equação 8), desenvolvido por Ho e McKay (1998), descreve a capacidade de adsorção da fase sólida, assumindo que a capacidade adsorptiva é proporcional aos sítios ativos ocupados no adsorvente. O modelo de pseudo-segunda ordem sugere assume que a adsorção química controla o processo (BONILLA-PETRICIOLET; MENDONZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (8)$$

Em que: q_e corresponde à quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t é a quantidade de soluto adsorvido em um tempo t (mg g^{-1}); k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

3.2.5.3 Modelo de difusão intrapartícula

Em alguns casos, a difusão no interior dos poros é a etapa que controla este processo (CECEN, AKTAS, 2011). Assim, Weber e Morris (1963) propuseram o modelo de difusão intrapartícula (Equação 9), que assume que a etapa que limita o processo de adsorção é a transferência de massa no interior da partícula.

$$q_t = k_{di} \times t^{0,5} + C \quad (9)$$

Em que: q_t (mg g^{-1}) representa a quantidade de soluto adsorvido em um tempo t ; k_{di} ($\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{0,5}$) corresponde à constante de difusão intrapartícula e C (mg g^{-1}) é a constante relacionada à resistência à difusão.

Este modelo afirma que se o primeiro segmento de reta apresentar coeficiente linear igual a zero (passar pela origem), significa que é a difusão intrapartícula que controla o processo

de adsorção. Caso contrário, o processo que controla a adsorção pode ser o de difusão intrafilme (NASCIMENTO et al., 2014).

3.3 Materiais adsorventes

Muitos sólidos são capazes de adsorver espécies de gases e líquidos, porém apenas alguns apresentam seletividade e capacidade para serem classificados como adsorventes comerciais (SEADER, HENLEY, ROPER, 2010). Para Ruthven (1984), escolher um adsorvente adequado é um fator indispensável no estudo de adsorção.

Nos primórdios dos processos de adsorção, eram amplamente utilizados como materiais adsorventes o carvão ativado e a sílica gel, mas o potencial de adsorção em termos de processo de separação foi aperfeiçoado para o desenvolvimento de adsorventes de peneira molecular, como as zeólitas sintéticas, que se tornou disponível em escala comercial pela primeira vez no final dos anos 50 (RUTHVEN, 1984).

De acordo com Seader, Henley e Roper (2010), existem seis principais tipos de sólidos adsorventes, que são alumina ativada, sílica gel, carvão ativado, peneiras moleculares de carbono, peneiras moleculares de zeólitas e adsorventes poliméricos.

A aplicação da nanociência para resolver problemas relacionados à presença de contaminantes da água tem ganhado maior atenção nos últimos anos (BASHEER, 2018). As nanopartículas, também chamadas de adsorventes da nova geração, apresentam diversas características e ferramentas para remover poluentes da água, como seu potencial catalítico, tamanho pequeno, alta reatividade, grande energia superficial, etc. Diversos adsorventes da nova geração têm sido desenvolvidos para remover diversos poluentes e os mais utilizados para o tratamento de água são feitos de anatase, alumina, ouro, cádmio, ferro, óxido de zinco, sílica, óxido de titânio, entre outros (BASHEER, 2018).

Para Hillie et al. (2006), a nanotecnologia para purificação de água é muito importante tendo em vista que os nanomateriais já estão disponíveis no mercado e a demanda por água limpa e de qualidade tem aumentado cada vez mais. Diversos nanomateriais já estão em desenvolvimento, como os nanotubos de carbono (GIL, SANTAMARÍA, KORILI, 2018; HU et al., 2017) e nanotubos de titanato (LEI et al., 2018; SANDOVAL, HERNÁNDEZ-

VENTURA, KLIMOVA, 2017), e esta tecnologia é promissora no que diz respeito à eficiência e efetividade na remoção de poluentes da água.

3.3.1 Nanomateriais e nanotubos de titanato de hidrogênio (H-TiNT)

O nanomaterial é definido como um material com qualquer dimensão ou que tenha estrutura de superfície interna em nanoescala (LUTHER, ZWEK, 2016), ou, ainda, pode ser definido como um material desenvolvido recentemente cuja estrutura de nanoescala apresenta um efeito dominante no comportamento desejado do material ou dispositivo (RAMESH, 2009). Os nanomateriais apresentam aplicações em diversas áreas, incluindo química, física, eletrônica, ótica, ciência dos materiais, ciências biomédicas (MARTIN, 1994) e muitas áreas da engenharia (VAJTAI, 2013).

Os nanotubos de carbono são nanomateriais que consistem em tubos de carbonos com camadas laminadas de grafite, com diâmetro de aproximadamente 1nm e podem ser nanometricamente longos (LEYDECKER, 2008). As pesquisas com este material passaram a ganhar maior atenção desde a descoberta dos nanotubos de carbono por Ijima e colaboradores, em 1991 (IJIMA et al., 1991) e a produção de nanotubos de titanato, em 1998 (KASUGA et al., 1998). O potencial dos nanotubos como material adsorvente é muito relevante devido às suas propriedades químicas e físicas, bem como sua morfologia (XIONG et al., 2010).

Os titanatos são materiais conhecidos por suas excelentes propriedades mecânicas e estabilidades térmica e química (ZHU et al., 2005). A formação de nanotubos de titanato ocorre espontaneamente sob condições hidrotermais alcalinas e é caracterizada por uma grande distribuição de parâmetros morfológicos (BAVYKIN, WALSH, 2009). Sua morfologia aberta, mesoporosa e alta proporção combinada com as boas propriedades de troca iônica e, características de semicondutores fazem com que os titanatos nanoestruturados recebam uma atenção ainda maior em projetos de nanoescala (BAVYKIN, KULAK, WALSH, 2010; BAVYKIN, FRIEDRICH, WALSH, 2006; SUN, LI, 2003).

A produção dos nanotubos de titanato de hidrogênio pode ser realizada através da lavagem de titanatos de sódio em meio ácido (BAVYKIN, WALSH, 2009) e sua síntese baseia-se na suspensão de TiO_2 em uma solução de NaOH (LORENÇON, 2012).

De acordo com Lee et al. (2007), os titanatos derivados do processo hidrotermal destacam-se por apresentarem elevada área superficial e volume de poros e por oferecerem um ambiente adequado para adsorção de cátions. Quando estes cátions são substituídos por outros, suas propriedades superficiais e, conseqüentemente, sua capacidade de adsorção são alteradas. Dessa forma, tendo em vista que o processo hidrotermal é uma tecnologia simples, econômica e sustentável, é importante que sejam estudados seus potenciais aplicações dos titanatos.

3.3.2 Carvão ativado

As tecnologias dos processos de adsorção utilizadas para o tratamento de águas evoluíram de maneira considerável durante as últimas décadas e a primeira escolha para aplicações de tratamento de água é o carvão ativado, tendo em vista seu relativo baixo custo comparado com outros materiais adsorventes (CABRERA-LAFAURIE, ROMÁN, HERNANDÉZ-MALDONADO, 2015).

De acordo com Marsh e Reinoso (2006), carvões ativados são materiais porosos envolvidos por átomos de carbono. São bem conhecidos para remover diversos contaminantes orgânicos e carbono orgânico, de maneira geral, e pode ser encontrado na forma de pó ou granulado (SNYDER et al., 2007). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) considera o carvão ativado granular (GAC) como a melhor tecnologia disponível a ser empregada no tratamento de diversos poluentes orgânicos (USEPA, 2016). Além disso, este material pode ser produzido a partir de diversos materiais orgânicos, tais como madeira, casca de coco, caroços de frutas, carvões, entre outros (MARSH, REINOSO, 2006).

A superfície do carvão ativado é essencialmente apolar, embora possa surgir uma certa polaridade a partir da oxidação da superfície. Como resultado, os materiais adsorventes de carbono tendem a ser hidrofóbicos e organofílicos, o que faz com que este material seja muito utilizado para adsorção de compostos orgânicos, como por exemplo, os fármacos (RUTHVEN, 1984). Apresenta uma estrutura microcristalina, possui uma superfície interna fortemente desenvolvida e geralmente é caracterizado por uma estrutura que compreende poros de diferentes formas e tamanhos. Sua estrutura tridispersa consiste em micro, meso e macroporos, em que cada um desses grupos de poros apresentam funções específicas nos processos de adsorção (BANSAL, GOYAL, 2005; RUTHVEN, 1984).

Apesar de ser um dos mais conhecidos e utilizados adsorventes, o carvão comercial disponível ainda apresenta um alto custo, inviabilizando sua aplicação em escalas industriais (TOMUL et al., 2019; YAGUB et al., 2014). Isso fez com que começassem a ser procurados materiais alternativos baratos e eficientes, como árvores, cascas de eucalipto, cascas de arroz, madeira, entre outros (AKSU, 2005). Dessa forma, o emprego destes materiais alternativos apresenta grande importância para a aplicação de processos adsorptivos economicamente e ambientalmente viáveis, como o apresentado neste estudo, que foi utilizado um carvão ativado de madeira de eucalipto para a remoção de diclofenaco sódico de solução aquosa.

3.4 Materiais adsorventes na remoção do diclofenaco sódico

São diversos os materiais adsorventes utilizados para a remoção de diclofenaco sódico de meios aquosos, Hu et al. (2019) utilizaram aminas funcionalizadas como material adsorvente (pH 4,5 e temperatura ambiente) e obtiveram resultados de eficiência de remoção excedendo 90%. Zhao, Liu e Qin (2019) utilizaram a birnessita, com pH 5,26 e em temperatura ambiente, e a eficiência de remoção foi de 90% para remoção de DCF. Tzereme et al. (2019) utilizaram quatro adsorventes revestidos de quitosana e obtiveram a maior eficiência de remoção de 92,8% em pH 4 e temperatura ambiente. Maia et al. (2019) empregaram argilas organofílicas e obtiveram uma capacidade de adsorção de 42,3 mg g⁻¹.

É importante observar que na literatura existem diversos estudos que utilizam carvão ativado para a remoção de diclofenaco sódico, como Larous e Meniai (2016) que utilizaram carvão ativado preparado de caroço de azeitona com pH 4,2 e 23°C e obtiveram um q_e de aproximadamente 8,79 mg g⁻¹. Malhotra, Suresh e Garg (2018), utilizaram carvão ativado de resíduos de chá e obtiveram uma capacidade de adsorção de 62 mg g⁻¹ em pH 6,47. Naga et al. (2019) estudaram a adsorção de DCF em carvão ativado derivado do bagaço da cana-de-açúcar e obtiveram a melhor capacidade de adsorção de 315 mg g⁻¹ em pH 2. Huang et al. (2019) utilizaram o carvão ativado F400 e obteve uma eficiência de remoção maior que 95% utilizando processo de adsorção combinado de coagulação e nanofiltração a temperatura ambiente e pH 7. Moral-Rodríguez et al. (2019) realizaram o estudo com diversos carvões ativados produzidos a partir de casca de coco modificados, à 25°C e pH 7, obtendo a maior eficiência de remoção de 77,7% para o carvão ativado com tempo de ativação de 40 horas.

Os nanomateriais também apresentam grande importância na remoção de diclofenaco sódico. Diversos estudos reportados na literatura utilizam nanomateriais como adsorventes, como por exemplo, Peternela et al. (2017), que empregaram nanopartículas de óxido de cobre e obtiveram uma remoção de 16,9 mg g⁻¹ a 30°C e com pH 7 para uma concentração de 1,5% de Sulfato de Cobre em 24 horas. Wei et al. (2013) utilizaram adsorventes híbridos de alumina e nanotubos de carbono (pH 6) e obtiveram uma remoção de 106,5 µmol g⁻¹. Salem-Attia, Hu e Yin (2013) obtiveram uma eficiência de 99,97% de remoção utilizando zeólita revestida de nanopartículas magnéticas como adsorvente a 30°C e pH 7. Al-Khateeb, Hakami e Salam (2017) utilizaram nanografeno (pH = 8) e obtiveram uma remoção de 19,3 mg g⁻¹.

3.5 Considerações finais sobre análise da literatura

Atualmente, é possível encontrar na literatura muitos adsorventes com as mais diferenciadas características físico-químicas e estruturais, que são empregados na remoção de diversos contaminantes, como carvão ativado, alumina ativada, sílica gel, zeólitas, polímeros, entre outros (THOMAS, CRITTENDEN, 1998). Além dos adsorventes clássicos citados, novos tipos de adsorventes têm sido desenvolvidos recentemente ou já se encontram em desenvolvimento (TIEN, 2018) para a remoção de diversos contaminantes presentes em águas e efluentes, como o diclofenaco sódico.

Apesar de existirem diversos estudos de remoção de DCF utilizando carvão ativado e nanomateriais, ainda não foram reportados na literatura estudos utilizando carvão ativado de madeira de eucalipto e nanotubos de titanato de hidrogênio como adsorventes para a remoção deste fármaco. Neste contexto, frente à falta de estudos que abordem a utilização dos adsorventes acima citados para remoção de poluentes, sobretudo fármacos, esta pesquisa se apresenta importante para preencher as lacunas existentes na literatura e contribuir com o fornecimento de dados a respeito destes materiais adsorventes para a remoção de diclofenaco sódico.

4 METODOLOGIA

Foram realizados estudos de adsorção com dois adsorventes: nanotubos de titanato de hidrogênio e carvão ativado de madeira de eucalipto.

O desenvolvimento experimental foi subdividido em quatro etapas para cada adsorvente. Na primeira etapa foram realizadas as caracterizações dos sólidos adsorventes, a varredura no comprimento de onda máximo para o diclofenaco sódico e a curva de calibração do fármaco.

Na segunda etapa foram realizados ensaios de adsorção para verificar as melhores condições de pH e tempo de contato na adsorção de diclofenaco sódico em nanotubos de titanato de hidrogênio e carvão ativado.

Na terceira etapa foi realizado o planejamento experimental Box-Behnken para otimizar as condições do processo de adsorção e, para isso, foram utilizados três parâmetros para cada adsorvente: temperatura, tempo e concentração para os nanotubos e velocidade de agitação, concentração e massa de adsorvente para o carvão. Por fim, na quarta etapa, foram realizados os ensaios de cinética, equilíbrio e termodinâmica.

Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Tratamento e Potabilização da Água (LTPA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Curitiba, sede Ecoville, no período de fevereiro de 2019 a dezembro de 2019. Todos os testes foram realizados em triplicata e foi calculado o desvio padrão amostral.

4.1 Reagentes e equipamentos

O Diclofenaco Sódico (CAS 15307-79-6) foi fornecido por *All Chemistry* e utilizado sem tratamento adicional. Todas as soluções foram realizadas utilizando água ultrapura (Milli-Q).

Os sólidos adsorventes utilizados para realização deste trabalho foram os nanotubos de titanato de hidrogênio (H-TiNT), produzido no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) e gentilmente cedido pelo Professor Doutor Eudes Lorençon (LORENÇON, 2012) e também o carvão ativado de madeira de eucalipto.

Para a realização deste trabalho, a balança analítica da marca Shimadzu®, modelo AUY220, foi utilizada para medir as massas. A incubadora com agitação orbital temporizada da marca Tecnal®, modelo TE-4200 foi utilizada para todos os ensaios de adsorção, incluindo pH_{pcz} , ensaios do planejamento experimental, cinéticos e isotérmicos. Foi utilizada a estufa marca New Lab®, modelo NL 80/81 para a secagem dos nanotubos de titanato de hidrogênio, centrífugas da marca Daiki®, modelo DT 45000 e da marca Fanem, modelo Baby® I 206-BL e um pHmetro de bancada da marca MS Tecnopon®. Para a análise das concentrações de DCF, foi utilizado o espectrofotômetro UV-VIS da marca Global Trade Technology®, modelo UV-5100. A água ultrapura do sistema MegaPurity® foi utilizada para o preparo de todas as soluções. Os demais reagentes, tais como ácidos e bases foram de grau analítico.

O *Software Minitab* 19 foi utilizado para realizar os testes estatísticos e o Origin Pro® 2016 da OriginLab Corporation foi utilizado para a criação dos gráficos. Os *softwares* foram utilizados na versão livre/teste.

4.2 Procedimento experimental

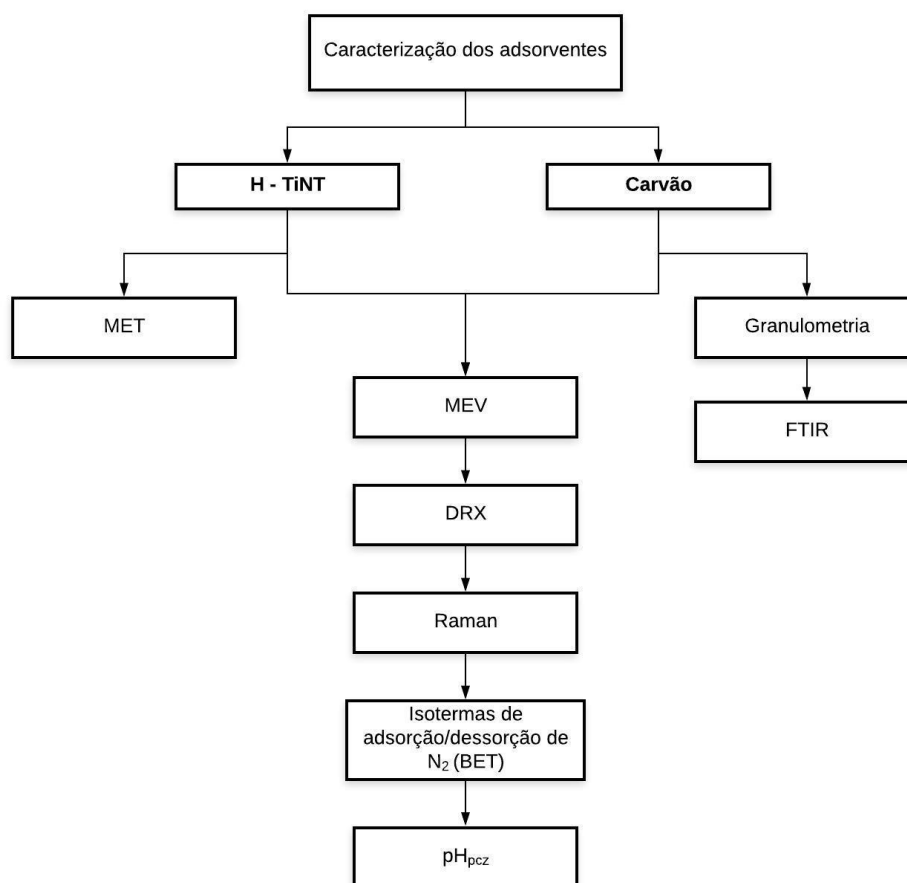
4.2.1 Preparo das vidrarias e materiais

Antecedendo todos os testes, os materiais a serem utilizados nos processos adsorção, análises químicas, entre outros, foram enxaguadas por 10 vezes com água corrente da torneira e, após, submetidos a banho ácido de solução de ácido nítrico (HNO_3) a 10%, onde foram mantidos em um período de 24 horas para os materiais de vidro e os materiais de plásticos permaneceram por um período de 3 horas em banho de detergente. Após serem retirados das soluções de banho ácido e de detergente, foram realizados enxágues por 10 vezes com água ultrapura.

4.2.2 Caracterização dos adsorventes

Os materiais adsorventes foram caracterizados por Granulometria, Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difratoimetria de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (A_{BET}) e Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}). As técnicas utilizadas para a caracterização dos adsorventes pode ser observada na Figura 7.

Figura 7 – Fluxograma para a caracterização dos adsorventes



Fonte: A autora (2020).

No Quadro 7 estão apresentadas as técnicas empregadas para os nanotubos de titanato de hidrogênio e carvão ativado.

Quadro 7 – Técnicas empregadas para caracterização dos adsorventes e seus respectivos locais de teste

Técnica	Onde foi realizado (H-TiNT)	Onde foi realizado (Carvão)
Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	UFMG	-
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	UFMG	UFPR
Difração de Raios-X	UFMG	UFTPR
Espectroscopia Raman	UFMG	UFPR
Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)	-	UTFPR
Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ (BET)	UFMG	UFPR
Análise granulométrica	-	UTFPR
Ponto de Carga Zero (pH _{pcz})	UTFPR	UTFPR

Fonte: A autora (2020).

4.2.3 Nanotubos de titanato de hidrogênio (H-TiNT)

As técnicas utilizadas para a caracterização dos H-TiNT estão descritas na sequência.

- **Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As imagens MET foram adquiridas em um microscópio Fei Tecnai-G2 com 200 kV de voltagem e aceleração, no Centro de Microscopia da UFMG/MG. Para preparação das amostras, uma pequena quantidade do material de interesse foi dispersada em álcool isopropílico por 5 minutos em ultrassom, uma gota da suspensão foi adicionada a uma grade do tipo Lacey carbon de 300 mesh.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com canhão de emissão de campo**

As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio FEI, modelo Quanta, operando com 15 - 30 kV de aceleração, utilizando detectores de elétrons secundários ou transmitidos, no Centro de Microscopia da UFMG/MG.

- **Difração de Raios-X (DRX)**

Os difratogramas de Raios-X dos H-TiNT foram obtidos no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG/MG, em um difratômetro Rigaku D/MAX 2400 com radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$) e utilizou-se silício como padrão para determinar os erros experimentais.

- **Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram obtidos com laser de Ar/Kr com comprimentos de onda de excitação de 512,5 nm e 785 nm, no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG/MG.

- **Isotermas de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio – BET**

A análise textual dos H-TiNT, foram obtidas no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG/MG, através dos dados de adsorção/dessorção do gás nitrogênio (N_2). Utilizando o aparelho Autosorb-6B de Quantachrome para a determinação da área superficial (BET) com a aplicação da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

- **Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})**

O procedimento empregado para determinação do pH_{pcz} foi realizado com base na metodologia proposta por Robles e Regalbutto (2004), modificada. O método consistiu em preparar uma mistura de 20 mg do adsorvente em 20 mL de água destilada sob diferentes condições de pH inicial: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11. Para os ajustes de pH, foram utilizadas soluções de HCl e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As amostras permaneceram na incubadora sob agitação de 200 rpm durante um período de três horas a uma temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e, após este período, foram centrifugadas a uma velocidade de 4000 rpm por um período de 10 minutos. Após, o pH final foi medido com um pHmetro de bancada e foi possível produzir os gráficos de $pH_{inicial-final} \times pH_{final}$ para cada amostra, e o valor onde o pH passa pela origem é o pH_{pcz} . O experimento foi realizado em triplicata no Laboratório de Tratamento Potabilização de Águas-UTFPR/Sede Ecoville.

4.2.4 Carvão ativado

As técnicas utilizadas para a caracterização do carvão ativado estão descritas na sequência.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A análise MEV foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR em um Microscópio eletrônico de varredura, marca TESCAN, modelo VEGA3 LMU, com resoluções de 20 e 5 μm e magnitudes de 4kx e 15kx, respectivamente.

- **Difração de Raios-X (DRX)**

Para investigar as características estruturais do carvão ativado, foram realizados os difratogramas de Raios-X no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da UTFPR, em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-7000, a 30kV e 30mA. O scaneamento ocorreu de maneira contínua em uma faixa de 5° a 120° (2θ) em uma velocidade de 2° por minuto.

- **Espectroscopia Raman**

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, em um microscópio Raman Confocal da marca Witec, modelo alpha 300R com comprimento de onda de excitação de 531,973 nm e tempo de integração de 1,09 segundos.

- **Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

O carvão ativado foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier em um equipamento Varian, modelo 640-IR. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans.

- **Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (ABET)**

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram realizadas no Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES) do Departamento de Química da UFPR e obtidas no equipamento Quantachrome gas sorption analyzer, modelo NOVA 2000e utilizando o software

NovaWin. As amostras foram submetidas a desgaseificação à vácuo na temperatura de 90 °C no período de 6 horas e as análises foram realizadas na temperatura de nitrogênio líquido (-196,15°C). As áreas superficiais específicas das amostras foram calculadas utilizando o método multi-point de Brunauer-Emmet-Teller (BET). O volume do poro e o raio do poro médio foram calculados pela análise da curva de dessorção, utilizando o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

- **Distribuição granulométrica**

A granulometria foi realizada utilizando o método das peneiras, que consiste em passar uma massa conhecida do material por uma série de peneiras Tyler, cada uma com aberturas sucessivamente menores. Dessa forma, a análise granulométrica foi realizada utilizando 20 g da amostra, com as seguintes peneiras: 60, 100, 150, 270, 325 e 400 mesh. Após o período de 5 minutos de peneiramento, a massa retida em cada peneira foi determinada. A determinação da granulometria foi realizada no Laboratório de Estudos em Matrizes Ambientais: Sedimento, Solo e Água (LEMASSA) da UTFPR.

- **Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})**

O procedimento empregado para determinação do pH_{pcz} foi realizado com base na metodologia proposta por Robles e Regalbuto (2004). O método consistiu em preparar uma mistura de 50 mg do adsorvente em 50 mL de água destilada sob diferentes condições de pH inicial: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Para os ajustes de pH, foram utilizadas soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹. As amostras permaneceram na incubadora sob agitação de 200 rpm durante um período de 24 horas a uma temperatura de 25 ± 2 °C e, após este período, foram centrifugadas a uma velocidade de 2400 rpm por um período de 20 minutos. Assim, com o auxílio de um pHmetro de bancada, o pH final foi medido e foi possível produzir os gráficos de $\text{pH}_{\text{inicial-final}} \times \text{pH}_{\text{final}}$ para cada amostra, e o valor onde o pH passa pela origem é o pH_{pcz} . O experimento foi realizado em triplicata no Laboratório de Tratamento Potabilização de Águas-UTFPR/Sede Ecoville.

4.2.5 Preparo de soluções aquosas de DCF e determinação do comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$)

A solução estoque foi preparada pela dissolução do fármaco, sem purificação adicional, em água ultrapura em uma concentração de 20 mg L⁻¹ para o DCF. A partir disso, foram preparadas soluções de trabalho obtidas pela diluição da solução estoque diclofenaco sódico com água ultrapura.

Para determinar o comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) de uma solução 100 mg L⁻¹ em água ultrapura de DCF, foram realizadas leituras de absorbância dentro do intervalo visível na faixa de 250 e 325 nm, utilizando o Espectrofotômetro UV-Visível Global Trade Technology, modelo UV5100.

Uma curva de calibração foi preparada com o auxílio do Espectrofotômetro UV-Visível Global Trade Technology, modelo UV5100, utilizando as soluções de DCF nas concentrações de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 17 e 20 mg L⁻¹. A Lei de Beer-Lambert relaciona a concentração do soluto e a absorbância, conforme Equação 10.

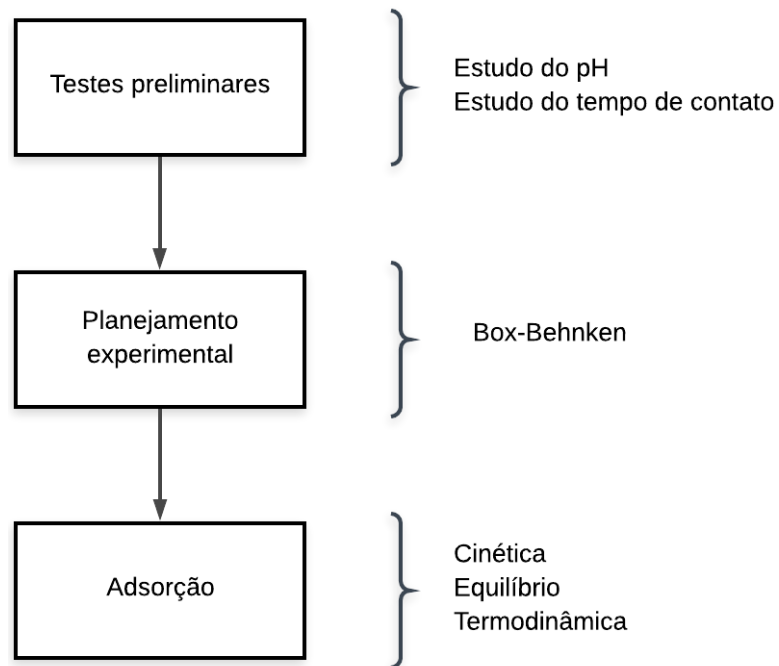
$$C = \frac{A}{a} \quad (10)$$

Em que C é a concentração do soluto (mg L⁻¹); A é a absorbância medida no comprimento de onda máximo; a é o coeficiente angular da reta de calibração.

4.2.6 Estudos de adsorção do DCF

Para determinar as melhores condições de adsorção, foram realizados experimentos variando o pH, tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato e o planejamento experimental. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25 ± 1°C). Todas as etapas realizadas estão descritas na Figura 8.

Figura 8 – Etapas do processo de determinação dos parâmetros de adsorção



Fonte: A autora (2020).

Para cada um dos adsorventes, foram adotadas diferentes condições de pH, temperatura, tempo, concentração de DCF e massa de adsorvente, que estão apresentadas nas tabelas dos itens a seguir.

4.2.7 Influência do pH

Para o estudo de influência do pH, foram utilizados 50 mL de solução de DCF com concentrações e massas de adsorventes distintas. Foram preparadas soluções com diversos pHs, ajustadas com soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹. Os ensaios foram conduzidos à temperatura de 25°C e diferentes tempos de contato. Após o período na incubadora, as amostras foram centrifugadas e, por fim, foi feita a leitura da absorbância no comprimento de onda de 279 nm.

As condições utilizadas no estudo de influência do pH para cada um dos adsorventes estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições utilizadas para o estudo de influência do pH

Parâmetros	H-TiTNs	Carvão
Concentração de DCF (mg L ⁻¹)	6	10
Massa de adsorvente (mg)	5	10
pH	2, 3, 4, 5, 7, 9	4, 5, 6, 7, 8, 9
Temperatura (°C)	25	25
Tempo (h)	6 e 24	24
Velocidade de centrifugação (rpm)	4000	2400
Tempo de centrifugação (min)	10	20

Fonte: A autora (2020).

4.2.8 Estudo do tempo de contato

O procedimento experimental adotado para os ensaios de tempo de contato foi realizado da seguinte forma: uma quantidade de massa do sólido adsorvente foi medida e inserida em cada um dos erlenmeyers contendo a solução de adsorvato. As amostras foram mantidas sob agitação na incubadora com agitação orbital até o tempo de coleta previamente estabelecido. Após o período de agitação, foram retiradas alíquotas e submetidas à centrifugação. Por fim, as amostras foram encaminhadas ao espectrofotômetro UV-VIS para leitura em 279 nm.

As condições utilizadas no estudo de influência do tempo de contato para cada um dos adsorventes estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições utilizadas para o estudo do tempo de contato

Parâmetros	H-TiTNs	Carvão
Concentração de DCF (mg L ⁻¹)	20	10
Massa de adsorvente (mg)	5	10
pH	Melhor do item 4.2.7	Melhor do item 4.2.7
Temperatura (°C)	25	25
Tempo (h)	1, 2, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24	0,5; 1; 2; 3; 5; 6; 8; 10; 12
Velocidade de centrifugação (rpm)	4000	2400
Tempo de centrifugação (min)	10	20

Fonte: A autora (2020).

4.2.9 Otimização do processo de adsorção por meio de planejamento experimental

Em 1960, Box e Behnken apresentaram o planejamento *Box-Behnken* (BOX, BEHNKEN, 1960), um dos planejamentos mais populares em metodologia de superfície de resposta para ajudar modelos de segunda-ordem (VINING, KOWALSKI, 2010; MURUGESAN et al., 2007). Este método tem sido amplamente utilizado na otimização de processos físicos e químicos, devido, principalmente, aos seus bons resultados e gera a superfície de resposta (FERREIRA et al., 2007; SHENG et al., 2013).

A metodologia de superfície de resposta (RSM) pode ser descrita como uma técnica de modelagem empírica que avalia a relação entre um conjunto de fatores experimentais controlados e seus respectivos resultados e requer um conhecimento prévio do processo para atingir o modelo estatístico (ANNADURAI, SHEEJA, 1998) a qual auxilia na investigação dos efeitos interativos entre as variáveis e na criação de modelos matemáticos que descrevam o processo (HONG, HAIYUN, 2010; MARCHETTI, ANDRÉS, CALIFANO, 2014). Os planejamentos experimentais podem ser adotados em diversas fases de um processo e são comumente utilizados para encontrar as condições ótimas para resultados direcionados (FRANCIS et al., 2003).

Box-Behnken é um planejamento rotacional, em que cada variável apresenta três níveis, que são distribuídos de forma equidistantes do ponto central (BEZERRA et al., 2008; FERREIRA et al., 2007; LAWSON, 2010; VINING, KOWALSKI, 2010).

Esse modelo compreende duas características principais, que são (BEZERRA et al., 2008):

- 1- Requer um número de experimentos de acordo com a equação $N = 2k(k-1) + Cp$, em que k representa o número de fatores e (Cp) representa o número de pontos centrais;
- 2- Cada fator deve ser ajustado a apenas três níveis (-1, 0, +1) com distribuições equidistantes entre esses níveis.

Neste estudo, o planejamento de Box-Behnken foi aplicado para obter as melhores condições experimentais na remoção do fármaco. Desta forma, os fatores foram distribuídos em nível mínimo (-1), ponto central (0) e nível máximo (+1) e foi avaliada a influência de três variáveis independentes: temperatura ($^{\circ}\text{C}$), tempo (h) e concentração (mg L^{-1}) para os nanotubos de titanato de hidrogênio, como está representado na Tabela 3. Todos os experimentos foram realizados no pH ótimo obtido nos experimentos preliminares.

Tabela 3 – Condições experimentais e seus respectivos níveis no delineamento Box-Behnken utilizando H-TiNT

Parâmetros estudados	Níveis		
	Mínimo (-1)	Ponto central (0)	Máximo (+1)
Temperatura (°C)	15	25	35
Concentração (mg L ⁻¹)	8	12	16
Tempo (h)	6	9	12

Fonte: A autora (2020).

Da mesma forma, o estudo do planejamento experimental utilizando o método *de Box-Behnken* foi aplicado também para o carvão ativado. As condições avaliadas foram: agitação (rpm), concentração (mg L⁻¹) e massa de adsorvente (mg), como estão apresentadas na Tabela 4. Todos os experimentos foram conduzidos nos melhores resultados de pH e tempo de contato obtidos nos ensaios preliminares.

Tabela 4 – Condições experimentais e seus respectivos níveis no delineamento Box-Behnken utilizando carvão ativado

Parâmetros estudados	Níveis		
	Mínimo (-1)	Ponto central (0)	Máximo (+1)
Agitação (rpm)	100	150	200
Concentração (mg L ⁻¹)	5	10	15
Massa adsorvente (mg)	10	20	30

Fonte: A autora (2020).

Com três fatores e a triplicata no ponto central, utilizando-se a equação $N = 2k(k-1) + C_p$, sendo $k = 3$ e $C_p = 3$, o planejamento apresentou um total de 15 pontos experimentais, como apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 – Pontos experimentais do delineamento Box-Behnken para o H-TiNT

Ensaio	Temperatura (A)	Concentração (B)	Tempo (C)	R (%)
1	15 (-1)	5 (-1)	20 (0)	80
2	35 (+1)	5 (-1)	20 (0)	42
3	15 (-1)	15 (+1)	20 (0)	87
4	35 (+1)	15 (+1)	20 (0)	77
5	15 (-1)	10 (0)	10 (-1)	89
6	35 (+1)	10 (0)	10 (-1)	73
7	15 (-1)	10 (0)	30 (+1)	86
8	35 (+1)	10 (0)	30 (+1)	68
9	25 (0)	5 (-1)	10 (-1)	73
10	25 (0)	15 (+1)	10 (-1)	91
11	25 (0)	5 (-1)	30 (+1)	74
12	25 (0)	15 (+1)	30 (+1)	88
13	25 (0)	10 (0)	20 (0)	87
14	25 (0)	10 (0)	20 (0)	86
15	25 (0)	10 (0)	20 (0)	88

Fonte: A autora (2020).

Tabela 6 – Pontos experimentais do delineamento Box-Behnken para o carvão ativado

Ensaio	Agitação (A)	Concentração (B)	Massa adsorvente (C)	q_e (mg g⁻¹)
1	100 (-1)	5 (-1)	20 (0)	9,32
2	200 (+1)	5 (-1)	20 (0)	11,49
3	100 (-1)	15 (+1)	20 (0)	18,90
4	200 (+1)	15 (+1)	20 (0)	24,77
5	100 (-1)	10 (0)	10 (-1)	17,78
6	200 (+1)	10 (0)	10 (-1)	25,23
7	100 (-1)	10 (0)	30 (+1)	11,39
8	200 (+1)	10 (0)	30 (+1)	15,20
9	150 (0)	5 (-1)	10 (-1)	18,09
10	150 (0)	15 (+1)	10 (-1)	30,51
11	150 (0)	5 (-1)	30 (+1)	7,168
12	150 (0)	15 (+1)	30 (+1)	21,07
13	150 (0)	10 (0)	20 (0)	20,49
14	150 (0)	10 (0)	20 (0)	20,92
15	150 (0)	10 (0)	20 (0)	20,18

Fonte: A autora (2020).

De acordo com Teófilo e Ferreira (2005), existem diversos casos em que a realização de repetições pode se tornar inconveniente. Para evitar problemas como o grande número de repetições e também para obter uma boa estimativa de erros, inclui-se um experimento no

centro do planejamento, empregando-se o valor médio dos níveis de todos os parâmetros, ou seja, o chamado experimento no ponto central. Dessa forma, a realização da triplicata no ponto central auxilia na avaliação da significância dos efeitos ou coeficientes em diversos tipos de planejamento.

4.2.10 Cinética de adsorção

Para a realização do estudo da cinética de adsorção, o procedimento experimental adotado foi o mesmo do item 4.2.8. Ao final do experimento, foram avaliados os modelos cinéticos quanto ao melhor ajuste experimental, de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

4.2.11 Equilíbrio de adsorção

Para o estudo do equilíbrio de adsorção, foram realizados ensaios com diferentes concentrações de adsorvato e condições de temperatura para cada adsorvente. As amostras foram submetidas a agitação durante um certo tempo de contato e, após este procedimento, foram encaminhadas à centrifugação, sendo depois conduzidas ao espectrofotômetro UV-VIS para leitura da absorbância no comprimento de onda de 279 nm. Os modelos utilizados neste estudo foram o de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.

As condições utilizadas no estudo de equilíbrio de adsorção para cada um dos adsorventes estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições experimentais para o estudo do equilíbrio de adsorção

Parâmetros	H-TiTNs	Carvão
Concentração de DCF (mg L ⁻¹)	2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20	3, 6, 9, 12, 15, 18, 21
Massa de adsorvente (mg)	5	Melhor do item 4.2.5.3
pH	Melhor do item 4.2.5.1	Melhor do item 4.2.5.1
Temperatura (°C)	15, 25, 35	22, 32, 42
Tempo (h)	9	Melhor do item 4.2.5.2
Agitação (rpm)	200	Melhor do item 4.2.5.3
Velocidade de centrifugação (rpm)	4000	2400
Tempo de centrifugação (min)	10	20

Fonte: A autora (2020).

4.2.12 Estudo termodinâmico

O estudo termodinâmico foi realizado apenas com o carvão ativado. Para calcular os parâmetros termodinâmicos (ΔG , ΔS e ΔH), foram utilizadas as isotermas em três diferentes temperaturas: 22, 32 e 42°C. Os valores de K foram obtidos calculando-se a constante da isoterma de Langmuir (K_L), considerando a massa molar do diclofenaco sódico (Quadro 2). O valor de ΔG foi obtido através da Equação 6 e, a partir do gráfico de $\ln(K)$ versus $1/T$, com valores conhecidos dos coeficientes linear e angular, foi possível calcular os valores de ΔS e ΔH , respectivamente.

4.2.13 Eficiência na remoção de diclofenaco sódico

Para analisar os parâmetros estudados, foi calculada a eficiência de remoção do diclofenaco sódico e a quantidade do fármaco adsorvida por massa de adsorvente, pela Equação 11 e Equação 12 (DOTTO, COSTA, PINTO, 2013), respectivamente.

$$\text{Remoção (\%)} = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \times 100 \quad (11)$$

$$q_e = \frac{V}{m} (C_o - C_e) \quad (12)$$

Em que: C_o representa a concentração inicial (mg L^{-1}); C_e é a concentração do fármaco em solução no equilíbrio (mg L^{-1}); V representa o volume da solução (L); m é a massa de adsorvente (g) e q_e é quantidade do fármaco adsorvida por massa de adsorvente (mg g^{-1}).

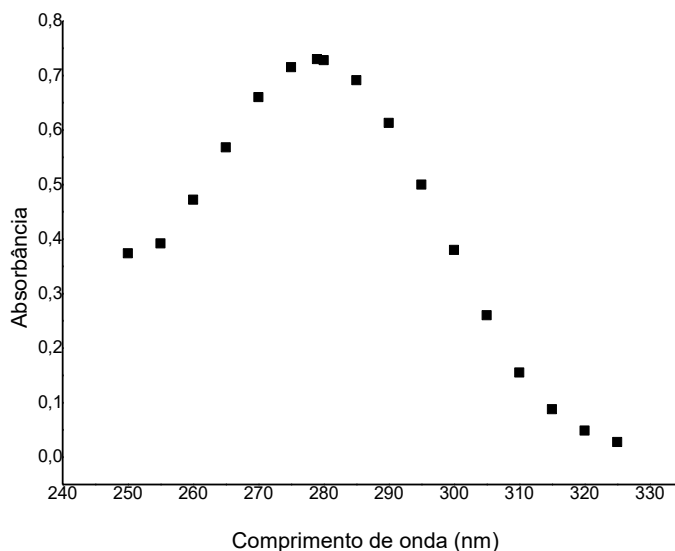
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao longo deste trabalho foram realizados os testes para caracterização dos materiais adsorventes, estudos de influência de pH e tempo de contato, planejamento experimental, cinética de adsorção, equilíbrio de adsorção e estudo termodinâmico. Os resultados estão descritos na sequência.

5.1 Preparo de soluções aquosas de DCF e determinação do comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$)

Neste trabalho foi realizada a varredura para encontrar o comprimento de onda de absorção máxima do diclofenaco sódico (Figura 9).

Figura 9 – Determinação do comprimento de onda máximo $\lambda_{\text{máx}}$ para o diclofenaco sódico



Fonte: A autora (2020).

Dados reportados na literatura apresentam um $\lambda_{\text{máx}}$ de aproximadamente 275-276 nm para o diclofenaco sódico (BHADRA, SEO, JHUNG, 2016; LI et al., 2019a; SAUCIER et al., 2017). Durante o procedimento de varredura, obteve-se um $\lambda_{\text{máx}} = 279\text{nm}$, que foi adotado para dar continuidade aos testes com o fármaco.

A partir da regressão linear dos estudos realizados, foi possível obter a reta para pH 2 (Equação 13) e pH natural (Equação 14) com coeficiente de ajuste R^2 de 0,9997 e 0,9999, respectivamente.

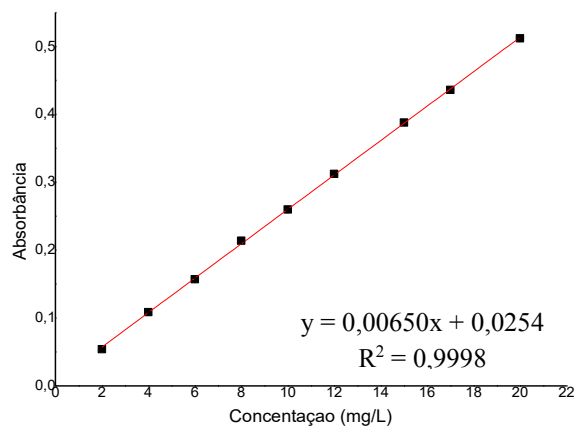
$$A_{279} = 0,0065 \times C + 0,0254 \quad (13)$$

$$A_{279} = 0,0322 \times C + 0,0317 \quad (14)$$

Em que A_{279} é a absorbância medida no comprimento de onda de 279 nm; C é a concentração do soluto (mg L^{-1}).

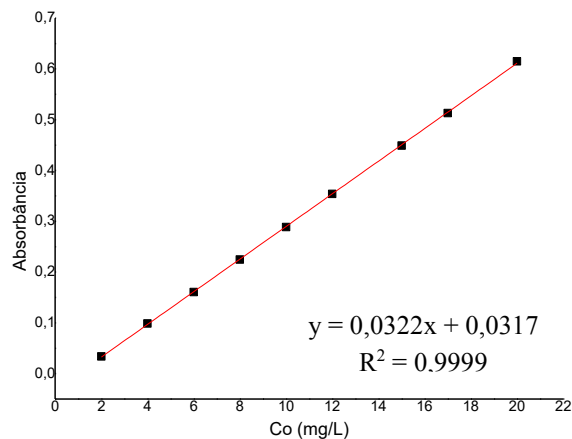
As curvas padrão do diclofenaco sódico estão apresentadas nas Figuras 10 e 11.

Figura 10 – Curva de padrão do DCF para pH 2



Fonte: A autora (2020).

Figura 11 – Curva de padrão do DCF para pH natural



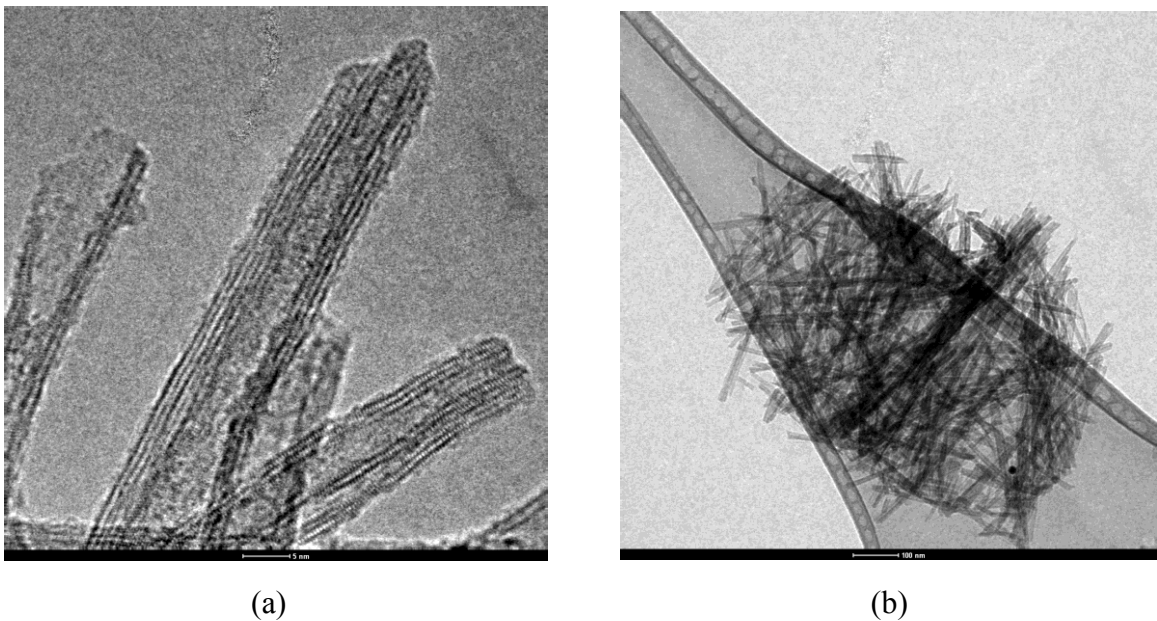
Fonte: A autora (2020).

5.2 Caracterização dos adsorventes

- **Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Na Figura 12 estão apresentadas as imagens MET das amostras de nanotubos de titanato de hidrogênio, em que é possível observar a morfologia tubular dos nanotubos de titanato de hidrogênio, que apresenta múltiplas paredes (de 3 a 5 paredes) (LORENÇON, 2012).

Figura 12 – Imagens MET dos H-TiNT em diferentes magnificações. (a) escala de 5nm; (b) escala de 100 nm

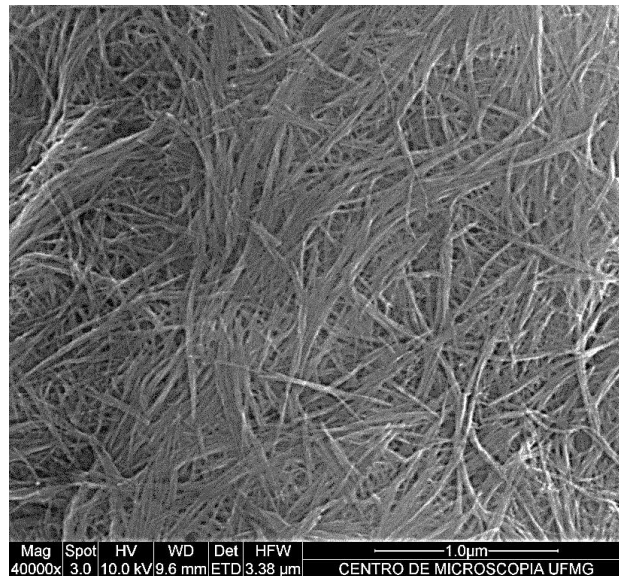


Fonte: Centro de microscopia UFMG.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

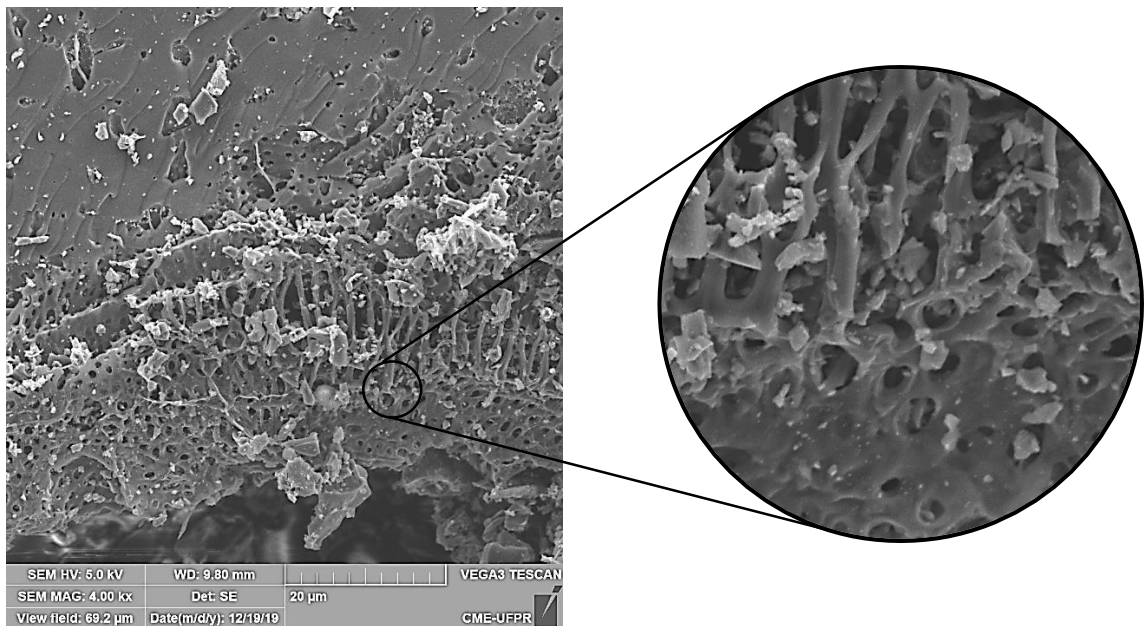
De acordo com Dave, Kaur e Khosla (2010), o MEV é amplamente utilizado para estudar as características morfológicas e de superfície em materiais adsorventes. Dessa forma, a morfologia da superfície dos nanotubos de titanato de hidrogênio e do carvão ativado foi investigada utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pode ser observada nas Figuras 13 e 14, respectivamente.

Figura 13 – Imagem de MEV dos H-TiNT com magnificação de 40.000x



Fonte: Centro de microscopia UFMG.

Figura 14 – Imagens de MEV do carvão ativado com magnificação de 4.000x e ampliação de 15.000x



Fonte: Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR (2020).

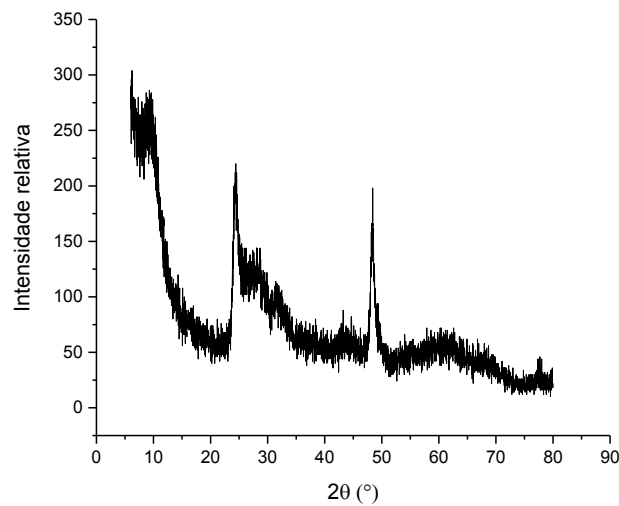
Para os nanotubos de titanato de hidrogênio (Figura 13), é possível observar a alta quantidade de nanotubos que estão distribuídos de maneira aleatória na superfície do adsorvente, que indica uma alta eficiência na síntese (LORENÇON, 2012).

Para o carvão (Figura 14), pode-se verificar que o material adsorvente apresentou uma estrutura porosa, composta por poros de diferentes formas e diâmetros distribuídos por toda a superfície do adsorvente.

- **Difratometria de Raios-X (DRX)**

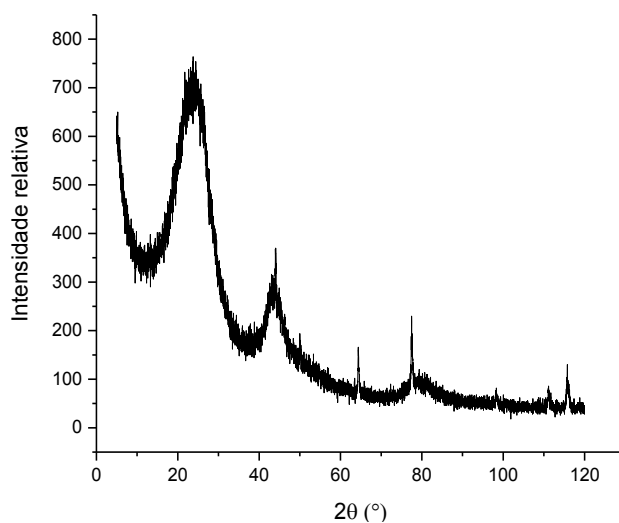
Para melhor compreender e investigar a microestrutura dos nanotubos de titanato de hidrogênio e do carvão ativado, foram realizados os experimentos de difratometria de Raios-X, apresentados nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

Figura 15 – Difratograma de Raios-X da amostra de H-TiNT



Fonte: Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG/MG.

Figura 16 – Difratograma de Raios-X da amostra de carvão ativado



Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais da UTFPR (2020).

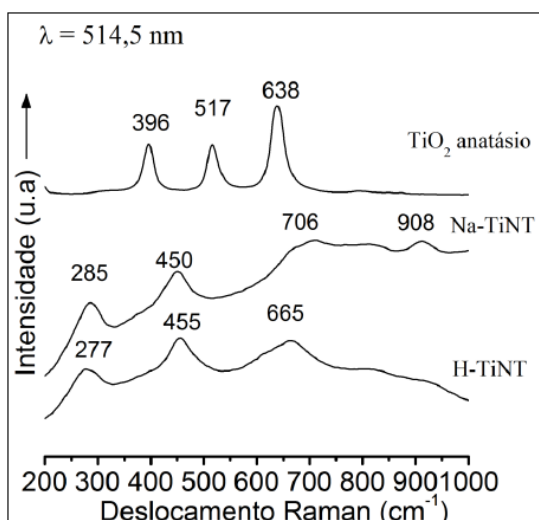
Na Figura 15, é possível observar um pico de cristalinidade em $24,42^\circ$ e um pico com menor intensidade em $28,66^\circ$. Este comportamento pode ser atribuído pela transformação dos nanotubos de titanato de sódio em nanotubos de titanato de hidrogênio, devido à substituição dos cátions de sódio com prótons provenientes da lavagem (SANDOVAL, HERNÁNDEZ-VENTURA, KLIMOVA, 2017). Ainda de acordo com os autores supracitados, pode-se afirmar que não há sinais correspondentes ao precursor TiO_2 nos padrões de difração, indicando que ocorreu a transformação completa para os H-TiNTs e a baixa cristalinidade indica a natureza amorfa dos nanotubos (CHEN et al., 2002).

Na Figura 16, pode-se observar que o padrão exibido para o carvão ativado representa um sólido de natureza amorfa, que fica evidente pelos dois amplos picos de difração centrados em $23,78^\circ$ e $44,08^\circ$, que são atribuídos aos típicos planos (002) e (101), características de carbonos amorfos com estrutura grafítica (HAMED, ALI, HOLIEL, 2016; XIAO et al., 2020).

- **Espectroscopia Raman**

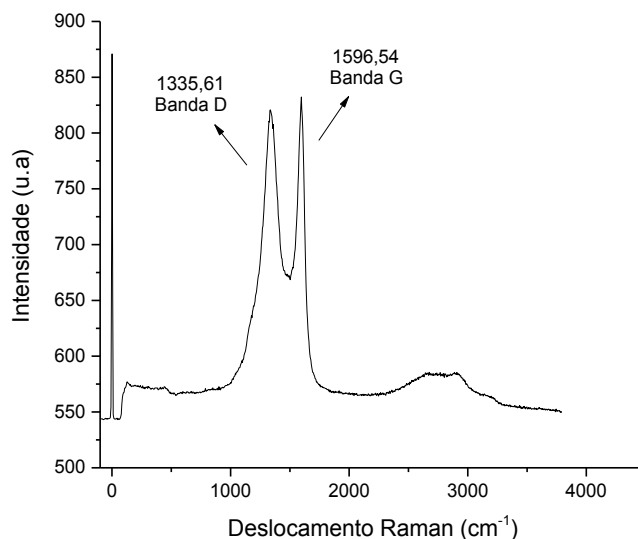
A espectroscopia Raman foi realizada para os nanotubos de titanato de sódio, nanotubos de titanato de hidrogênio e seu precursor, TiO_2 (Figura 17). Na Figura 18 está apresentado o espectro Raman da amostra de carvão ativado.

Figura 17 – Espectroscopia Raman do TiO_2 anatásio, nanotubos de titanato de sódio e nanotubos de titanato de hidrogênio



Fonte: Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG/MG.

Figura 18 – Espectroscopia Raman do carvão ativado



Fonte: Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR (2020).

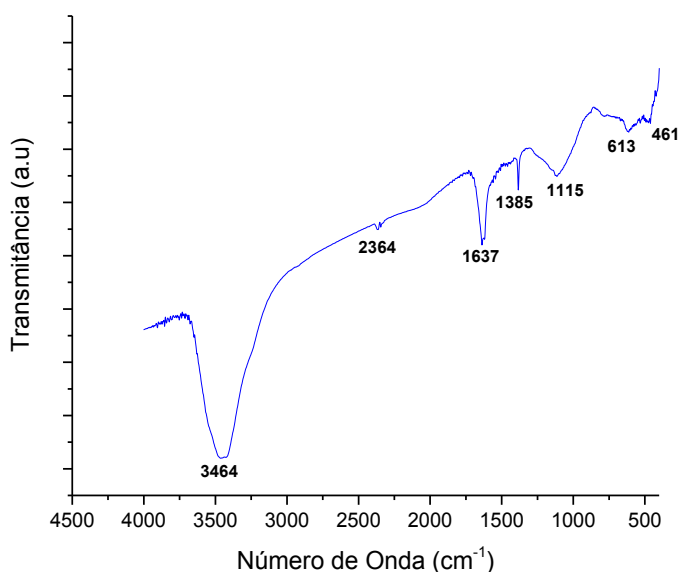
Para os H-TiNTs (Figura 17), pode-se observar que o espectro Raman dos nanotubos de titanato de hidrogênio difere completamente do TiO_2 , indicando que o processo de síntese levou à completa conversão do TiO_2 em nanotubos de titanato com elevada pureza (LORENÇON, 2012).

De acordo com Tuinstra e Koeinig (1970) e Cuesta et al. (1990), a banda G se situa entre as regiões de $1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ e são atribuídas às estruturas gráficas. Já a banda D se situa entre as regiões de $1300 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ e representam o material desordenado, referindo-se a carbonos amorfos. Para o carvão (Figura 18), foi possível verificar a presença das bandas D, em $1335,61 \text{ cm}^{-1}$ e G, em $1596,54 \text{ cm}^{-1}$, indicando a presença de carbono amorfo com estrutura gráfica, que corrobora com os resultados obtidos para o carvão no DRX.

- **Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Frouier (FTIR)**

A técnica de FTIR foi aplicada para identificar os grupos funcionais presentes no carvão ativado e o espectro obtido está apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier do carvão ativado



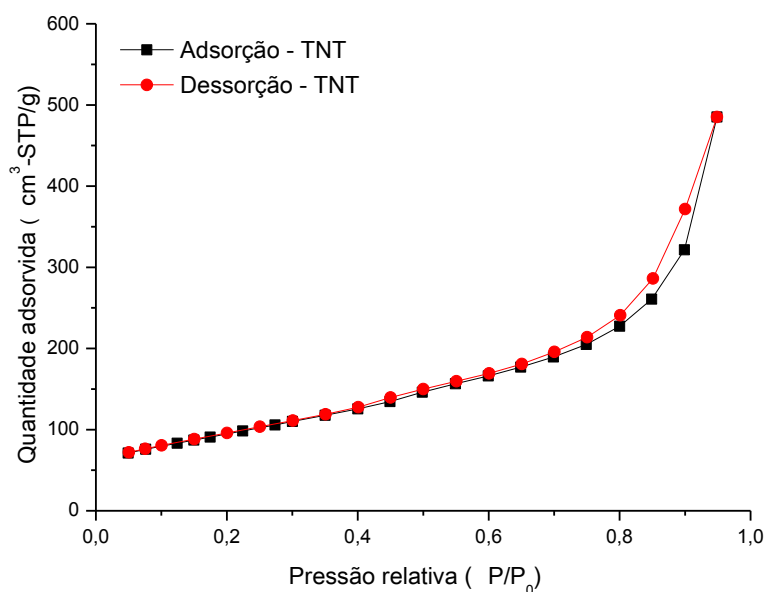
Fonte: A autora (2020).

Pode-se observar que o espectro apresentou uma grande quantidade de grupos funcionais que constituem notavelmente o carvão ativado. A intensa banda na região de 3464 cm^{-1} é causada pelas deformações axiais de ligações hidroxila (OH), que pode ser gerada pela presença de grupos funcionais como álcoois, compostos carboxílicos e fenólicos e também pela presença de água adsorvida na superfície do carvão (PEZOTI et al., 2014; TOMUL et al., 2019), indicando que os grupos hidroxila podem estar envolvidos em interações π - π no processo adsorptivo (ÁLVAREZ-TORRELAS, 2016). A banda em 2364 cm^{-1} indica a presença de estruturas cetônicas presentes no adsorvente (ÁLVAREZ-TORRELAS et al., 2016; VARGAS et al., 2011). A banda na região de 1637 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento de ligações de ligações C=C em anéis aromáticos e C=O em grupos carboxílicos (LI et al., 2020; NETO et al., 1995; TEOH et al., 2018). A banda em 1385 cm^{-1} está relacionada ao estiramento C=C em anéis aromáticos e ligações CH também podem contribuir para este pico (CHEN, CHENG, WANG, 2018; LAM et al., 2019). A banda característica em 1115 cm^{-1} está atribuído às vibrações OH e/ou C-O (ÁLVAREZ-TORRELAS et al., 2016) e as bandas em 461 cm^{-1} e 613 cm^{-1} estão atribuídas a ligação CH externa ao plano de anéis aromáticos (SANTOS et al., 2014; SAUCIER et al., 2015; VARGAS et al., 2011).

- **Isoterma de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (BET)**

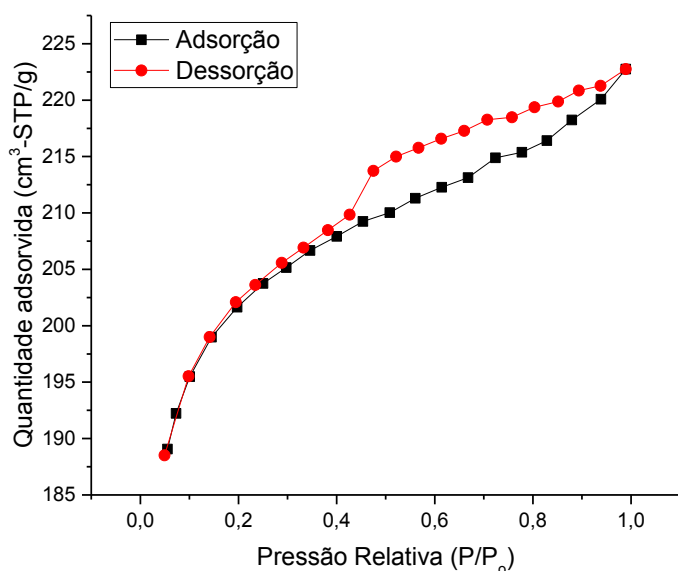
Os gráficos de adsorção/dessorção de N₂ para os nanotubos de titanato de hidrogênio e carvão ativado estão apresentados nas Figuras 20 e 21. A curva inferior representa a adsorção, enquanto a superior representa a dessorção de N₂ na superfície dos materiais.

Figura 20 – Isotermas de adsorção-dessorção de Nitrogênio a 77 K para os H-TiNT



Fonte: Centro de microscopia UFMG.

Figura 21 – Isotermas de adsorção-dessorção de Nitrogênio a 77 K para o carvão ativado



Fonte: Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES) do Departamento de Química da UFPR (2020).

A porosidade dos H-TiNT foi avaliada pelas isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e está apresentada na Figura 20. A classificação do material adsorvente, segundo a IUPAC, é a

de uma isoterma do tipo IV, apresentando uma estrutura essencialmente mesoporosa, corroborando com a morfologia dos nanotubos (JOSE, HARIDAS, SHUKLA, 2014). Verificou-se também a ausência de microporos, pois houve uma baixa quantidade de nitrogênio adsorvido em regiões de pressões ultra-baixas (LORENÇON, 2012).

Para o carvão, a curva da isoterma de adsorção/dessorção de N₂ apresentada na Figura 21 indica uma isoterma do tipo IV com um *loop* de histerese, que é um indicativo da presença de mesoporos.

Os dados obtidos para a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ foram utilizados para determinar a área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET), o volume do poro e diâmetro médio dos poros para os adsorventes estudados e suas características estão apresentadas no Quadro 8.

Quadro 8 – Área superficial (A_{BET}), diâmetro médio de poros e volume de poro para os materiais adsorventes

Amostra	A_{BET} (m ² g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (nm)	Volume do poro (cm ³ g ⁻¹)
Carvão ¹	619,35	3,617	0,036
H-TiNT ²	309,30	3,420	0,631

Fonte: Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES) do Departamento de Química da UFPR (2020)¹ e Centro de microscopia UFMG².

Observando o Quadro 8, para os H-TiNTs, o material adsorvente apresenta uma A_{BET} de 309,30 m² g⁻¹, que é mais elevada que a do precursor TiO₂ (A_{BET} = 10 m² g⁻¹) e um bom resultado com relação ao volume total de poros (LORENÇON, 2012). Outros nanotubos também apresentaram áreas superficiais similares, como os nanotubos de titanato (A_{BET} = 272,31 m² g⁻¹) no estudo de Zheng et al. (2019) e nanotubos de titanato com potência de irradiação de micro-ondas de 700W (A_{BET} = 319,7 m² g⁻¹), no estudo realizado por Hsieh, Ou e Huang (2018). O diâmetro do poro foi de 3,42 nm, característica de mesoporos.

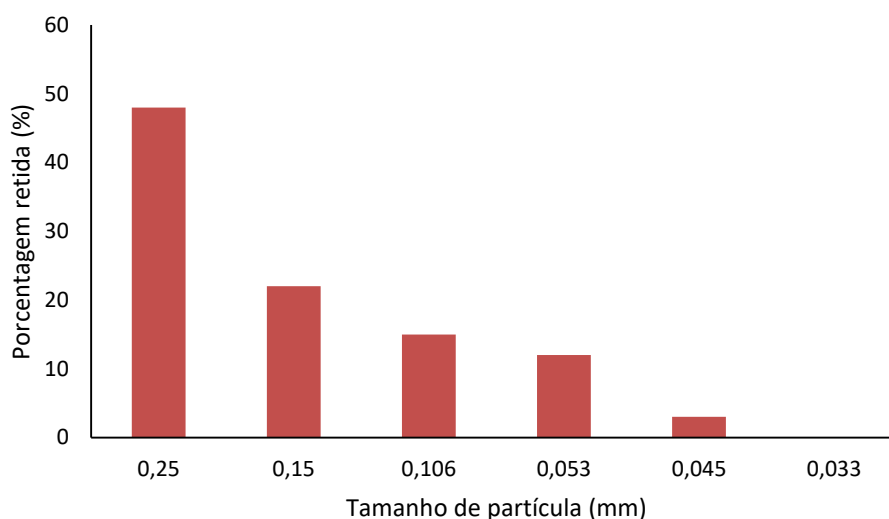
Com relação ao carvão apresentado no Quadro 8, é possível verificar que o carvão utilizado neste estudo apresenta uma elevada área superficial (A_{BET} = 619,35 m² g⁻¹), similar a de muitos outros carvões utilizados na literatura, como a do carvão de cinza de casca de arroz (A_{BET} = 570 m² g⁻¹) obtida no estudo realizado por Liu et al. (2011), a do carvão de madeira de tamarindo (A_{BET} = 612 m² g⁻¹) no estudo realizado por Singh et al. (2008) e a de carvão ativado de coco babaçu (A_{BET} = 624,30 m² g⁻¹) no estudo realizado por Reck et al. (2018). O diâmetro do poro foi de 3,617 nm, que confirma a presença de mesoporos no material adsorvente, sendo possível observar também no *loop* de histerese na Figura 21.

De acordo com Bernardo et al. (2016), a molécula de diclofenaco apresenta um comprimento molecular de 1,01 nm, largura molecular de 0,719 nm e altura molecular de 0,484 nm, sendo menor do que o tamanho do poro de ambos materiais adsorventes ($D_{\text{carvão}} = 3,617$ nm; $D_{\text{nanotubos}} = 3,42$ nm), o que indica que o preenchimento de poros é um mecanismo importante neste estudo.

- **Distribuição granulométrica**

Na Figura 22, está apresentado o teste de granulometria realizado somente para o carvão ativado. Pode-se observar que todas as outras apresentaram uma certa porcentagem retida. A peneira que apresentou maior porcentagem retida foi a de 250 mesh. Dessa forma, pode-se dizer que o carvão ativado utilizado neste estudo apresenta granulometria entre 0,033 e 0,25 mm.

Figura 22 – Distribuição granulométrica da amostra de carvão ativado

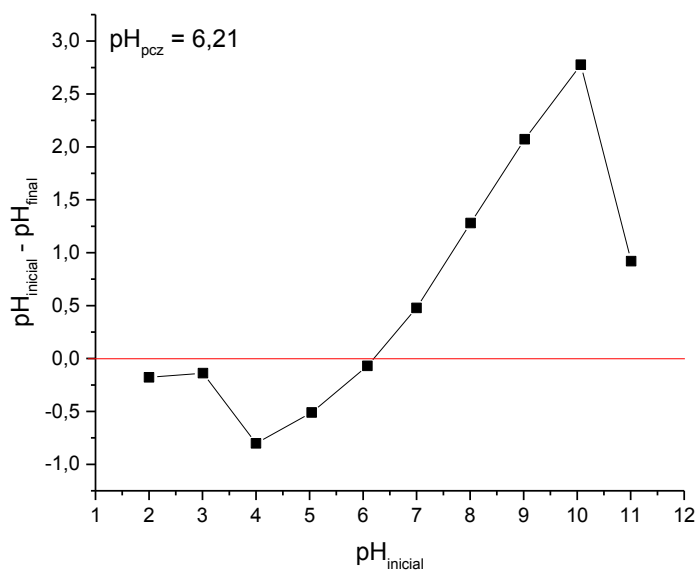


Fonte: A autora (2020).

- **Ponto de carga zero (pH_{pcz})**

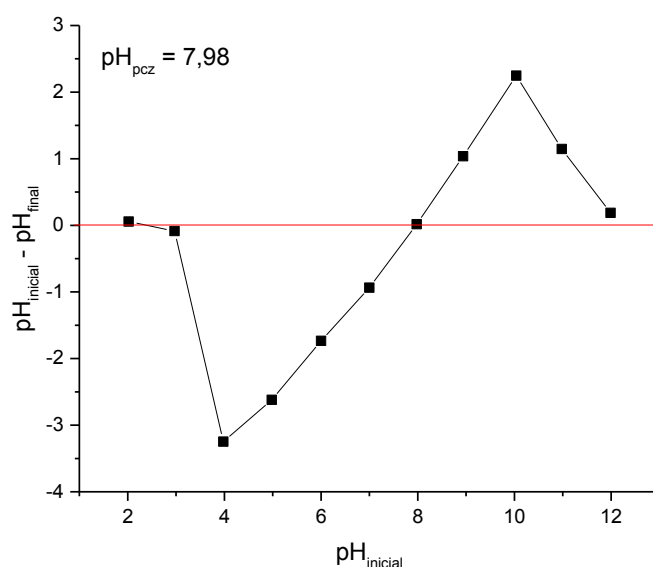
O pH_{pcz} indica o valor em que a carga na superfície do adsorvente é nula, sendo influenciado pelas características dos grupos funcionais presentes no adsorvato. O pH_{pcz} dos nanotubos de titanato de hidrogênio e do carvão foram realizados em laboratório e estão apresentados nas Figuras 23 e 24.

Figura 23 – Determinação do pH_{pcz} para os H-TiNT (Condições experimentais: Agitação= 200 rpm; Temperatura= 25°C; Tempo: 3 h; $m_{\text{nanotubos}} = 20 \text{ mg}$)



Fonte: A autora (2020).

Figura 24 – Determinação do pH_{pcz} para o carvão ativado (Condições experimentais: Agitação = 200 rpm; Temperatura = 25°C; Tempo = 24 h, $m_{\text{carvão}} = 50 \text{ mg}$)



Fonte: A autora (2020).

Para os H-TiNTs (Figura 23), foi obtido um pH_{pcz} do adsorvente de 6,21, concluindo-se, assim, que a superfície do adsorvente está carregada negativamente acima do pH_{pcz} , favorecendo a adsorção de cátions e positivamente carregada abaixo do pH_{pcz} , favorecendo a adsorção de ânions.

Com relação ao carvão (Figura 24), foi obtido um pH_{pcz} do adsorvente de 7,98. O pH natural da solução de DCF é de aproximadamente 5,5, nesta condição a superfície do adsorvente está carregada positivamente abaixo do pH_{pcz} , favorecendo a adsorção de ânions, e carregada

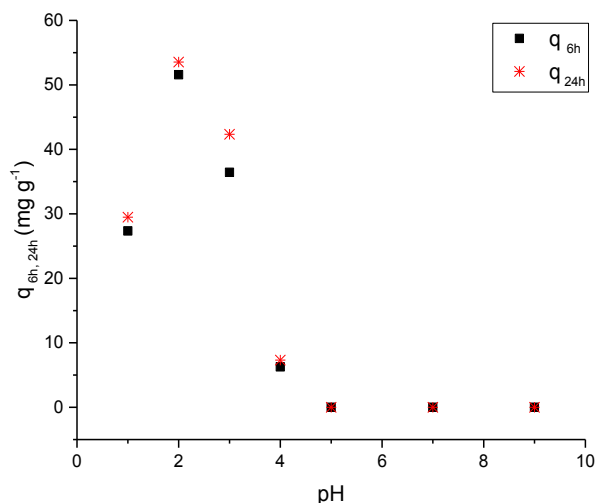
negativamente acima do pH_{pcz} , favorecendo a adsorção de cátions. Diversos estudos foram reportados na literatura com a utilização de carvões ativados com pH_{pcz} similares, como 7,0 para carvão ativado de resíduos de casca de batata (BERNARDO et al., 2016), 7,0 para carvão não-ativado à base de resíduos produzido por pirólise do lodo primário de uma fábrica de papel (CALISTO et al., 2017), 7,33 para o carvão ativado comercial F400, (IP, BARFORD, MCKAY, 2010) e 7,6 para carvão ativado granular (SOTELO, 2012). As características dos materiais adsorventes, como o pH_{pcz} são importantes para entender a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. O pH_{pcz} do carvão de madeira de eucalipto é de 7,98, o que significa que a adsorção do diclofenaco sódico ($\text{pK}_a = 4,15$) ocorrerá com maior eficiência para pHs abaixo deste valor.

5.3 Estudo de adsorção

5.3.1 Influência do pH

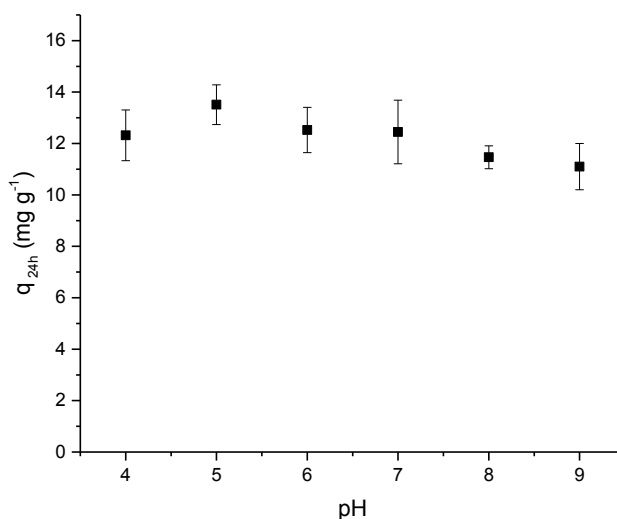
O pH da solução é um fator de extrema importância no processo adsorptivo (JAGADEESAN et al., 2019). As interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato são fundamentais para determinar a eficiência do processo (JUNG et al., 2017), uma vez que o pH afeta fortemente as cargas na superfície do adsorvente e influencia na identificação das espécies de compostos químicos (TAHIR, BHATTI, IQBAL, 2016). A realização deste teste auxilia a verificar em qual pH ocorre a melhor remoção de DCF em solução aquosa e, a partir dos resultados obtidos, é estabelecido um pH para iniciar os seguintes. Dessa forma, o resultado do teste de influência do pH para ambos estão apresentados nas Figuras 25 e 26, respectivamente.

Figura 25 – Teste de influência do pH para o H-TiNT (Condições experimentais: Agitação = 200 rpm; $C_o = 6 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; tempo = 6 h e 24 h; $m_{\text{nanotubos}} = 5 \text{ mg}$)



Fonte: A autora (2020).

Figura 26 – Teste de influência do pH para o carvão ativado (Condições experimentais: Agitação = 200 rpm; $C_o = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; tempo = 24 h; $m_{\text{carvão}} = 20 \text{ mg}$)



Fonte: A autora (2020).

Para os H-TiNTs (Figura 25), é possível observar que a melhor remoção de diclofenaco sódico ocorreu em pH 2, com uma capacidade de adsorção de $51,57 \text{ mg g}^{-1}$ e $53,54 \text{ mg g}^{-1}$, totalizando 69% e 72% de remoção do fármaco nos tempos de 6 e 24 horas, respectivamente. Neste pH, a concentração nos dois tempos estudados foi de aproximadamente $2,26 \text{ mg L}^{-1}$ e $2,07 \text{ mg L}^{-1}$.

Com relação ao carvão (Figura 26), pode-se observar que a melhor remoção de DCF em carvão ativado ocorreu em pH 5, que é próximo ao pH natural da solução de diclofenaco sódico ($\cong 5,5$), com uma capacidade de adsorção de $13,51 \text{ mg g}^{-1}$ e um total de 52% de remoção do fármaco para um período de 24 horas. Neste pH, a concentração final foi de $4,98 \text{ mg L}^{-1}$.

De acordo com a natureza dos H-TiNTs, para valores abaixo do pH_{pcz} , a superfície do adsorvente torna-se positiva. Por sua vez, o DCF apresenta características negativas acima de seu pK_a (4,15), onde ele se encontra mais solubilizado e, portanto, a adsorção do fármaco em H-TiNTs deveria ocorrer para valores acima de seu pK_a (4,15) e abaixo do pH_{pcz} do adsorvente (6,21). No entanto, não foi possível observar remoções nos pHs 5 e 6, mas sim nos pHs 1, 2, 3 e 4. Para valores acima do pH_{pcz} , o percentual de remoção do DCF foi reduzido devido à repulsão entre a superfície negativamente carregada dos nanotubos e a molécula de DCF.

Para o carvão ativado, devido às características do material adsorvente ($pH_{pcz} = 7,98$) e as características negativas da molécula de DCF ($pK_a = 4,15$), a adsorção de DCF tende a ocorrer com mais facilidade em pHs que estejam entre o pK_a e o pH_{pcz} do adsorvente ($4,15 < pH < 7,98$). A maior remoção ocorreu em pH 5, valor próximo ao pH natural ($\cong 5,5$) da solução contendo o fármaco. À medida que o pH aumenta, a capacidade de adsorção tende a diminuir. Além disso, para pHs acima de 7,98, pode ocorrer a repulsão eletrostática entre a superfície do adsorvente, que está carregada negativamente, e a forma aniônica do diclofenaco sódico, desfavorecendo o processo adsorptivo. Apesar da capacidade de adsorção diminuir com o aumento do pH, ainda assim não foi possível observar um comportamento expressivo para a remoção de DCF com a mudança de pH, que pode indicar que outros tipos de interações devem ser considerados para explicar o processo de adsorção (BERNARDO et al., 2016), tais como interações eletrostáticas ou não eletrostáticas, pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals e interações hidrofóbicas (BACCAR et al., 2012; MORENO-CASTILLA, 2003). Comportamentos similares foram reportados na literatura por Bernardo et al. (2016), que utilizaram carvão comercial ($pH_{pcz} = 10$) e carvão de resíduo de casca de batata ($pH_{pcz} = 7$) para remoção de DCF e foi observado que não teve uma taxa de remoção expressiva de diclofenaco sódico para valores de pH acima do pH_{pcz} . Da mesma forma, no estudo realizado por Viotti et al. (2019) também não foi observada uma diferença relevante da taxa de remoção de DCF para valores de pH acima do pH_{pcz} do carvão ativado de coco babaçu ($pH_{pcz} = 7,98$).

Diversos estudos apresentaram comportamentos similares aos deste trabalho, como por exemplo na adsorção de DCF em *Moringa oleífera* ($pH_{pcz} = 4,3$) e carvão ativado ($pH_{pcz} = 7,3$) (VIOTTI et al., 2019), em que foi estudada a remoção em uma faixa de pH de 5 a 10 e obtiveram a melhor remoção em pH 5. Naga et al. (2019) estudaram a adsorção de DCF em carvão ativado derivado do bagaço da cana-de-açúcar ($pH_{pcz} = 7,3$) e em uma faixa de pH de 2 a 12 obtiveram a melhor remoção em pH 2 e Fan et al. (2019) avaliaram a adsorção de DCF em microesferas

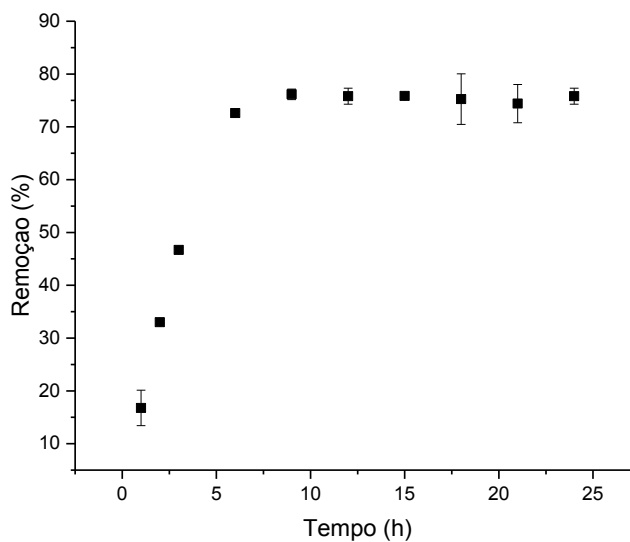
de polietilenimina funcionalizada ($\text{pH}_{\text{pcz}} = 5,3$) em uma faixa de pH de 4 a 9, com a melhor remoção constatada em pH 4,5.

Assim, o pH natural da solução é o mais economicamente viável no processo de adsorção em carvão e, portanto, foi adotada a condição de pH natural da solução de DCF e, para o estudo com os nanotubos de titanato de hidrogênio, foi adotada a condição de pH 2, tendo em vista que apresentou melhores remoções no estudo de influência do pH.

5.3.2 Estudo do tempo de contato

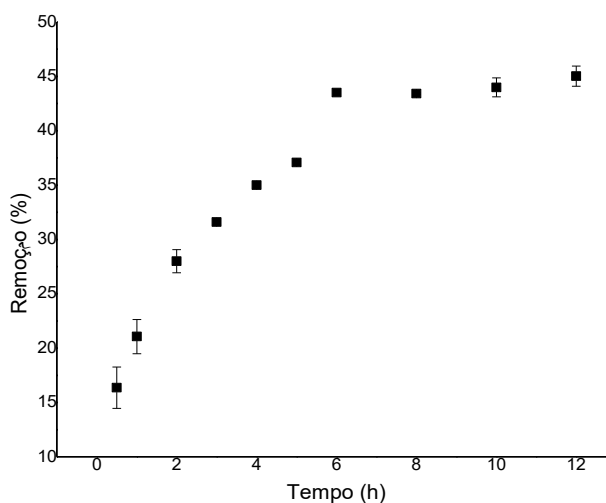
Para avaliar a influência do tempo de contato na adsorção de DCF em H-TiNT e carvão ativado, foi calculado o percentual de remoção para determinados instantes de tempo e os resultados podem ser observados nas Figuras 27 e 28, respectivamente.

Figura 27 – Efeito do tempo de contato na remoção de DCF em H-TiNT (Condições experimentais: Agitação = 200 rpm; $C_o = 6 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2$; $m_{\text{nanotubos}} = 5 \text{ mg}$)



Fonte: A autora (2020).

Figura 28 – Efeito do tempo de contato na remoção de DCF em carvão ativado (Condições experimentais: Agitação = 200 rpm; $C_o = 15 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 22^\circ\text{C}$; pH = natural; $m_{\text{carvão}} = 10 \text{ mg}$)



Fonte: A autora (2020).

Analisando as Figuras 27 e 28, para ambos adsorventes, é possível observar que nas 4 horas iniciais de tempo de contato, há um aumento considerável na taxa de remoção do DCF. O equilíbrio de adsorção é atingido no tempo de 6 horas, que é o período no qual não ocorre mais transferência do adsorvato da fase fluida para a superfície do adsorvente, com uma capacidade de remoção de aproximadamente 72% para os H-TiNTs e 45% para o carvão ativado, com capacidade de remoção de $40,15 \text{ mg g}^{-1}$ e $33,75 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

Estudos realizados por Zhao et al. (2016) demonstraram uma capacidade de adsorção de DCF de aproximadamente $19,25 \text{ mg g}^{-1}$ em um tempo de contato de 12 horas utilizando nanotubos de carbono de paredes múltiplas como adsorvente. As condições experimentais eram de $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ de concentração inicial do fármaco, temperatura de 25°C e pH neutro. Viotti et al. (2019), utilizaram carvão ativado e vagens de *Moringa oleífera*, obtiveram uma capacidade de adsorção de $30,50 \text{ mg g}^{-1}$ e $16,13 \text{ mg g}^{-1}$ para um tempo de contato de 27 e 6 horas, respectivamente, e as condições experimentais eram de 25°C , 50 mg L^{-1} de solução de DCF e pH 7. Bhadra, Seo e Jung (2016) utilizaram carvão ativado comercial como sólido adsorvente para remoção de DCF e, após um período de 6 horas de tempo de contato, 100 mg L^{-1} de solução contendo o fármaco e pH 5,5, obtiveram uma capacidade de adsorção de 60 mg g^{-1} .

Assim como em alguns estudos citados no parágrafo anterior, o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio neste estudo foi de 6 horas, com capacidade de adsorção de $33,75 \text{ mg g}^{-1}$. A capacidade de adsorção obtida neste estudo foi relativamente menor quando comparada a alguns estudos que utilizaram outros adsorventes para a remoção de DCF, como

o de Bhadra, Seo e Jhung (2016), apesar disto, este estudo ainda apresentou capacidade de adsorção maior do que a de outros estudos, como o de Viotti et al., (2019) e Zhao et al. (2016).

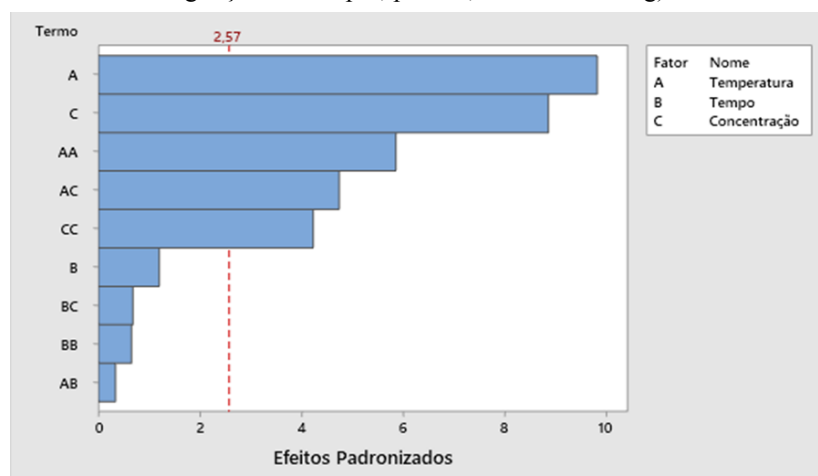
5.3.3 Otimização do processo de adsorção por meio de planejamento experimental

Para explorar as condições experimentais que resultam em uma melhor capacidade adsorptiva, foram realizados estudos por meio de um planejamento experimental *Box-Behnken*. Neste método, são utilizadas as técnicas de metodologia de superfície de resposta e é possível identificar os efeitos isolados e interativos entre as variáveis estudadas, além de obter uma equação empírica de previsão de resposta em função das variáveis em estudo. Sendo assim, os resultados obtidos para o planejamento experimental estão separados de acordo com o adsorvente, apresentados nos itens a seguir.

- **Nanotubos de titanato de hidrogênio**

No gráfico de Pareto estão apresentados os efeitos das variáveis estudadas, suas interações e respectivas significâncias. A linha vertical no gráfico está relacionada ao nível de confiança de 95%. Valores superiores ao valor da linha vertical indicam que houve influência significativa no processo de adsorção. O gráfico de Pareto obtido para os H-TiNTs pode ser observado na Figura 29.

Figura 29 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para os H-TiNT (Intervalo de confiança de 95%, $\alpha = 0,05$) (Condições experimentais fixas: Agitação = 200 rpm; pH = 2; $m_{\text{nanotubos}} = 5 \text{ mg}$)



Fonte: A autora (2020).

Analisando a Figura 29, é possível observar que as variáveis, temperatura e concentração, apresentaram influência significativa na capacidade de adsorção de DCF de forma individual, e a combinação do modelo quadrático para a temperatura e para a concentração, e interação entre temperatura e concentração também influenciaram significativamente, uma vez que os valores ultrapassaram o nível de confiança de 95%, ou seja, estas variáveis são importantes no processo de adsorção e seus efeitos forneceram os melhores resultados. Dessa forma, pode-se representar o modelo estatístico obtido pela Equação 15.

$$\begin{aligned} \text{Remoção de DCF} = & 22,6 + 1,525A - 1,00B + 8,44C - 0,0900A^2 + 0,111B^2 - 0,4062C^2 \\ & - 0,0167A \times B + 0,1750A \times C - 0,083B \times C \end{aligned} \quad (15)$$

Para verificar se o modelo estatístico obtido representa o comportamento dos dados de maneira significativa, foi realizado o teste de análise de variância (ANOVA), que estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Análise de Variância (ANOVA)

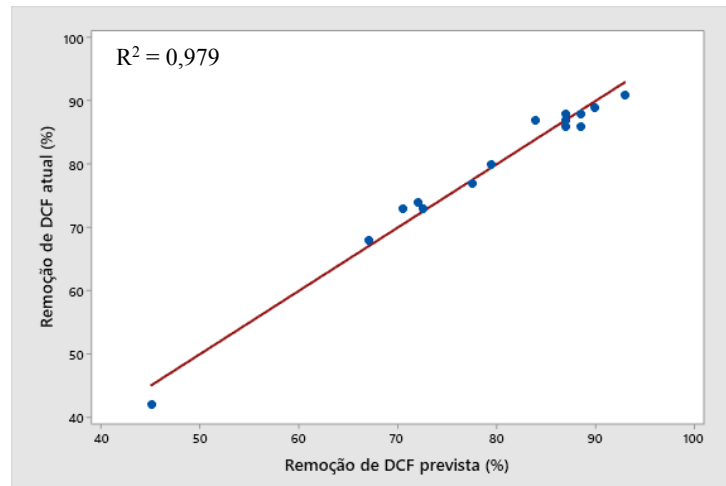
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P	Situação
Modelo	9	2179,43	242,16	27,83	0,001	Significativo
Linear	3	1537,50	512,50	58,91	0,000	Significativo
Temperatura	1	840,50	840,50	96,61	0,000	Significativo
Tempo	1	12,50	12,50	1,44	0,284	
Concentração	1	684,50	684,50	78,68	0,000	Significativo
Quadrado	3	440,93	146,98	16,89	0,005	Significativo
Temperatura*Temperatura	1	299,08	299,08	34,38	0,002	Significativo
Tempo*Tempo	1	3,69	3,69	0,42	0,543	
Concentração*Concentração	1	156,00	156,00	17,93	0,008	Significativo
Interação com 2 Fatores	3	201,00	67,00	7,70	0,025	Significativo
Temperatura*Tempo	1	1,00	1,00	0,11	0,748	
Temperatura*Concentração	1	196,00	196,00	22,53	0,005	Significativo
Tempo*Concentração	1	4,00	4,00	0,46	0,528	
Erro	5	43,50	8,70			
Falta de ajuste	3	41,50	13,83	13,83	0,068	Não-significativo
Erro puro	2	2,00	1,00	*	*	
Total	14	2222,93				
R ² = 0,9804						

Fonte: A autora (2020).

O R² obtido no teste da ANOVA foi de 0,9804, indicando que o modelo representa 98,04% dos dados experimentais (PANAHI et al., 2013). Todos os modelos (linear, quadrado e interação com 2 fatores) apresentaram valores significativos (<0,05) para o estudo de adsorção. Dentre os parâmetros que não apresentaram significância no modelo, estão o tempo, a interação quadrática de tempo, e a interação entre o tempo com a temperatura e com a

concentração. A falta de ajuste apresentou um valor não-significativo ($>0,05$), isto significa que o modelo desenvolvido se ajustou bem aos dados experimentais. Os estudos da Metodologia de Superfície de Resposta também auxiliam a avaliar a otimização dos parâmetros com relação aos valores previstos pelo modelo e valores atuais, obtidos experimentalmente (TOEMEN, BAKAR, ALI, 2016). O gráfico dos modelos previstos e atuais está apresentado na Figura 30.

Figura 30 – Valores atuais e previstos para a remoção de DCF em H-TiNTs

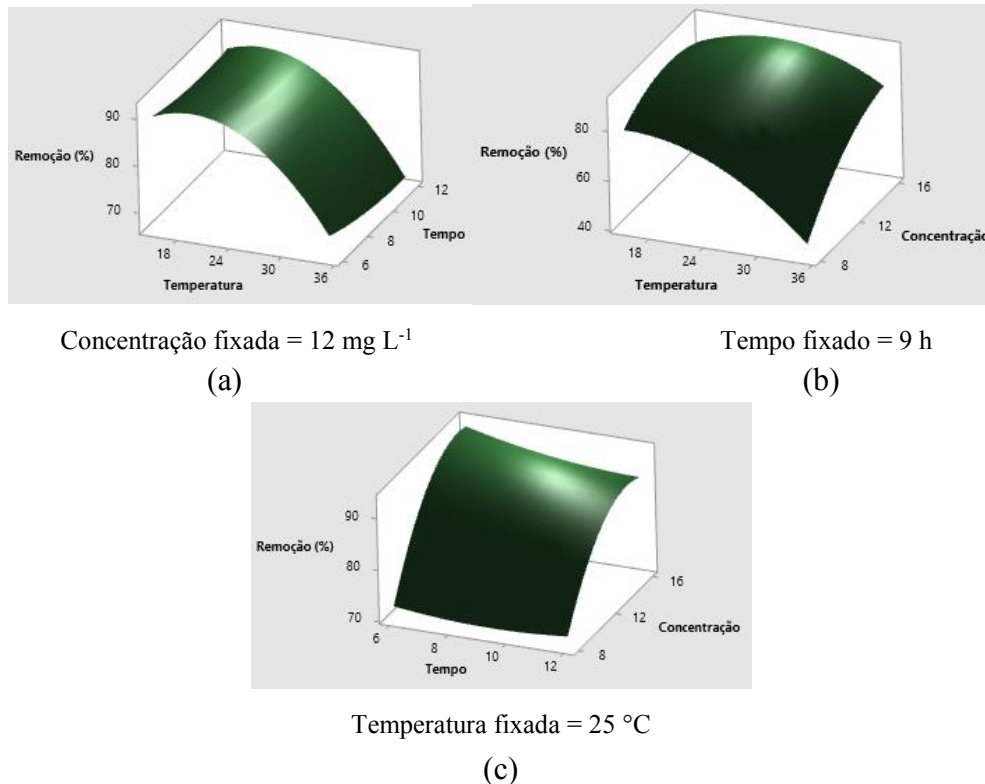


Fonte: A autora (2020).

Na Figura 30, pode-se observar que o coeficiente de correlação foi 0,979, indicando, dessa forma, uma boa relação entre os valores atuais e previstos pelo modelo.

A Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) foi realizada para verificar a capacidade de adsorção com relação às variáveis independentes. Dessa forma, na Figura 31 estão apresentadas as superfícies de resposta para a capacidade adsorativa.

Figura 31 – Superfícies de resposta para a capacidade de adsorção de DCF em relação (a) ao tempo e temperatura, (b) à temperatura e concentração e (c) ao tempo e à concentração



Fonte: A autora (2020).

Na Figura 31a, a concentração (C) foi mantida constante em 12 mg L⁻¹ e as variáveis temperatura (A) e o tempo (B) foram correlacionadas. Pode-se observar que há uma tendência de aumento na capacidade de adsorção (q_t) para temperaturas mais altas. Concomitantemente a isto, com relação ao aumento do tempo, pode-se perceber que a capacidade de adsorção permanece praticamente constante. Na Figura 31b, o parâmetro mantido constante foi o do tempo, em 9 horas, e foram variados os parâmetros de temperatura e concentração. Neste caso, a porcentagem de remoção aumenta de acordo com o aumento da concentração e a redução da temperatura, simultaneamente. Por fim, na Figura 31c os parâmetros tempo e concentração foram correlacionados, enquanto o parâmetro da temperatura foi mantido constante em 25 °C. Assim, atenta-se que a maior remoção ocorre para os maiores valores de concentração, mas permanece praticamente constante com a variação do tempo.

Diante dos resultados obtidos no estudo de otimização do experimento para a capacidade de adsorção de DCF em nanotubos de titanato de hidrogênio, constatou-se que a temperatura ótima foi de 22,07 °C, e encontra-se próxima do valor médio estudado, ou seja, em temperaturas menores ou maiores que este valor, a porcentagem de remoção tende a diminuir.

O tempo ótimo foi constatado em 6 horas, próximo do valor mínimo estudado. Apesar disso e de acordo com os testes estatísticos realizados, a variação do tempo não foi significativa de acordo com o teste da ANOVA. A concentração ótima foi de $14,55 \text{ mg L}^{-1}$, que por sua vez, encontra-se mais próxima do valor máximo estudado.

As condições ótimas obtidas no planejamento experimental *Box-Behnken* com os estudos de adsorção do DCF em H-TiNTs estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Condições ótimas obtidas no planejamento experimental para os três parâmetros estudados para a adsorção de DCF em H-TiNT

Variável	Condições otimizadas	q_t (mg g^{-1})
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	22,07	130,97
Tempo (h)	6	
Concentração (mg L^{-1})	14,55	

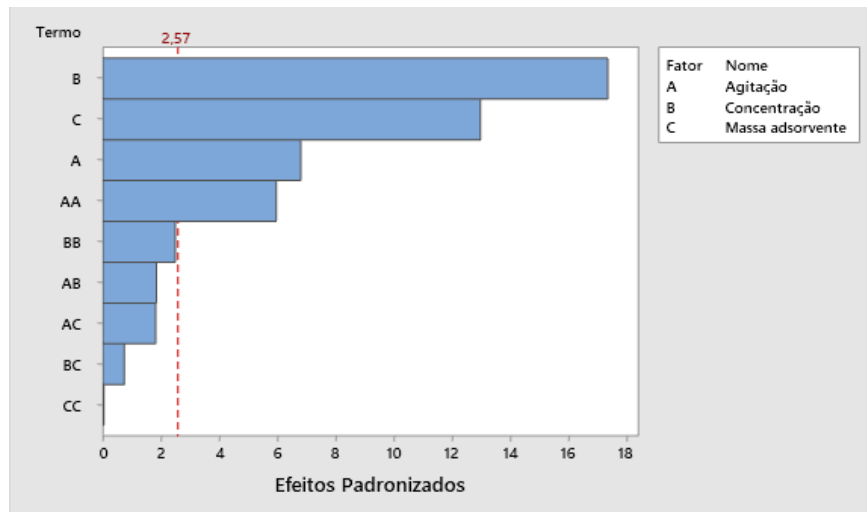
Fonte: A autora (2020).

De modo a validar as condições otimizadas pelo planejamento experimental, realizou-se um experimento com as condições ótimas obtidas na Tabela 9, obtendo-se um q_t de $130,97 \text{ mg g}^{-1}$. Com os parâmetros otimizados obtidos no planejamento experimental e a validação das condições otimizadas, foi dada a continuidade dos experimentos de adsorção com estes parâmetros.

- **Carvão ativado**

Na Figura 32 pode ser observado o gráfico de Pareto para o carvão ativado, com os efeitos das variáveis estudadas, suas interações e respectivas significâncias.

Figura 32 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para o carvão ativado (Intervalo de confiança de 95%, $\alpha = 0,05$) (Condições experimentais fixadas: tempo = 6 h; pH = natural; temperatura = 25 °C)



Fonte: A autora (2020).

É possível observar na Figura 32, que houve influência significativa na capacidade de adsorção de DCF quando as variáveis atuaram de forma individual (agitação, concentração e massa de adsorvente) e durante a combinação do modelo quadrático para a agitação, tendo em vista que estes valores ultrapassaram o nível de confiança de 95%. Isto indica que todas estas variáveis significativas foram importantes no processo de adsorção e seus efeitos e interações forneceram os melhores resultados. Dessa forma, foi obtido o modelo estatístico, que pode ser observado pela Equação 16.

$$\begin{aligned} \text{Remoção de DCF} = & -21,56 + 0,4212A + 1,572B - 0,252C - 0,001245A^2 - 0,0521B^2 \\ & - 0,00023C^2 + 0,00369A \times B - 0,00182A \times C + 0,0074B \times C \end{aligned} \quad (16)$$

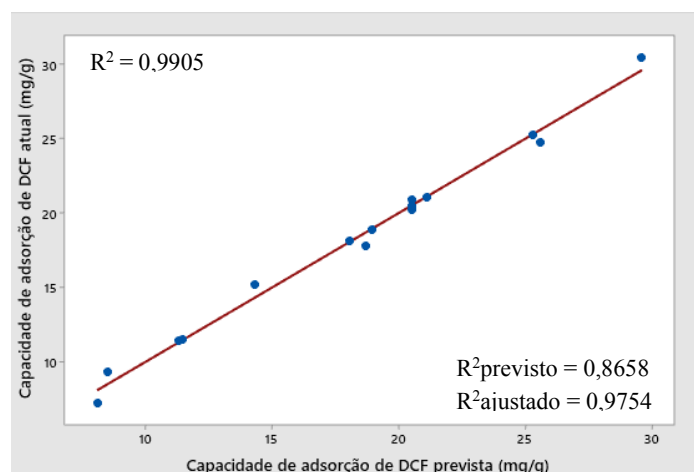
Para verificar se o modelo estatístico obtido representa o comportamento dos dados de maneira significativa, foi realizado o teste de análise de variância (ANOVA), apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Análise de Variância (ANOVA)

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P	Situação
Modelo	9	565,694	62,855	62,59	0,000	Significativo
Linear	3	518,157	172,719	171,98	0,000	Significativo
Agitação	1	46,592	46,592	46,39	0,001	Significativo
Concentração	1	302,393	302,393	301,09	0,000	Significativo
Massa adsorvente	1	169,172	169,172	168,45	0,000	Significativo
Quadrado	3	40,287	13,429	13,37	0,008	Significativo
Agitação*Agitação	1	35,760	35,760	35,61	0,002	Significativo
Concentração*Concentração	1	6,276	6,276	6,25	0,055	
Massa adsorvente*Massa adsorvente	1	0,002	0,002	0,00	0,967	
Interação com 2 Fatores	3	7,250	2,417	2,41	0,183	
Agitação*Concentração	1	3,400	3,400	3,39	0,125	
Agitação*Massa adsorvente	1	3,305	3,305	3,29	0,129	
Concentração*Massa adsorvente	1	0,544	0,544	0,54	0,495	
Erro	5	5,022	1,004			
Falta de ajuste	3	4,747	1,582	11,54	0,081	Não-significativo
Erro puro	2	0,274	0,137	*	*	
Total	14	570,716				
R ² = 0,9912						

Fonte: A autora (2020).

Foi obtido um alto valor de R² (0,9912) para a ANOVA, indicando que o modelo desenvolvido apresenta alta precisão. Isto significa que o modelo representou 99,12% dos dados experimentais e apenas 0,88% não foi explicado pelo modelo (PANAHI et al., 2013). De acordo com Sood, Ohdar e Mahapatra (2010), o valor não-significativo da falta de ajuste (>0,05) é desejável, pois indica que os termos deixados de fora do modelo não são significativos. Neste estudo, a falta de ajuste apresentou um valor de 0,081, indicando que o modelo desenvolvido se ajustou bem aos dados experimentais. Os valores previstos e atuais estão apresentados na Figura 33.

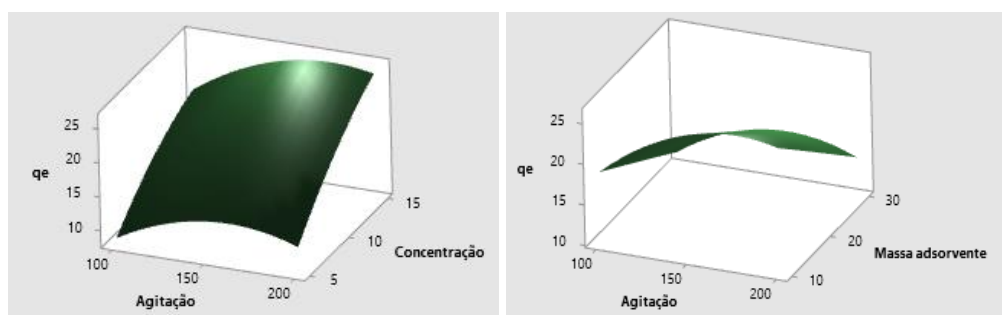
Figura 33 – Valores atuais e previstos para a remoção de DCF em carvão ativado

Fonte: A autora (2020).

No gráfico da da Figura 33 pode-se observar um alto coeficiente de correlação (0,9905), revelando uma boa correlação entre os valores atuais e previstos. O R^2 previsto (0,8658) e o R^2 ajustado (0,9754) se mostraram razoavelmente de acordo com a remoção de diclofenaco sódico, indicando a confiabilidade dos modelos (HUANG et al., 2014).

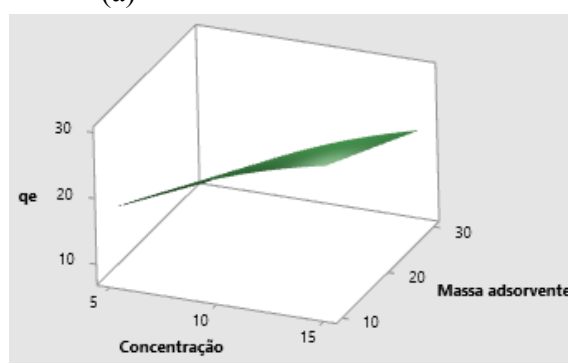
Para verificar a capacidade de adsorção com relação às variáveis independentes, foi realizada a Metodologia de Superfície de Resposta (RSM). Na Figura 34 estão apresentadas as superfícies de resposta para a capacidade adsorptiva obtida, considerando os fatores (a) agitação (A) e concentração (B), (b) agitação (A) e massa de adsorvente (C) e (c) concentração (B) e massa de adsorvente (C).

Figura 34 – Superfícies de resposta para a capacidade de adsorção de DCF em relação (a) à agitação e concentração, (b) à agitação e massa de adsorvente e (c) à concentração e massa de adsorvente



$m_{\text{carvão}}$ fixada = 20 mg
(a)

Concentração de DCF fixada = 10 mg L⁻¹
(b)



Agitação fixada = 150 rpm
(c)

Fonte: A autora (2020).

Na Figura 34a está representada a superfície de resposta para a capacidade de adsorção em relação à agitação (A) e a concentração (B), mantendo-se fixa a massa do adsorvente em 20 mg. Conforme os valores de agitação (A) e concentração (B) aumentam, é possível observar um aumento na capacidade de adsorção do diclofenaco sódico, que foi de 9,31 mg g⁻¹ para

24,77 mg g⁻¹. Este comportamento, de acordo com Tang et al. (2013), pode ser explicado porque o aumento na concentração do soluto implica na maior quantidade do fármaco disponível para ser adsorvida, aumentando a força motriz do gradiente de concentração, enquanto o aumento na agitação oferece uma melhor homogeneidade para a mistura do adsorvente com o adsorvato, favorecendo o contato entre eles e aumentando a capacidade de adsorção (TANG et al., 2017).

Na Figura 34b estão correlacionadas as variáveis agitação (A) e massa de adsorvente (C), fixando a concentração em 10 mg L⁻¹. Conforme a massa de adsorvente aumenta, o valor de q_t diminui. Por outro lado, conforme o valor de agitação aumenta, o valor de q_t aumenta gradativamente (de 11,39 mg g⁻¹ a 25,33 mg g⁻¹). A capacidade de adsorção representa a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa, portanto, tende a aumentar para menores quantidades de adsorvente, uma vez que o aumento na dosagem de adsorvente implica em uma diminuição na capacidade de adsorção devido à instauração de mais sítios adsorptivos no processo (YU et al., 2003; SHUKLA et al., 2002). Além disso, podem ocorrer interações de adsorventes, como a agregação, que é resultante de sua alta concentração (SHUKLA et al., 2002).

Por fim, na Figura 34c está representada a correlação entre a concentração (B) e a massa de adsorvente (C), com agitação fixada em 150 rpm. Nesta Figura, pode-se observar o aumento da capacidade de adsorção conforme B aumenta, porém diminui conforme C aumenta. A capacidade de adsorção aumentou de 7,17 mg g⁻¹ para 30,51 mg g⁻¹ para soluções mais concentradas e redução da dose de adsorvente. Isto ocorre porque a solução terá uma maior concentração de adsorvato que vai ocupar todos os sítios ativos disponíveis no adsorvente e, portanto, a capacidade de adsorção vai aumentar. Assim, maior a capacidade de adsorção vai ocorrer para maiores concentrações de diclofenaco sódico, maiores valores de agitação e menores dosagens de adsorvente.

Com relação aos resultados obtidos no estudo da otimização do experimento para a capacidade de adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado, foi obtida uma agitação ótima de aproximadamente 183,8 rpm, valor próximo ao nível máximo estudado (+1), ou seja, para valores menores que o valor ótimo encontrado, a capacidade de adsorção tende a diminuir. A concentração ótima foi de 15 mg L⁻¹, equivalente ao nível máximo do estudo do planejamento (+1) e, por fim, foi constatada a massa de adsorvente ótima de 10 mg, equivalente ao nível mínimo do estudo (-1).

As condições ótimas obtidas no planejamento experimental Box-Behnken estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Condições ótimas obtidas no planejamento experimental para os três parâmetros estudados para a adsorção de DCF em carvão ativado

Variável	Condições otimizadas	q_t (mg g ⁻¹)
Agitação (rpm)	183,8	31,78
Concentração (mg L ⁻¹)	15,0	
Massa de adsorvente (mg)	10,0	

Fonte: A autora (2020).

Para validação das condições otimizadas no planejamento experimental de Box-Behnken, foi realizado um experimento com as condições ótimas apresentadas na Tabela 11, obtendo-se um q_t médio de 31,78 mg g⁻¹, valor condizente com o valor resposta estimado pelo programa estatístico e dentro do intervalo de confiança de 95%.

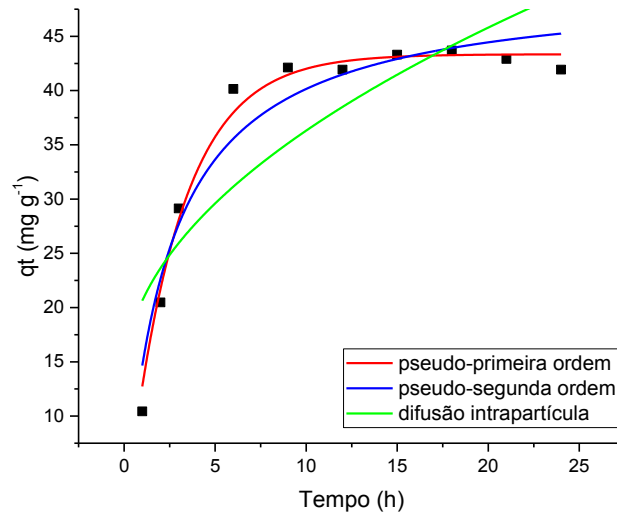
A partir dos resultados ótimos obtidos no planejamento experimental de Box-Behnken e com a validação das condições otimizadas, foi dada a continuidade dos experimentos de adsorção para os estudos de cinética, equilíbrio de adsorção e ensaios termodinâmicos.

5.3.4 Cinética de adsorção

O estudo cinético é importante para avaliar a eficiência na remoção de poluentes (ZHUANG et al., 2018). A partir deste estudo, é possível entender a dinâmica do mecanismo de adsorção e obter informações a respeito da velocidade na qual o processo ocorre (MIR, AMOOEY, GHASEMI, 2018).

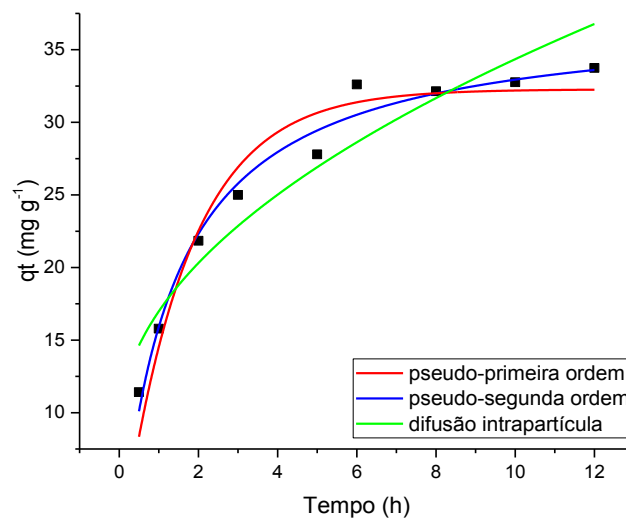
Para avaliar a cinética de adsorção do DCF em H-TiNT e carvão ativado, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para ajuste aos dados experimentais utilizando o método não-linear, que pode ser observado nas Figuras 35 e 36. As condições experimentais utilizadas foram obtidas dos estudos de pH (Figuras 25 e 26) do item 5.3.1, estudos do tempo de contato (Figuras 27 e 28) do item 5.3.2 e planejamentos experimentais (Tabelas 9 e 11) do item 5.3.3.

Figura 35 – Modelos de pseudo primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para remoção de DCF em H-TiNT (Condições experimentais: Agitação = 200 rpm; $C_0 = 6 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 2; $T = 25^\circ\text{C}$; $m_{\text{nanotubos}} = 5 \text{ mg}$)



Fonte: A autora (2020).

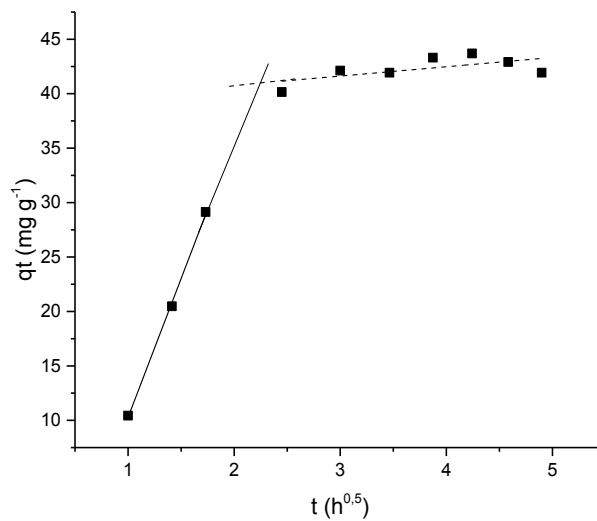
Figura 36 – Modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para remoção de DCF em carvão ativado (Condições experimentais: Agitação = 185 rpm; $C_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$; pH = natural; $T = 22^\circ\text{C}$; $m_{\text{carvão}} = 10 \text{ mg}$)



Fonte: A autora (2020).

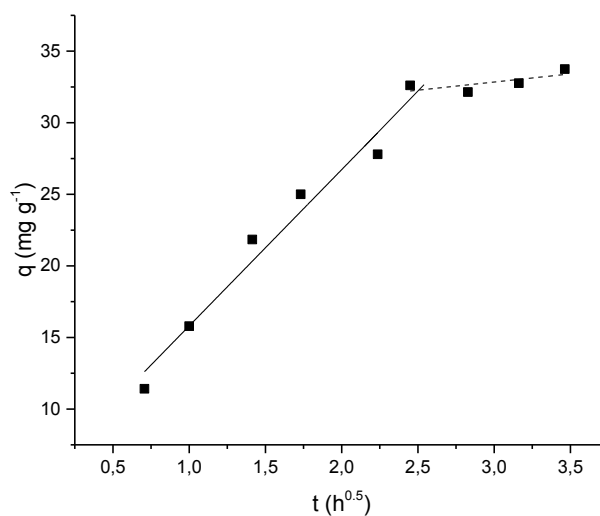
O modelo de difusão intrapartícula, descrito por Weber-Morris, utilizado para determinar as etapas que controlam o processo de adsorção está descrito nas Figuras 37 e 38 para os H-TiNTs e carvão ativado, respectivamente.

Figura 37 – Plot de Weber e Morris para o DCF em H-TiNTs (Condições experimentais: Agitação = 200 rpm; $C_o = 6 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 2; $T = 25^\circ\text{C}$; $m_{\text{nanotubos}} = 5 \text{ mg}$)



Fonte: A autora (2020).

Figura 38 – Plot de Weber e Morris para o DCF em carvão (Condições experimentais: Agitação = 185 rpm; $C_o = 15 \text{ mg L}^{-1}$; pH = natural; $T = 22^\circ\text{C}$; $m_{\text{carvão}} = 10 \text{ mg}$)



Fonte: A autora (2020).

Os parâmetros dos modelos cinéticos estudados para ambos os adsorventes estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para a adsorção de DCF para os dois adsorventes estudados

H-TiNT		Carvão	
Pseudo-primeira ordem ($q_{\text{exp}} = 42,76 \text{ mg g}^{-1}$)		Pseudo-primeira ordem ($q_{\text{exp}} = 32,96 \text{ mg g}^{-1}$)	
q_t (mg g ⁻¹)	43,35	q_t (mg g ⁻¹)	32,27
k_1 (h ⁻¹)	0,3478	k_1 (h ⁻¹)	0,5980
R^2	0,9852	R^2	0,9405
Pseudo-segunda ordem ($q_{\text{exp}} = 42,76 \text{ mg g}^{-1}$)		Pseudo-segunda ordem ($q_{\text{exp}} = 32,96 \text{ mg g}^{-1}$)	
q_t (mg g ⁻¹)	49,77	q_t (mg g ⁻¹)	37,39
k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	$8,380 \cdot 10^{-3}$	k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	$1,980 \cdot 10^{-2}$
R^2	0,9374	R^2	0,9789
Difusão intrapartícula ($q_{\text{exp}} = 42,76 \text{ mg g}^{-1}$)		Difusão intrapartícula ($q_{\text{exp}} = 32,96 \text{ mg g}^{-1}$)	
k_{id} (mg g ⁻¹ h ^{-0,5})	7,249	k_{id} (mg g ⁻¹ h ^{-0,5})	8,032
C (mg g ⁻¹)	13,39	C (mg g ⁻¹)	8,948
R^2	0,6954	R^2	0,8973

Fonte: A autora (2020).

Para os H-TiNT (Figura 35, Tabela 12), é possível verificar que o coeficiente de determinação dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula foi de 0,985; 0,937 e 0,695, respectivamente. Com a análise do valor de q_t estimado pelo modelo (43,35 mg g⁻¹) e o valor de q_{exp} determinado (42,76 mg g⁻¹), é possível verificar que o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, sendo que o equilíbrio foi atingido em 6 horas de teste.

O modelo de pseudo-primeira ordem também foi reportado por outros autores, e este trabalho apresentou uma capacidade de adsorção menor do que em adsorventes como, por exemplo, à base de grafeno tridimensional utilizado por Hiew et al. (2018), o qual apresentou um q_t de 334,63 mg g⁻¹ após 40 minutos de tempo de contato para uma concentração inicial de 500 mg L⁻¹. Apesar disso, os H-TiNTs ainda apresentaram uma capacidade de adsorção maior com relação a outros adsorventes, como por exemplo a argila organofílica comercial utilizada por Maia et al. (2019), onde obtiveram um q_t de 8,20 mg g⁻¹ e o sistema entrou em equilíbrio após 8 horas e às estruturas orgânicas covalentes (COFs) magnéticas utilizadas como adsorventes por Zhuang et al., (2020), com um q_t de 40,4 mg g⁻¹ após 50 minutos. Isto significa que, apesar de existirem adsorventes com uma maior capacidade de adsorção, os H-TiNTs ainda

podem ser utilizados como um bom material para a remoção de DCF de soluções aquosas em comparação com outros.

O modelo de pseudo-primeira ordem depende do processo de transferência de massa para os sítios de adsorção e sugerem que a força motriz é expressa como uma diferença de concentração (SMITH et al., 2016). Para Álvarez-Gutierrez et al. (2017), o modelo de pseudo-primeira ordem é mais adequado para prever a adsorção física dos dados experimentais. A capacidade de adsorção para os nanotubos foi de 43,35 mg g⁻¹, próxima ao valor experimental (42,76 mg g⁻¹) e com o maior R² dentre os modelos estudados.

Para o carvão (Figura 36, Tabela 12), pode-se observar que os coeficientes de determinação para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para o carvão ativado foram de 0,940; 0,979 e 0,897, respectivamente. Apesar do valor de q_t para o modelo de pseudo-segunda ordem (37,39 mg g⁻¹) não ser aquele que mais se aproximou do valor experimental (q_{exp} = 32,96 mg g⁻¹), ainda assim, esse modelo apresentou o maior R². Com o resultado do R² apresentado Tabela 12 e o comportamento dos dados apresentados na Figura 36, pode-se indicar que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que reproduziu se ajustou aos dados experimentais.

De acordo com Ho e Mckay (1999), o modelo de pseudo-segunda ordem sugere que a quimissorção é a etapa que controla o processo de adsorção, envolvendo forças de valência através de compartilhamento e troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. Para Gupta e Bhattacharyya (2011), este modelo assume que a adsorção é constante com o tempo e que o número de sítios ativos depende da quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio.

O valor da constante k₂ calculado neste estudo para o modelo de pseudo-segunda ordem foi de 0,020 g mg⁻¹ h⁻¹. De acordo com Ferreira et al. (2018), quanto menor o valor de k₂, maior será a dosagem de adsorvente necessária para atingir uma mesma eficiência de adsorção, ou seja, quanto menor o valor deste parâmetro, mais lentamente ocorrerá o processo de adsorção. Dessa forma, pode-se verificar que a adsorção de diclofenaco sódico em carvão de madeira de eucalipto ocorre mais rapidamente do que, por exemplo, em estruturas orgânicas metálicas (UiO-66-NH₂) com temperaturas de ativação de 25, 90 e 130 °C, que, em um estudo realizado por Zhuang, Rong e Wang (2019), apresentaram valores de k₂ de 0,01038 g mg⁻¹ h⁻¹, 0,0081 g mg⁻¹ g⁻¹, 0,00738 g mg⁻¹ h⁻¹, respectivamente.

O gráfico de Weber e Morris de difusão intrapartícula para os H-TiNTs e o carvão está apresentado nas Figuras 37 e 38, respectivamente. É possível observar que, para ambos adsorventes, o gráfico apresentou uma multilinearidade, contendo duas regiões de diferentes inclinações, sugerindo que o processo é controlado por diversas fases (LÓPEZ et al., 2019). O

primeiro estágio representa a adsorção na superfície externa do adsorvente, contendo a maior concentração do soluto. A segunda fase representa a etapa de equilíbrio, em que a adsorção ocorre através dos pequenos poros (GUO, HONG, JIANG, 2003; QIAO et al., 2020).

De acordo com Gusmão et al. (2012), o processo de adsorção é controlado pelo modelo de difusão intrapartícula quando o gráfico $q_t \times t^{0,5}$ apresentar uma reta de inclinação k_{id} e quando a constante C intercepta o eixo y na origem, ou seja, $C = 0$. A partir dos resultados apresentados nas Tabela 12, o valor das constantes para os H-TiNTs e carvão foram de 11,221 e 8,948, respectivamente, ou seja, o $C \neq 0$, dessa forma, o mecanismo de difusão intrapartícula não representa a única etapa limitante do processo de adsorção.

Para o carvão ativado, o melhor ajuste aos dados experimentais foi através do modelo de pseudo-segunda ordem. Este melhor ajuste é também é reportado com maior frequência na literatura. No Quadro 9 estão apresentadas algumas comparações entre os estudos realizados para a remoção de diclofenaco sódico com outros adsorventes.

Quadro 9 – Alguns parâmetros cinéticos encontrados na literatura para remoção de DCF

Adsorvente	Temperatura (°C)	pH	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem		Referência
			q_t (mg g ⁻¹)	R ²	q_t (mg g ⁻¹)	R ²	
Carvão ativado de madeira de eucalipto	22	≈ 5,5	32,27	0,940	37,39	0,979	Este trabalho
Biocarvão magnético	25	5	152,33	0,960	365,84	0,999	Luo et. al (2019)
Biocarvão de esterco de porco	25	6,5	0,340	0,938	0,4	0,992	Lonappan et al. (2017)
Biocarvão de matéria-prima de pinhais	25	6,5	0,481	0,937	1,00	0,991	Lonappan et al. (2017)
Quitosana modificada com borracha de resíduos de pneus	25	6	0,95	0,124 3	10,87	0,9999	Phasuphan, Praphairakst e Imyim (2019)
Partículas de quitosana magnética de ZnFe ₂ O ₄	25	4	183,6	0,979 2	188,6	0,9941	Santos et al. (2019)

Fonte: A autora (2020).

De acordo com os dados da literatura apresentados no Quadro 9, Luo et al. (2019), obtiveram q_t máximo de 89,28 mg g⁻¹ e o sistema entrou em equilíbrio após três horas de adsorção, com um k_2 de 0,031 g mg⁻¹ h⁻¹. Santos et al. (2019) obtiveram um q_t máximo de 188,6 mg g⁻¹ e o equilíbrio de adsorção foi atingido com 20 minutos de adsorção, com um k_2 de 0,54 g mg⁻¹ h⁻¹. Os outros estudos apresentaram um valor de q_t menor do que o obtido neste estudo,

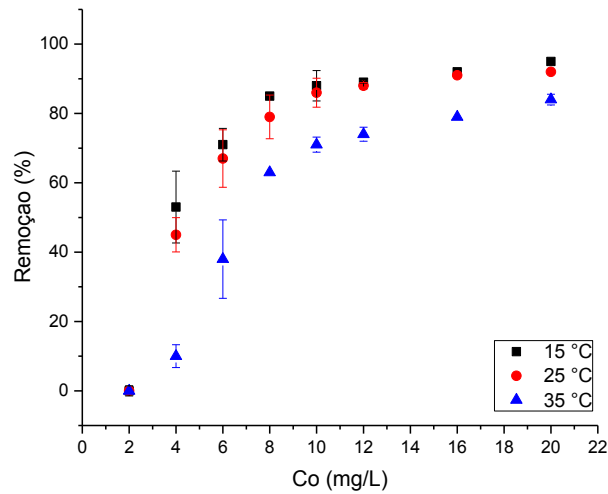
como por exemplo Lonappan et al. (2017), que atingiram o equilíbrio em 5 e 4,5 horas, com um q_t de 0,4 e 1 mg g^{-1} para biocarvão de esterco de porco e de madeira de pinus, respectivamente. Phasuphan, Praphairaksit e Imvim (2019) obtiveram um q_t máximo de 10,87 mg g^{-1} após atingir o equilíbrio em uma hora de adsorção, com um k_2 de 4,90 $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$. No presente trabalho, o equilíbrio foi atingido após 6 horas de tempo de contato e apresentou uma capacidade de adsorção de 37,39 mg g^{-1} , que é menor do que os trabalhos de Luo et al. (2019) e Santos et al., (2019), porém maior do que os dos estudos realizados por Lonappan et al. (2017) e Phasuphan, Praphairaksit e Imyim (2019). Dessa forma, é importante ressaltar que, mesmo com a capacidade de adsorção menor do que a de diversos trabalhos, o carvão ativado de madeira de eucalipto ainda se apresenta como um ótimo adsorvente para a remoção de diclofenaco sódico de soluções aquosas, tendo em vista que não foi necessário alterar o pH para que ocorresse o processo de adsorção e que ocorreu em um tempo de contato não muito longo.

5.3.5 Equilíbrio de adsorção

O estudo de equilíbrio descreve relação entre a quantidade de adsorvato que é adsorvida e a concentração de adsorvato remanescente na solução após atingir o equilíbrio (VAGHETTI et al., 2009). Os parâmetros obtidos no estudo de equilíbrio fornecem informações importantes a respeito das propriedades superficiais, mecanismo de adsorção e interação entre o adsorvente e o adsorvato (ABDULHAMEED, MOHAMAD, JAWAD, 2019; ADEBAYO et al., 2014).

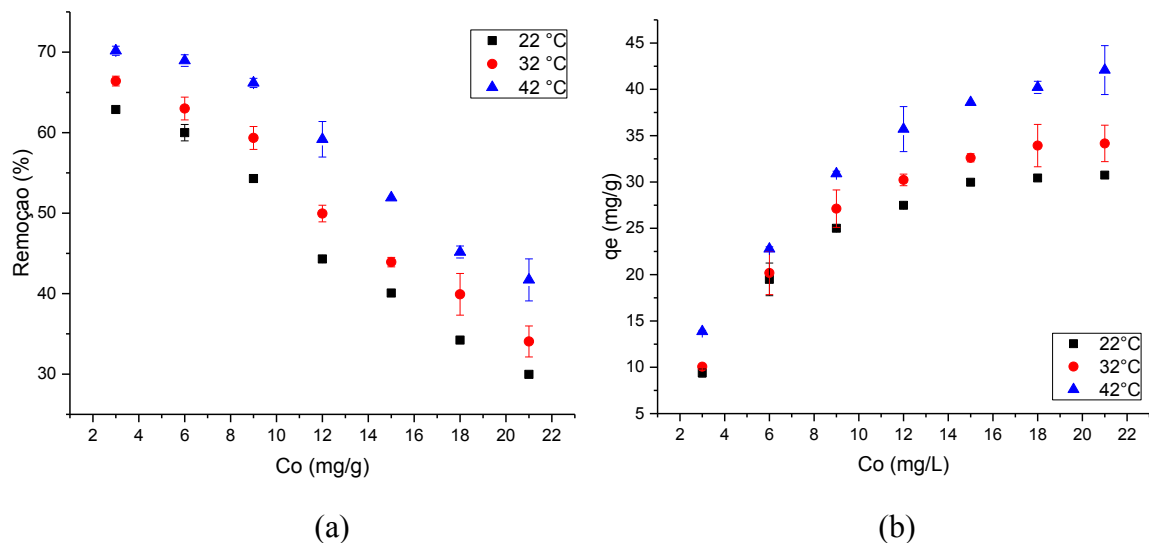
O estudo do efeito da concentração de DCF em H-TiNT e carvão ativado foram realizados utilizando diferentes concentrações do fármaco em 15, 25 e 35°C para os H-TiNTs (Figura 39) e 22, 32 e 42°C para o carvão (Figura 40). As condições experimentais utilizadas foram obtidas dos estudos de pH (Figuras 25 e 26) do item 5.3.1, estudos do tempo de contato (Figuras 27 e 28) do item 5.3.2 e planejamentos experimentais (Tabelas 9 e 11) do item 5.3.3.

Figura 39 – Efeito da temperatura na remoção de DCF em H-TiNTs (Condições experimentais: Agitação = 200 rpm; pH = 2; tempo = 9 h; $m_{\text{nanotubos}} = 5 \text{ mg}$)



Fonte: A autora (2020).

Figura 40 – Efeito da temperatura na remoção de DCF em carvão ativado (a) em termos de porcentagem e (b) em termos de capacidade de adsorção (Condições experimentais: Agitação = 185 rpm; pH = natural; $m_{\text{carvão}} = 10 \text{ mg}$)



Fonte: A autora (2020).

Com relação ao efeito da concentração de diclofenaco sódico em nanotubos de titanato de hidrogênio apresentado na Figura 39, é possível observar que há uma relação diretamente proporcional, ou seja, à medida que ocorre o aumento da concentração, a porcentagem de remoção do fármaco também aumenta. O mesmo comportamento é reportado em estudo realizado por Jodeh et al. (2016), que utilizaram carvão ativado e eucarbon como adsorventes para remoção de diclofenaco sódico, de condições experimentais concentração inicial de DCF

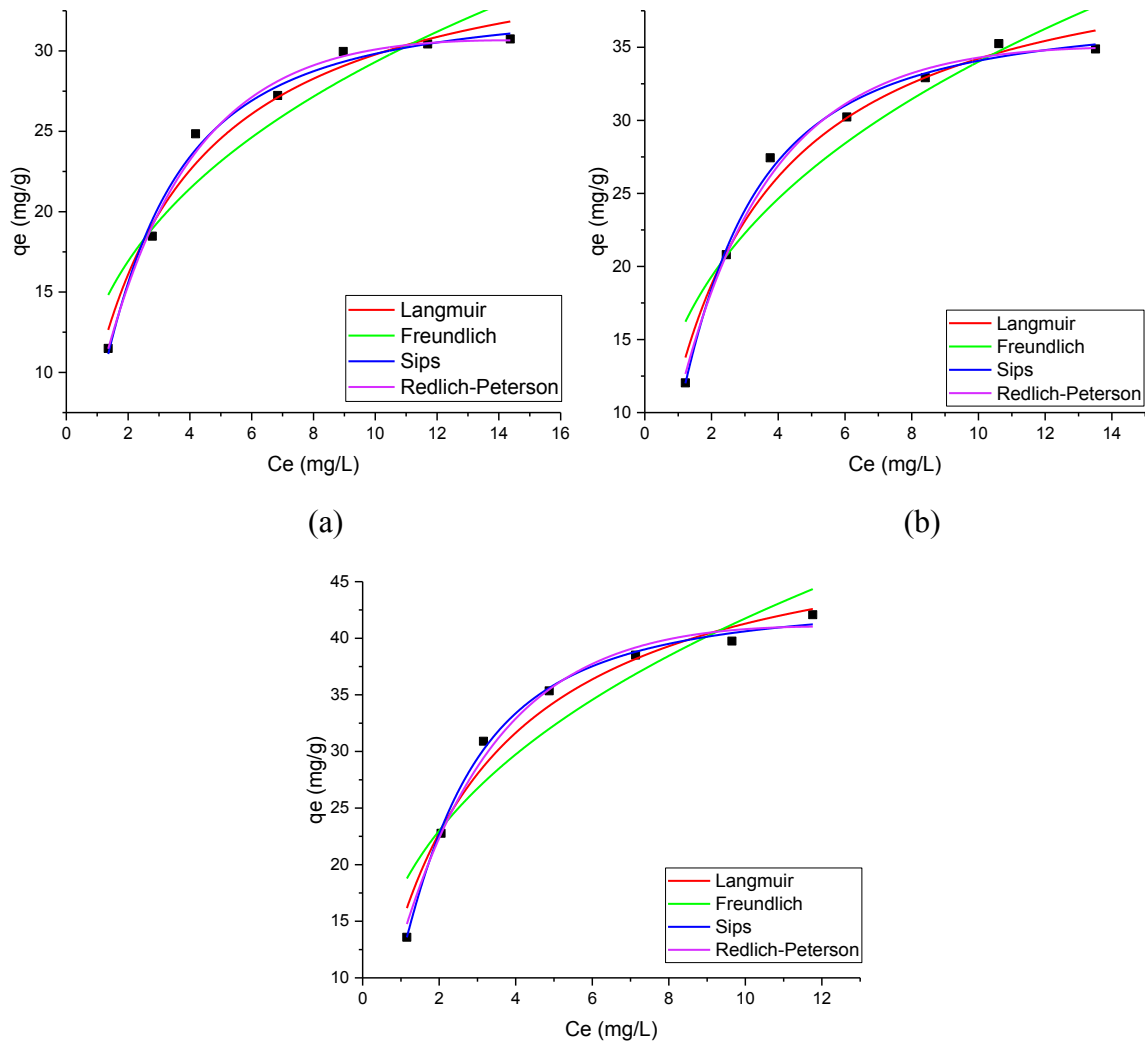
de 50 mg L^{-1} , pH 4, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a tempo de contato de 120 minutos, e obtiveram uma remoção de 81% e 77% para o carvão ativado e eucarbon, respectivamente.

Após a realização dos experimentos em nanotubos de titanato de hidrogênio, foram calculadas as quantidades adsorvidas que, posteriormente foram relacionadas às concentrações de equilíbrio. Para análise dos dados experimentais, foram utilizados dois modelos de isothermas, Langmuir e Freundlich. Os modelos de isothermas não apresentaram ajuste aos dados experimentais que, de certa forma pode ser explicado no item 5.2. Por fim, não foi possível verificar a afinidade entre os nanotubos de titanato de hidrogênio e o diclofenaco sódico no processo de adsorção.

Para o carvão, analisando a Figura 40, pode-se perceber que a remoção de DCF diminuiu com o aumento da concentração da solução para as três temperaturas estudadas. Em contrapartida, a capacidade de adsorção aumentou, isso ocorre porque o aumento da concentração inicial do fármaco tende a acelerar a difusão do diclofenaco sódico no carvão devido ao aumento da força motriz do gradiente de concentração (BHARGAVA, SHELDARKAR, 1993), ou seja, se a concentração inicial de DCF aumentar, os sítios ativos presentes no carvão estariam cercados por mais moléculas do fármaco, permitindo assim uma maior sorção (TANG et al., 2013). Além disso, nota-se que o aumento da temperatura tem influência na remoção do fármaco, sendo a temperatura de $42 \text{ }^\circ\text{C}$ com a maior eficiência de remoção.

Neste trabalho, os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson foram utilizados para o ajuste dos dados e para estudar as características de equilíbrio da adsorção, que estão apresentados na Figura 41.

Figura 41 – Modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para as temperaturas de (a) 22°C, (b) 32°C e (c) 42°C para remoção de DCF em carvão ativado (Condições experimentais: Agitação = 185 rpm; pH = natural; tempo = 6 h; $m_{\text{carvão}} = 10$ mg)



Fonte: A autora (2020).

As importantes informações a respeito da afinidade entre o DCF e o carvão foram obtidas a partir de parâmetros de ajuste dos modelos isotérmicos, proporcionando uma melhor compreensão do comportamento do equilíbrio nas três temperaturas estudadas. Dessa forma, a comparação dos dados e valores de parâmetros estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros de equilíbrio dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson para a adsorção de DCF em carvão ativado

Modelo	Parâmetros	22°C	32°C	42°C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	37,81	43,09	51,82
	K_L (L mg ⁻¹)	0,3702	0,3855	0,3923
	R^2	0,9718	0,9759	0,9713
	SD	1,220	1,322	1,751
Freundlich	K_F ((mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	13,35	15,13	17,80
	n_F	2,928	2,843	2,700
	R^2	0,8784	0,8865	0,8845
	SD	2,533	2,869	3,511
Sips	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	33,13	37,44	43,45
	K_S (L mg ⁻¹)	0,3264	0,3543	0,3609
	n_S	0,6935	0,6865	0,6253
	R^2	0,9857	0,9908	0,9952
	SD	0,8679	0,8164	0,7163
Redlich-Peterson	K_{RP} (mg g ⁻¹)	9,993	12,41	14,81
	α_{RP} (L mg ⁻¹)	0,1236	0,1523	0,1324
	β	1,274	1,235	1,298
	R^2	0,9873	0,9869	0,9859
	SD	0,8158	0,9763	1,226

Fonte: A autora (2020).

Analisando a Tabela 13, pode-se perceber que o modelo de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para as três temperaturas estudadas, apresentando os melhores valores de R^2 e menores valores de erros comparado aos demais modelos. O melhor ajuste, também pode ser observado no comportamento das curvas isotérmicas, representados na Figura 41. A isoterma de Sips prevê que em baixas concentrações de diclofenaco sódico, os dados experimentais se caracterizam com o modelo de Freundlich, enquanto para concentrações mais elevadas, seguem o modelo de Langmuir.

Os valores das constantes K_S e n_S do modelo de Sips aumentaram com a temperatura, demonstrando que a adsorção é mais favorável em maiores temperaturas (JUNG et al., 2017; LINS et al., 2019). Os valores de K_S estão relacionados com a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato de forma que, quanto maior o valor de K_S , maior será a afinidade entre ambos (RASHIDI, YUSUP, 2017; ROSA et al., 2018). É possível observar, na Tabela 13, que o acréscimo no valor de K_S ocorre devido ao aumento da temperatura. Este comportamento indica

que a adsorção se torna mais favorável em temperaturas mais elevadas, evidenciando que o processo adsorptivo é endotérmico e característico de adsorção química. Os coeficientes n_s obtidos nas três temperaturas (0,693; 0,686 e 0,625) indicam que o processo de adsorção se aproximou mais da teoria da monocamada proposta por Langmuir ($n_s > 0,5$) (ROSA et al., 2018) onde a quimissorção é o mecanismo que rege o processo. Isto sugere que, apesar da adsorção química ser predominante no processo, não se deve descartar o fato de que a fisissorção também pode ter feito parte do processo, tendo em vista que a possibilidade de ocorrerem os dois mecanismos simultaneamente deve ser considerada (DABROWSKI, 1998).

Por fim, pode-se confirmar que o melhor ajuste aos dados experimentais foi através do modelo da isoterma de Sips frente aos outros modelos de isotermas utilizados neste trabalho. O melhor ajuste a este modelo foi reportado por outros autores na adsorção de DCF e podem ser observados no Quadro 10.

É possível observar, no Quadro 10, que Reis et al., (2016) alcançaram uma capacidade de adsorção máxima de 157,4 mg g⁻¹ a 25 °C para o carvão ativado nas condições de pirólise de 500 °C (500-15-0,5), 91,42 mg g⁻¹ a 25 °C para o carvão ativado dentro das condições de pirólise de 800 °C (800-15-1,5) e 148,0 mg g⁻¹ a 25 °C para o carvão ativado das condições de pirólise de 650 °C (650-37-1,0), onde todos os testes foram realizados em um tempo de contato de 90 minutos em pH 7. Bagheri et al. (2019) obtiveram a capacidade de adsorção máxima de 157,4 mg g⁻¹ a 25 °C para o carvão de sementes de *Moringa* tratado com H₃PO₄, atingindo o equilíbrio após 30 minutos e em pH de aproximadamente 5. Utilizando dois carvões ativados, GPP20 e WP70, e resina polimérica (SP207), Coimbra et al. (2019) obtiveram capacidades de adsorção máximas de 445,50 mg g⁻¹, 300,80 mg g⁻¹ e 38,63 mg g⁻¹, respectivamente, a 25 °C. Por fim, utilizando a argila organofílica comercial, Maia et al (2019) obtiveram uma capacidade máxima de adsorção de 50,35 mg g⁻¹ a 15 °C, em um tempo de contato de aproximadamente 500 minutos. No presente trabalho, a capacidade de adsorção máxima (43,45 mg g⁻¹) foi alcançada para a temperatura mais elevada estudada, de 42 °C. Neste contexto, é possível observar que a grande maioria dos trabalhos reportados apresentaram uma capacidade de adsorção maior do que a obtida neste estudo. Apesar disso, é possível observar que a capacidade de adsorção para o adsorvente utilizado neste estudo ainda é maior do que, por exemplo, as resinas poliméricas estudadas por Coimbra et al. (2019), portanto, o carvão ativado de madeira de eucalipto foi eficiente na remoção de DCF.

Quadro 10 – Alguns parâmetros de equilíbrio encontrados na literatura para remoção de DCF

Adsorvente	T (K)	Langmuir			Freundlich			Sips				Ref.
		Q_{\max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R ²	K_F ((mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/nF})	n	R ²	Q_{\max} (mg g ⁻¹)	K_s (L mg ⁻¹)	n_s	R ²	
Carvão ativado de madeira de eucalipto	295	37,81	0,370	0,972	13,35	2,93	0,878	33,13	0,326	0,693	0,986	Este trabalho
	305	43,09	0,385	0,976	15,13	2,84	0,887	37,44	0,354	0,686	0,991	
	315	51,82	0,392	0,971	17,80	2,70	0,971	43,45	0,361	0,625	0,995	
Carvão ativado 1 (500-15-0,5) ¹	298	155,3	0,3125	0,9891	63,11	6,081	0,9577	157,4	0,1298	0,6898	0,9967	Reis et al. (2016)
	308	145,8	0,3014	0,9875	61,75	6,112	0,9502	146,2	0,1423	0,5964	0,9911	
	318	147,2	0,3036	0,9802	57,98	5,845	0,9453	150,1	0,1298	0,6898	0,9905	
Carvão ativado 6 (800-15-1,5) ²	298	90,61	0,2102	0,9843	19,51	6,317	0,9690	91,42	0,1972	0,5928	0,9913	Reis et al. (2016)
	308	84,14	0,1867	0,9788	18,79	6,115	0,9704	86,73	0,2195	0,5766	0,9875	
	318	91,51	0,1914	0,8842	18,12	6,004	0,9771	90,26	0,2014	0,5687	0,9887	
Carvão ativado 9 (650-37-1,0) ³	298	146,4	0,3426	0,9914	47,44	7,869	0,9729	148,0	0,1477	0,6812	0,9997	Reis et al. (2016)
	308	138,6	0,3621	0,9899	46,89	7,524	0,9701	142,1	0,1984	0,6632	0,9991	
	318	133,2	0,3388	0,9885	46,16	7,301	0,9693	146,7	0,1865	0,6539	0,9984	
Carvão de sementes de <i>Moringa</i> tratado com H ₃ PO ₄	298	121,112	0,085	0,979	19,751	2,485	0,915	100,876	0,030	0,586	0,993	Bagheri et al. (2019)
Carvão ativado (GPP20)	298	182,10	0,327	0,9019	74,53	4,689	0,9932	445,50	0,158	0,272	0,9952	Coimbra et al. (2016)
Carvão ativado (WP70)	298	333,00	0,246	0,9712	96,07	3,343	0,8116	300,80	0,182	0,646	0,9969	Coimbra et al. (2016)
Resina polimérica (SP207)	298	36,90	0,084	0,9959	5,12	2,212	0,9728	38,63	0,087	0,935	0,9962	Coimbra et al. (2016)
Argila organofílica comercial	288	25,47	0,005	0,96	14,21	0,479	0,96	36,72	0,002	0,752	0,95	Maia et al. (2019)
	303	34,06	0,207	0,92	35,54	0,226	0,97	57,16	0,012	0,381	0,99	
	323	39,39	0,628	0,94	43,53	0,198	0,96	50,35	0,123	0,456	0,99	

¹ Carvão ativado nas condições de 500 °C de pirólise, tempo de 15 minutos e taxa ZnCl₂/lodo de 0,5

² Carvão ativado nas condições de 800 °C de pirólise, tempo de 15 minutos e taxa ZnCl₂/lodo de 1,5

³ Carvão ativado nas condições de 650 °C de pirólise, tempo de 37 minutos e taxa ZnCl₂/lodo de 1,0

Fonte: A autora (2020).

5.3.6 Estudo termodinâmico

O estudo termodinâmico fornece importantes informações a respeito do efeito da temperatura no processo adsorptivo (JAGADEESAN et al., 2019), e, através de seus parâmetros (ΔG , ΔH e ΔS) é possível determinar a viabilidade das interações químicas (SOLTANI, MARJANI, SHIRAZIAN, 2019). O ΔG foi calculado através da Equação 6 e os parâmetros ΔH e ΔS foram determinados através dos coeficientes angular e linear a partir do gráfico de $\ln K_s \times 1/T$. Os parâmetros termodinâmicos estão representados na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado

ΔG (kJ mol ⁻¹)			ΔH	ΔS
22°C	32°C	42°C	(kJ mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
-28,16	-29,33	-30,34	3,97	0,109

Fonte: A autora (2020).

Pela análise da Tabela 14, pode-se verificar que a adsorção de DCF em carvão ativado foi espontânea para todas as temperaturas, tendo em vista que ΔG apresentou valores negativos (TOMUL et al., 2019). Além disso, é possível observar que ΔG diminui com o aumento da temperatura, indicando que o processo de adsorção é mais favorável em temperaturas mais elevadas (CHAYID, AHMED, 2015).

Com relação ao valor de ΔH positivo, pode-se confirmar a natureza endotérmica do processo adsorptivo (GHAEDI et al., 2012), corroborando com os resultados obtidos no estudo de equilíbrio, em que é possível notar que o aumento na temperatura promove uma maior porcentagem de remoção do DCF (Figura 40). Os valores positivos de ΔH são também indicativos da ocorrência de adsorção química, tendo em vista que a adsorção física apresenta essencialmente características exotérmicas (RATHOD et al., 2015; DE BOER, 1957).

Conforme discutido no item 5.3.4, a cinética de adsorção foi melhor representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem, que caracteriza o processo de adsorção química. Além disso, o comportamento de equilíbrio do DCF foi melhor representado pelo modelo da isoterma de Sips, com valores de n_s maiores que 0,5, sugerido que o processo de adsorção se aproximou mais da teoria da monocamada, prevendo que ocorrem interações químicas entre o adsorvente e o adsorvato. Entretanto, o valor de ΔH obtido no estudo termodinâmico foi inferior a 40 kJ

mol⁻¹, o que caracteriza a existência de um processo físico (TOMUL et al., 2019). Apesar dos diferentes conceitos estabelecidos na quimissorção e na fisissorção, estes mecanismos de adsorção não são completamente diferentes, existindo a possibilidade de ocorrer os dois mecanismos simultaneamente (DABROWSKI, 1998; NASCIMENTO et al. 2014). Resultados semelhantes foram encontrados na literatura, por Malhotra, Suresh e Garg (2018), que, utilizando carvão ativado comercial obtiveram o melhor ajuste cinético para pseudo-segunda ordem, melhor ajuste de equilíbrio para a isoterma de Langmuir e um ΔH de 8,23 kJ/mol. Tomul et al. (2019), utilizando carvão ativado de resíduos de casca de laranja com baixa temperatura de pirólise, obtiveram o melhor ajuste cinético para pseudo-segunda ordem, melhor ajuste de equilíbrio para a isoterma de Langmuir e um ΔH de 6,657 kJ mol⁻¹.

Com relação à variação de entropia, valores de ΔS positivos sugerem o aumento da desordem na interface do adsorvente-adsorvato durante o processo de adsorção (LONAPPAN et al., 2017). Neste estudo, o valor de ΔS foi de 0,109 kJ mol⁻¹ K⁻¹.

Outros resultados similares do estudo termodinâmico foram reportados na literatura por outros autores na adsorção de DCF e podem ser observados no Quadro 11.

Quadro 11 – Alguns parâmetros termodinâmicos encontrados na literatura para remoção de DCF

Adsorvente	Temperatura (K)	ΔG	ΔH	ΔS	Referência
Carvão ativado de madeira de eucalipto	295	-28,16	3,97	0,109	Este trabalho
	305	-29,33			
	315	-30,34			
Carvão de casca de coco babaçu	298	-2,944	14,802	0,060	Viotti et al. (2019)
	308	-3,629			
	318	-3,911			
PVA/CS/SAP@PEI	288	-1,95	26,50	0,0975	Lu et al. (2019)
	298	-2,53			
	308	-3,54			
Carvão ativado comercial	303	-9,83	8,23	0,058	Malhotra, Suresh, Garg (2018)
	313	-10,47			
	323	-11,1			
	333	-11,6			
UiO-66-NH ₂ (90°C)	308	-7,74	33,5	0,134	Zhuang, Rong, Wang (2019)
	318	-9,08			
	328	-10,42			
Carvão ativado de resíduos de casca de laranja com alta temperatura de pirólise (PCAC)	303	-24,94	25,48	0,180	Tomul et al. (2019)
	318	-31,80			
	333	-34,32			
Carvão ativado de resíduos de casca de laranja com baixa temperatura de pirólise (ICAC)	303	-25,46	6,657	0,106	Tomul et al. (2019)
	318	-26,92			
	333	-28,64			

Fonte: A autora (2020).

Analisando o Quadro 11, é possível observar que, apesar das diferenças entre os resultados obtidos, existem diversos materiais que proporcionam um comportamento similar na remoção de DCF. Todos os autores citados no Quadro 11 obtiveram o mesmo comportamento com relação à natureza endotérmica e espontânea do processo de adsorção, sendo o processo favorecido em temperaturas mais elevadas. Ambos apresentaram valores negativos de ΔG que diminuiu com o aumento da temperatura, valores positivos de ΔH e de ΔS .

Estudos de adsorção para a remoção de diclofenaco sódico e outros contaminantes são de extrema importância para contribuir com os avanços na ciência e tecnologias para tratamento de água, e existem diversos adsorventes que já se mostram eficientes para serem utilizados em processos de tratamento de águas e efluentes. A adsorção, como discutido anteriormente, é um processo de tratamento mais econômico. Sabe-se, que ultimamente são produzidos muitos adsorventes a partir de diferentes tipos de materiais. Neste estudo, o adsorvente utilizado foi o carvão ativado de madeira de eucalipto e, de forma geral, os resultados obtidos foram satisfatórios, com uma boa capacidade de adsorção em comparação com outros adsorventes encontrados na literatura e, portanto, se apresenta como um adsorvente competitivo e um potencial material para a remoção de diclofenaco sódico de soluções aquosas.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi estudada a adsorção de diclofenaco sódico empregando-se nanotubos de titanato de hidrogênio e carvão ativado como sólidos adsorventes. A seguir estão apresentadas as conclusões, separadas por adsorvente.

- Conclusões com a aplicação dos nanotubos de titanato de hidrogênio:

No estudo de caracterização dos H-TiNTs verificou-se que a A_{BET} do sólido adsorvente foi de $309,30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o pH_{pcz} foi de 6,21. Através das imagens MEV, observou-se que os H-TiNTs apresentaram uma estrutura de nanotubos.

O pH da solução influenciou na adsorção do fármaco, sendo que a melhor remoção ocorreu em pH 2. Com o aumento do pH, a porcentagem de remoção diminuiu, que já era esperado, pois abaixo do pH_{pcz} o adsorvente apresenta carga positivas.

Foram otimizadas as condições do processo adsorptivo para a remoção do fármaco pelo planejamento experimental Box-Behnken. Os valores otimizados foram: temperatura ótima de 22°C , tempo ótimo de 6 horas e concentração ótima de $14,54 \text{ mg L}^{-1}$.

Foi realizado o estudo da cinética da adsorção de diclofenaco sódico em H-TiNTs. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi de pseudo-primeira ordem, apresentando um R^2 de 0,985. Este modelo assume que a adsorção física é o mecanismo que controla o processo de adsorção.

No estudo de equilíbrio de adsorção, os modelos das isotermas não apresentaram ajustes aos dados experimentais. Com estudos adicionais e informações da literatura, quanto a redução da solubilidade do diclofenaco em pHs inferiores seu pK_a (4,15), pode-se indicar a redução ou até mesmo a não existência da afinidade entre o diclofenaco sódico e os nanotubos de titanato de hidrogênio.

- Conclusões com a aplicação do carvão ativado

No estudo de caracterização do carvão ativado, verificou-se que a A_{BET} do sólido adsorvente foi de $619,35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que é considerada uma área superficial grande e o pH_{pcz} foi de 7,98. Foi possível observar, através das imagens de MEV, que o carvão apresenta uma superfície porosa, com a presença de poros de diferentes diâmetros distribuídos pela superfície do adsorvente.

Com relação aos estudos preliminares, o estudo de influência do pH não apresentou uma diferença expressiva na remoção da solução de diclofenaco sódico com o aumento do pH, porém a melhor remoção ocorreu no pH 5, que é o pH próximo ao da solução natural de diclofenaco sódico ($\cong 5,5$). O fato da melhor remoção ocorrer em uma faixa de pH menor que o pH_{pcz} de 7,98 ocorre devido a superfície positiva do material adsorvente, que atrai o diclofenaco sódico, cujo caráter é aniônico em pHs acima de seu pK_a de 4,15.

Para o estudo do tempo de contato, o equilíbrio foi obtido no tempo de 6 horas, com uma remoção de 45% e uma capacidade de adsorção de $33,75 \text{ mg g}^{-1}$.

A otimização do processo de adsorção para a remoção do fármaco foi realizada através do emprego do planejamento experimental de Box-Behnken. As condições ótimas do processo adsorptivo foram: agitação de 183,8 rpm; concentração de diclofenaco sódico de $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ e massa de adsorvente de 10 mg.

Foi realizado o estudo cinético para a adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado nas condições ótimas. Dentre os modelos cinéticos aplicados, o que mais se ajustou aos dados experimentais foi de pseudo-segunda ordem, apresentando um R^2 de 0,979. Este modelo assume que o mecanismo que controla o processo de adsorção é a adsorção química.

O estudo de equilíbrio de adsorção realizado para o diclofenaco sódico em carvão ativado, utilizando as condições ótimas, com tempo de contato de 6 horas nas temperaturas de 22, 32 e 42°C . O modelo que melhor descreveu o comportamento dos dados experimentais foi o da isoterma de Sips, apresentando um R^2 de 0,986, 0,991 e 0,995, nas diferentes temperaturas do estudo. Os valores de K_s e de n_s aumentaram com o aumento da temperatura, indicando que o processo é favorável em temperaturas mais elevadas. Valores de n_s obtidos para as três temperaturas estudadas foram de 0,693; 0,686 e 0,625, indicando que a quimissorção é o mecanismo que rege o processo. Apesar disso, não se descarta o fato de que a fisissorção também pode ter feito parte do processo.

No estudo termodinâmico do processo de adsorção do diclofenaco sódico em carvão ativado, foram obtidos valores de ΔG negativos, indicando que o processo de adsorção é espontâneo e que o adsorvato apresenta afinidade com o adsorvente. Verificou-se que o ΔG diminui com o aumento da temperatura, indicando que o processo de adsorção é favorável em temperaturas mais elevadas e corroborando com o comportamento dos parâmetros da isoterma de Sips. O valor de ΔH positivo confirma a natureza endotérmica do processo de adsorção. O valor de ΔH obtido neste estudo foi inferior a 40 kJ mol^{-1} , que caracteriza a existência de um processo físico. Porém, tendo em vista que o melhor ajuste das isotermas foi o de Sips e a explicação dos valores de n_s , não se descarta a possibilidade de estar ocorrendo os dois mecanismos ao mesmo tempo (quimissorção e fisissorção). Os valores de ΔS demonstraram que há o aumento da desordem na interface do adsorvente-adsorvato.

Conclui-se, neste trabalho, que a adsorção em carvão ativado derivado de madeira de eucalipto é um processo eficaz para a remoção de diclofenaco sódico em soluções aquosas, sendo uma alternativa viável para o tratamento de água contaminada com este fármaco, tendo em vista que este material vem de fonte renovável e é produzido facilmente no Brasil.

Esta pesquisa, ainda serve como uma abordagem para que outros estudos possam ser realizados, destacando-se a importância da realização de estudos complementares. Dessa forma, como sugestões para trabalhos futuros, propõe-se:

- Investigar o processo de adsorção de diversos fármacos na mesma solução;
- Estudar o processo de adsorção utilizando amostras reais coletadas em águas superficiais;
- Estudar o processo de regeneração dos nanotubos de titanato de hidrogênio e carvão ativado;
- Realizar estudos com outros adsorventes a fim de comparar as eficiências do processo de adsorção em diferentes sólidos adsorventes;
- Realizar experimentos de adsorção em leito fixo.

REFERÊNCIAS

ABU-DANSO, E.; BAGHERI, A.; & BHATNAGAR, A. Facile functionalization of cellulose from discarded cigarette butts for the removal of diclofenac pharmaceutical from water. **Carbohydrate Polymers**, v. 219, p. 46-55, 2019.

ABDULHAMEED, A. S.; MOHAMMAD, A.-T.; JAWAD, A. H. Application of response surface methodology for enhanced synthesis of chitosan tripolyphosphate/TiO₂ nanocomposite and adsorption of reactive orange 16 dye. **Journal of Cleaner Production**, 2019.

ABDULLA, A.; ADAMS, N.; BONE, M.; ELLIOTT, A. M.; GAFFIN, J.; JONES, D.; KNAGGS, R.; MARTIN, D.; SAMPSON, L.; SCHOFIELD, P. Guidance on the management of pain in older people. **Age an Ageing**, v. 42, p. 1-57, 2013.

ACUÑA, V.; GINEBREDÁ, A.; MOR, J.R.; PETROVIC, M.; SABATER, S.; SUMPTER, J.; BARCELÓ, D. Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example. **Environment International**, v. 85, p. 327-333, 2015.

ADEBAYO, M. A.; PROLA, L. D.; LIMA, E. C.; PUCHANA-ROSERO, M. J.; CATALUÑA, R.; SAUCIER, C.; UMPIERRES, C. S.; VAGHETTI, J. C.; SILVA, L. G.; RUGGIERO, R. Adsorption of Procion Blue MX-R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminium and manganese. **Journal of Hazardous Materials**, v. 268, p. 43-50, 2014.

AHMAD, R.; KUMAR, R. Conducting polyaniline/iron oxide composite: a novel adsorbent for the removal of amido black 10B. **Journal of Chemical and Engineering**, v. 55, p. 3489-3493, 2010.

AHMARUZZAMAN, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. **Advances in colloid and interface science**, v. 143, n. 1-2, p. 48-67, 2008.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 997-1026, 2005.

ALLEN, L. V.; POPOVICH, N. G.; ANSEL, H. C. **Ansel's pharmaceutical dosage forms and drug delivery systems**. Lippincot Williams & Wilkins, Philadelphia, p. 794, 2013.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 55, n.3, 1998.

AL-KHATEEB, L. A.; HAKAMI, W.; & SALAM, M. A. Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from water using high surface area nanographene: Kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 733–741, 2017.

ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ, N.; GIL, M. V.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Kinetics of CO₂ adsorption on cherry stone-based carbons in CO₂/CH₄ separations. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 249–257, 2017.

ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; RODRÍGUEZ, A.; OVEJERO, G.; GARCÍA, J. Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 936-947, 2016.

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

AMERICO-PINHEIRO J. H. P.; ISIQUE, W. D.; TORRES, N. H.; MACHADO, A. A.; CARVALHO, S. L.; VALÉRIO FILHO, W. V.; FERREIRA, L. F. R. Ocorrência de diclofenaco e naproxeno em água superficial no município de Três Lagoas (MS) e a influência da temperatura da água na detecção desses anti-inflamatórios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, p. 429-435, 2017.

ANKLEY, G. T.; BROOKS, B. W.; HUGGET, D. B.; SUMPTER, J. P. Repeating history: pharmaceuticals in the environment. **Environmental Science and Technology**, v. 24, p. 8211-8217, 2007.

ANNADURAI, G.; SHEEJA, R. Y. Use of Box-Behnken design of experiments for the adsorption of verofix red using biopolymer. **Bioprocess Engineering**, v. 18, p. 463-466, 1998.

AULTON, M. E. **Aulton delineamento de formas farmacêuticas**. Elsevier Brasil, p. 872, 2016.

BACCAR, R.; SARRÀ, M.; BOUZID, J.; FEKI, M.; BLÁNQUEZ, P. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. **Chemical Engineering Journal**, v. 211-212, p. 310-317, 2012.

BAGHERI, A.; ABU-DANSO, E.; IQAL, J.; BHATNAGAR, A. Modified biochar from Moringa seed powder for the removal of diclofenac from aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-10, 2019.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. CRC Press, p. 520, 2005.

BASHEER, A. A. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 261, p. 583–593, 2018.

BAVYKIN, D. V.; FRIEDRICH, J. M.; WALSH, F. C. Protonated titanates and TiO₂ Nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 18, p. 2807-2824, 2006.

BAVYKIN, D. V.; KULAK, A. N.; WALSH, F. C. Metastable Nature of Titanate Nanotubes in an Alkaline Environment. **Crystal Growth & Design**, v. 10, p. 4421-4427, 2010.

BAVYKIN, D. V.; WALSH, F. C. Elongated Titanate Nanostructures and Their Applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 8, p. 977-997, 2009.

BEAUSSE, J. Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. **Trends Analytical Chemistry**, v. 23, n. 10–11, p. 753–61, 2004.

BERNARDO, M.; RODRIGUES, S.; LAPA, N.; MATOS, I.; LEMOS, F.; BATISTA, M. K. S.; CARVALHO, A. P.; FONSECA, I. High efficacy on diclofenac removal by activated carbon produced from potato peel waste. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, p. 1989-2000, 2016.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965-977, 2008.

BHADRA, B. N.; SEO, P. W.; JHUNG, S. H. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 301, p. 27–34, 2016.

BHARGAVA, D. S.; SHELDARKAR, S. B. Use of TNSAC in phosphate adsorption studies and relationships. Effects of adsorption operating variables and related relationships. **Water Research**, v. 27, p. 313-324, 1993.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no Meio Ambiente. **Química Nova**, v. 16, n. 4, p. 523–530, 2003.

BO, L.; GAO, N.; LIU, J.; GAO, B. The competitive adsorption of pharmaceuticals on granular activated carbon in secondary effluent. **Desalination and Water Treatment**, v. 3994, p. 1–7, 2015.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDONZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption processes for water treatment and purification**. Springer, p. 256, 2017.

BONNEFILLE, B.; GOMEZ, E.; COURANT, F.; ESCANDE, A.; FENET, H. Diclofenac in the marine environment: A review of its occurrence and effects. **Marine Pollution Bulletin**, v. 131, p. 496-506, 2018.

BOUND, J. P.; VOULVOULIS, N. Household disposal of pharmaceuticals as a pathway for aquatic contamination in the United Kingdom. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, n. 23, p. 1705-1712, 2005.

BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. **Technometrics**, v. 2, p. 455- 475, 1960

BROOKS, B. W.; CHAMBLISS, C. K.; STANLEY, J. K.; RAMIREZ, A.; BANKS, K. E.; JOHNSON, R. D.; LEWIS, R. J. Determination of select antidepressants in fish from an effluent-dominated stream. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, n. 2, p. 464-469, 2005.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., & TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309–319, 1938.

BUCKLE, J. Pain and Inflammation. **Clinical Aromatherapy**, p. 195–222, 2015.

CABRERA-CODONY, A.; GONZALEZ-OLMOS, R.; MARTÍN, M. J. Regeneration of siloxane-exhausted activated carbon by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 501-508, 2015.

CABRERA-LAFAURIE, W. A.; ROMÁN, F. R.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. Single and multi-component adsorption of salicylic acid, clofibrac acid, carbamazepine and caffeine from water onto transition metal modified and partially calcined inorganic–organic pillared clay fixed beds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 174-182, 2015.

CALISTO, V.; JARIA, G.; SILVA, C. P.; FERREIRA, C. I. A.; OTERO, M.; ESTEVES, V. I. Single and multi-component adsorption of psychiatric pharmaceuticals onto alternative and commercial carbons. **Journal of Environmental Management**, v. 2017, p. 15-24, 2017.

CARMONA, E.; ANDREU, V.; PICÓ, Y. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. **Science of the Total Environment**, v. 484, p. 53–63, 2014.

CECEN, F.; AKTAS, O. **Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment**. 1. ed., Editora Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2012.

CHANG, E. E.; WAN, J. C.; KIM, H.; LIANG, C. H.; DAI, Y. D.; CHIANG, P. C. Adsorption of selected pharmaceutical compounds onto activated carbon in dilute aqueous solutions exemplified by acetaminophen, diclofenac, and sulfamethoxazole, **The Scientific World Journal**, v. 2015, p. 1-11, 2015.

CHAYID, M. A.; AHMED, M. J. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1592–1601, 2015.

CHEN, P.-A.; CHENG, H.-C.; WANG, H. P. Activated carbon recycled from bitter-tea and palm shell wastes for capacitive desalination of salt water. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 927–932, 2018.

CHEN, Q.; DU, G.; ZHANG, S.; PENG, L. M. The structure of trititanate nanotubes. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. 58, p. 587-592, 2002.

CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MCKAY, G. Intraparticle Diffusion Processes during Acid Dye Adsorption onto Chitosan. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2897–2904, 2007.
CHIOU, C. T. Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems. John Wiley & Sons, p. 257, 2003.

CLEUVERS, M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. **Toxicology Letters**, v. 142, p. 185-194, 2003.

COELHO, C.; OLIVEIRA, A. S.; PEREIRA, M. F. R.; NUNES, O. C. The influence of activated carbon surface properties on the adsorption of the herbicide molinate and the bioregeneration of the adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, p. 343-349, 2006.

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

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. CRC Press, p. 208, 1998.

CORTEZ, P. A. M.; FERRARI, G. F. A importância do revestimento entérico em cápsulas de diclofenaco de sódio. **Uningá Review**, v. 3, p. 05-16, 2010.

CUESTA, A.; DHAMELINCOURT, P.; LAUREYNS, J.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Raman microprobe studies on carbon materials. **Carbon**, v. 32, p. 1523–1532, 1994.

CUNNINGHAM, V. L.; BINKS, S. P.; OLSON, M. J. Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, n. 53, p. 39-45, 2009.

CURIEL, R. V.; KATZ, J. D. Mitigating the Cardiovascular and Renal Effects of NSAIDs. **Pain Medicine**, v. 14, p. 23-28, 2013.

DABROWSKI, A. **Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection**. Elsevier, p. 1064, 1998.

DAI, G.; WANG, B.; HUANG, J., DONG, R., DENG, S.; YU, G. Occurrence and source apportionment of pharmaceuticals and personal care products in the Beiyun River of Beijing, China. **Chemosphere**, v. 119, p. 1033–1039, 2015.

DAS, B.; MONDAL, N. K.; BHAUMIK, R.; ROY, P. Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of lead onto alluvial soil. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 11, p. 1101-1114, 2014.

DAUGHTON, C. G. Emerging Pollutants, and Communicating the Science of Environmental Chemistry and Mass Spectrometry: Pharmaceuticals in the Environment. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 12, n. 10, p. 1067-1076, 2001.

DAVE, P. N.; KAUR, S.; KHOSLA, E. Removal of Eriochrome black-T by adsorption on to eucalyptus bark using green technology. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 18, p. 53-60, 2011.

DIETRICH, D. R.; WEBB, S. F.; PETRY, T. Hot spot pollutants: pharmaceuticals in the environment. **Toxicology Letters**, v. 131, p. 1-3, 2002.

DE BOER, J. H. Endothermic chemisorption and catalysis. **Advances in Catalysis**, v. 9, p. 472-480, 1957.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 85, p. 833–846, 2007.

DO, D. D. **Adsorption analysis**: equilibria and kinetics. Editora Imperial College Pr, 892 p., Reino Unido, 1998.

DOĞAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAŞ, Ö.; ÖZDEMİR, Y.; ÖZMETİN, C. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, p. 89–101, 2006.

DOTTO, G. L.; COSTA, J. A. V.; PINTO, L. A. A. Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 1137–1143, 2013.

DURSUN, G.; ÇIÇEK, H.; DURSUN, A. Y. Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, p. 175–182, 2005.

ERDOĞAN, S.; ONAL, Y.; AKMIL-BASAR, C.; BILMEZ-ERDEMOĞLU, S.; SARICI-OZDEMİR, Ç.; KÖSEOĞLU, E.; İÇDUYGU, G. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 1324-1331, 2005.

EUROPEAN MEDICINES AGENCY (EMA). **New safety advice for diclofenac**. 2013. Disponível em: < <https://www.ema.europa.eu/en/medicines/human/referrals/diclofenac-containing-medicines>>. Acesso em: 14 jan. 2019.

EVGENIDOU, E. N.; KONSTANTINOY, I.K.; LAMBROPOULOU, D.A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 905–926, 2015.

FAN, L.; LU, Y.; YANG, L. Y.; HUANG, F.; OUYANG, X. K. Fabrication of polyethylenimine-functionalized sodium alginate/cellulose nanocrystal/polyvinyl alcohol

core-shell microspheres ((PVA/SA/CNC)@PEI) for diclofenac sodium adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 554, p. 48-58, 2019.

FAUST, S.; ALY, O. M. **Chemistry of water treatment**. 2. ed., Editora CRC Press, 600 p., 1998.

FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; SILVA, E. G. P.; PORTUGAL, L. A.; REIS, P. S.; SOUZA, A. S.; SANTOS, W. N. L. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 597, p. 179-186, 2007.

FERREIRA, R. C.; LIMA, H. H. C.; COUTO JÚNIOR, O. M.; ARROYO, P. A.; CARVALHO, K. Q.; BARROS, M. A. S. D. Utilização de carvão ativado de dendê in natura e funcionalizado em meio ácido na adsorção de paracetamol. **Matéria**, v. 23, 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.

FRANCIS, F.; SABU, A.; NAMPOOTHIRI, K. M.; RAMACHADRAN, S.; GHOSH, S.; SZAKACS, G.; PANDEY, A. Use of response surface methodology for optimizing process parameters for the production of α -amylase by *Aspergillus oryzae*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 15, p. 107-115, 2003.

FRANCO, M. A. E.; CARVALHO, C. B.; BONETTO, M. M.; SOARES, R. P.; FÉRIS, L. A. 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.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385-470, 1906.

GHAEDI, M.; SADEGHIAN, B.; PEBDANI, A. A.; SAHRAEI, R.; DANESHFAR, A.; DURAN, C. Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, 187, 133-141, 2012.

GELSLEICHTER, J.; SZABO, N.J. Uptake of human pharmaceuticals in bull sharks (*Carcharhinus leucas*) inhabiting a wastewater-impacted river. **Science of the Total Environment**, n. 456, p. 196-201, 2013.

GIL, A.; SANTAMARÍA, L.; KORILI, S. A. Removal of Caffeine and Diclofenac from Aqueous Solution by Adsorption on Multiwalled Carbon Nanotubes. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 22, p. 25-28, 2018.

GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N.; SMITH, D. STUDIES IN ADSORPTION. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids, **Journal of Chemistry Society**, v. 10, p. 3973–3993, 1960.

GIMBERT, F.; MORIN-CRINI, N.; RENAULT, F.; BADOT, P.-M.; CRINI, G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 34–46, 2008.

GRABICOVA, K.; GRABIC, R.; FEDOROVA, G.; FICK, J.; CERVENY, D.; KOLAROVA, J.; TUREK, J.; ZLABEK, V.; RANDAK, T. Bioaccumulation of psychoactive pharmaceuticals in fish in an effluent dominated stream. **Water Research**, v. 124, p. 654–662, 2017.

GREGORIO, V.; CHÉVRE, N. Assessing the risks posed by mixtures of chemicals in freshwater environments: case study of Lake Geneva, Switzerland. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Water banner**, v. 1 n. 3, p. 229-247, 2014.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, p. 39–58, 2011.

GUSMÃO, K. A. G.; GURGEL, L V. A.; MELO, T. M. S.; GIL, L. F. Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions e Kinetic and equilibrium studies. **Dyes and Pigments**, v. 92, p. 967-974, 2012.

GUO, B.; HONG, L.; JIANG, H. X. Macroporous poly(calcium acrylate–divinylbenzene) bead a selective orthophosphite sorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 5559-5567, 2003.

HAMDAOUI, O.; OUALID, S. F.; CHINA, M. M.; NAFFRECHOUX, E. Sorption of Malachite Green by a Novel Sorbent, Dead Leaves of Plane Tree: Equilibrium and Kinetic Modeling. **The Chemical Engineering Journal**, 143, 73 – 84, 2008.

HAMED, M. M.; ALI, M. M. S.; HOLIEL, M. Preparation of activated carbon from doum stone and its application on adsorption of ^{60}Co and $^{152+154}\text{Eu}$: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 164, p. 113–124, 2016.

HAN, R.; DING, D.; XU, Y.; ZOU, W.; WANG, Y.; LI, Y.; ZOU, L. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 2938-2946, 2008.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, p. 5-17, 2002.

HIEW, B. Y. Z.; LEE, L. Y.; LAI, K. C.; GAN, S.; THANGALAZY-GOPAKUMAR, S.; PAN, G.T.; YANG, T. C. K. Adsorptive decontamination of diclofenac by three-dimensional grapheme based adsorbent: Response surface methodology, adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Environmental Research**, v. 168, p. 241-253, 2019.

HILLIE, T; MUNASINGHE, M.; HLOPE, M.; DERANIYAGALA, Y. **Nanotechnology, water & development**. Washington, DC: The Meridian Institute, 2006. Disponível em: <<http://www.merid.org>>. Acesso em: 18 jul. 2019

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the adsorption of dye from aqueous solution by wood. **Trans. I. Chemical Engineering**, v. 76, p. 83-91, 1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, 1999.

HOLZAPFEL, W. H.; HABERER, P.; SNEL, J.; SCHILLINGER, U.; HUIS in't VELD, H. J. Overview of gut flora and probiotics. **International Journal of Food Microbiology**, v. 41, p. 85-101, 1998.

HONG, C.; HAIYUN, W. Optimization of volatile fatty acid production with co-substrate of food wastes and dewatered excess sludge using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5487-5493, 2010.

HSIEH, L. H. C.; OU, H. H.; HUANG, C. W. Adsorption of Cu(II) in aqueous solution using microwave-assisted titanate nanotubes. **Applied Nanoscience**, v. 9, p. 505-514, 2019.

HU, D.; HUANG, H.; JIANG, R.; WANG, N.; XU, H.; WANG, Y.-G.; & OUYANG, X. Adsorption of diclofenac sodium on bilayer amino-functionalized cellulose

nanocrystals/chitosan composite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 369, p. 483–493, 2019.

HU, X.; CHENG, Z.; SUN, Z.; ZHU, H. Adsorption of Diclofenac and Triclosan in Aqueous Solution by Purified Multi-Walled Carbon Nanotubes. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 26, p. 87-95, 2017.

HUANG, Y.; YUAN, Y.; ZHOU, Z.; JINTAO, L.; ZHENCHENG, C.; GUIYIN, L. Optimization and evaluation of chelerythrine nanoparticles composed of magnetic multiwalled carbon nanotubes by response surface methodology. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 378-386, 2014.

HUANG, Z.; GONG, B.; HUANG, C.-P.; PAN, S.-Y.; WU, P.; DANG, Z.; CHIANG, P.-C. Performance evaluation of integrated adsorption-nanofiltration system for emerging compounds removal: Exemplified by caffeine, diclofenac and octylphenol. **Journal of Environmental Management**, v. 231, p. 121–128, 2019.

HUERTA-FONTELA, M.; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. **Water Research**, v. 45, n. 3, p. 1432–1442, 2011.

IBACH, H. **Physics of Surfaces and Interfaces**. Springer Science & Business Media, p. 646, 2006.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; McKAY, G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 434-442, 2010.

ISMADJI, S.; SOETAREDJO, F. E.; AYUCITRA, A. **Clay Materials for Environmental Remediation**. Springer, p. 124, 2015.

JAGADEESAN, A. K.; DUVURU, J. A.; S, JABASINGH, A.; PONNUSAMY, S. K.; KABALI, V. A.; GOPAKUMARAN N.; SELVARAJ, K. R. N.; THANGAVELU, K.; SUNNY, S.; SOMASUNDARAM, P. P.; DEVARAJAN, Y. One pot Green Synthesis of Nano magnesium oxide-carbon composite: Preparation, characterization and application towards anthracene adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, 2019.

JALIL, E. C.; FIEBICH, B. L. Cyclooxygenase inhibition in ischemic brain injury. **Current Pharmaceutical Design**, v. 14, p. 1401-1418, 2008.

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, p. 32-28, 2016.

JOSE, M.; HARIDAS, M. P.; SHUKLA, S. Predicting dye-adsorption capacity of hydrogen titanate nanotubes via one-step dye-removal method of novel chemically-activated catalytic process conducted in dark. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1980–1988, 2014.

JUNG, K. W.; CHOI, B. H.; HWANG, M. J.; CHOI, J. W.; LEE, S. H.; CHANG, J. S.; AHN, K. H. Adsorptive removal of anionic azo dye from aqueous solution using activated carbon derived from extracted coffee residues. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, p. 360-368, 2017.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEM, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water : A review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 189-207, 2018.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water Research**, v. 43, n. 2, p. 363–380, 2008.

KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. **Langmuir**, v. 14, n. 3160-3163, 1998.

KAUR, M.; DATTA, M. Diclofenac Sodium Adsorption onto Montmorillonite: Adsorption Equilibrium Studies and Drug Release Kinetics. **Adsorption Science & Technology**, v. 32, 2014.

KEMPER, N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. **Ecological Indicators**, v. 8, n. 1, p. 1-13, 2008.

KHETAN, S. K.; COLLINS, T. J. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2319-2364, 2007.

KOVAČEVIĆ, S.; RADIŠIĆ, M., LAUŠEVIĆ, M.; DIMKIĆ, M. Occurrence and behavior of selected pharmaceuticals during riverbank filtration in The Republic of Serbia. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 2075–2088, 2016.

KOVAČEVIĆ, A. B.; SILVA, S. M. C.; DOKTOROVOVÁ, S. Lipid nanoparticles as carriers for delivery of anti-inflammatory drugs. **Emerging Nanotechnologies in Immunology**, p. 103-133, 2018.

KRAMER, R. D.; MIZUKAWA, A.; IDE, A. H.; MARCANTE, L. O.; SANTOS, M. M.; AZEVEDO, J. C. R. Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, p. 657-667, 2015.

KUMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **The Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2354-2366, 2009.

KYZAS, G. Z.; DELIYANNI, E. 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, 2014.

KYZAS, G. Z.; FU, J.; LAZARIDIS, N. K.; BIKIARIS, D. N. MATIS, K. A. New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials, **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 87–93, 2015.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LAJEUNESSE, A.; GAGNON, C.; GAGNÉ, F.; LOUIS, S.; CEJKA, P.; SAUVÉ, S. Distribution of antidepressants and their metabolites in brook trout exposed to municipal wastewaters before and after ozone treatment – Evidence of biological effects. **Chemosphere**, v. 83, p. 564-571, 2011.

LAM, S. S.; AZWAR, E., PENG, W.; TSANG, Y. F.; MA, N. L.; LIU, Z., PARK, Y.-K.; KWON, E. E. Cleaner conversion of bamboo into carbon fibre with favourable physicochemical and capacitive properties via microwave pyrolysis combining with solvent extraction and chemical impregnation. **Journal of Cleaner Production**, v. 236, 2019.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces on glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LAROUS, S.; MENIAI, A.H. Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 10380-10390, 2016.

LAWSON, J. **Design and Analysis of Experiments with SAS**. CRC Press, 596 p., 2010.
Disponível em:
<https://books.google.com.br/books?id=cb5LiCh5bZUC&dq=box+behnken&hl=pt-BR&source=gbs_navlinks_s>. Acesso em: 21 jun. 2019.

LAWRENCE, M. A. M.; DAVIES, N. A.; EDWARDS, P. A.; TAYLOR, M. G.; SIMKISS, K. Can adsorption isotherms predict sediment bioavailability? **Chemosphere**, v. 41, p. 1091–1100, 2000.

LAZZARONI, M.; BIANCHI PORRO, G. Gastrointestinal side-effects of traditional non-steroidal anti-inflammatory drugs and new formulations. **Alimentary Pharmacology & Therapeutics**, v. 2, p. 48-58, 2004.

LEE, C.-K.; LIU, S.-S.; JUANG, L.-C.; WANG, C.-C.; LYU, M.-D.; HUNG, S.-H. Application of titanate nanotubes for dyes adsorptive removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 756–760, 2007.

LEI, X.; LI, X.; RUAN, Z.; ZHANG, T.; PAN, F.; LI, Q.; XIA, D.; FU, J. Adsorption-photocatalytic degradation of dye pollutant in water by graphite oxide grafted titanate nanotubes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 266, p. 122-131, 2018.

LEYDECKER, S. **Nano Materials**: in Architecture, Interior Architecture and Design. Springer Science & Business Media, p. 192, 2008.

LI, Q.; HOU, Y.; HAN, X.; WANG, J.; LIU, Y.; XIANG, N.; HUANG, Z. Promotional effect of cyclic desulfurization and regeneration for selective catalytic reduction of NO by NH₃ over activated carbon. **Journal of Cleaner Production**, v. 249, 2020.

LI, Q.; QI, Y.; GAO, G. Chemical regeneration of spent powdered activated carbon used in decolorization of sodium salicylate for pharmaceutical industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 86, p. 424-431, 2015.

LI, S.; CUI J.; WU, X.; ZHANG, X.; HU, Q.; HOU, X. Rapid in situ microwave synthesis of Fe₃O₄@MIL-100(Fe) for aqueous diclofenac sodium removal through integrated adsorption and photodegradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 373, p. 408-416, 2019a.

LI, W.; WANG, J.; HE, G.; YU, L.; NOOR, N.; SUN, Y.; ZHOU, X.; HU, J.; PARKIN, P. Enhanced adsorption capacity of ultralong hydrogen titanate nanobelts for antibiotics. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p. 4352-4358, 2017.

LI, Y.; JIN, H.; LIU, W.; SU, H.; LU, Y.; LI, J. Study on regeneration of waste powder activated carbon through pyrolysis and its adsorption capacity of phosphorus. **Scientific Reports**, v. 8, 2018.

LIANG, X. X.; OMER, A. M.; HU, Z.H.; WANG, Y. G.; YU, D.; OUYANG, X.K. Efficient adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions using magnetic amine-functionalized chitosan. **Chemosphere**, v. 217, p. 270-278, 2019.

LINS, P. V. S.; HENRIQUE, D. C.; IDE, A. H.; ZANTA, C. L. P. S.; MEILI, L. Evaluation of caffeine adsorption by MgAl-LDH/biochar composite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 31804-31811, 2019.

LIU, J.; DAN, X.; LU, G.; SHEN, J.; WU, D.; & YAN, Z. Investigation of pharmaceutically active compounds in an urban receiving water: Occurrence, fate and environmental risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 154, p. 214-220, 2018.

LIU, X.; YU, G.; HAN, W. Granular activated carbon adsorption and microwave regeneration for the treatment of 2,4,5-trichlorobiphenyl in simulated soil-washing solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 746-751, 2007.

LIU, Y.; GUO, Y.; ZHU, Y.; AN, D.; GAO, W.; WANG, Z.; MA, Y.; WANG, Z. A sustainable route for the preparation of activated carbon and silica from rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1314-1319, 2011.

LONAPPAN, L.; BRAR, S.K.; DAS, R.K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R.Y. Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review. **Environment International**, v. 96, p. 127-138, 2016.

LONAPPAN, L.; ROUISSI, T.; KAUR BRAR, S.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. **Bioresource Technology**, v. 249, n. October 2017, p. 386-394, 2017.

LÓPEZ, R.; ANTELO, J.; FIOL, S.; MACÍAS-GARCIA, F. Phosphate adsorption on an industrial residue and subsequent use as an amendment for phosphorus deficient soils. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 844-853, 2019.

LORENÇON, E. **Estudos de nanotubos de carbono de titanatos e suas aplicações em reações de oxidação**. 2012. 79 f. Dissertação (Doutorado em Ciências – Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/SFSA-8SDU3Z>>. Acesso em: 08 jan. 2019.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder Surface Area and Porosity**. Springer, Netherlands, Dordrecht, p. 11–13, 1991.

LU, Y.; FAN, L.; YANG, L. Y.; HUANG, F.; OUYANG, X. K. PEI-modified core-shell/bead-like amino silica enhanced poly (vinyl alcohol)/chitosan for diclofenac sodium efficient adsorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 229, 2019.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LAING, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473-474, p. 619-641, 2014.

LUO, H.; ZHANG, Y.; XIE, Y.; LI, Y.; QI, M.; MA, R.; YANG, S.; WANG, Y. Iron-rich microorganism-enabled synthesis of magnetic biocarbon for efficient adsorption of diclofenac from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 282, p. 310-317, 2019.

LUTHER, W.; ZWECK, A. **Safety aspects of engineered nanomaterials**. CRC Press, p. 398, 2016.

MADUKASI, E. I.; ZHON, HE, C.; ZHON, J. Potentials of phototrophic bacteria in treating pharmaceutical wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 7, p. 165-174, 2010.

MAIA, G. S.; DE ANDRADE, J. R.; DA 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.

MALHOTRA, M.; SURESH, S.; GARG, A. Tea waste derived activated carbon for the adsorption of sodium diclofenac from wastewater: adsorbent characteristics, adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamics. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 32210-32220, 2018.

MARCHETTI, L.; ANDRÉS, S. C.; CALIFANO, A. N. Low-fat meat sausages with fish oil: Optimization of milk proteins and carrageenan contents using response surface methodology. **Meat Science**, v. 96, p. 1297-1303, 2014.

MARSH, H.; REINOSO, F. R. **Activated Carbon**. Editora Elsevier, 1. ed., 554 p., Grã-Bretanha, 2006.

MARTIN, C. R. **Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach**. Science, v. 266, p. 1961–1966, 1994.

MARTINSEN, T. C.; BERGH, K.; WALDUM, H. L. Gastric juice: a barrier against infectious diseases. **Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology**, v. 96, p. 94-102, 2005.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6 ed., Editora McGraw-Hill, p. 1154, 1993.

McCALLUM, E. S.; KRUTZELMANN, E.; BRODIN, T.; FICK, J.; SUNDELIN, A.; BALSHINE, S. Exposure to wastewater effluent affects fish behaviour and tissue-specific uptake of pharmaceuticals. **Science of the Total Environment**, v. 605–606, p. 578–588, 2017.

MIR, A. A.; AMOOEY, A. A.; GHASEMI, S. Adsorption of direct yellow 12 from aqueous solutions by an iron oxide-gelatin nanoadsorbent; kinetic, isotherm and mechanism analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 570-580, 2018.

MORAL-RODRÍGUEZ, A. I.; LEYVA-RAMOS, R.; ANIA, C. O.; OCAMPO-PÉREZ, R.; ISAACS-PÁEZ, E. D.; CARRALES-ALVARADO, D. H.; & PARRA, J. B. Tailoring the textural properties of an activated carbon for enhancing its adsorption capacity towards diclofenac from aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 6141-6152, 2019.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, p. 83–94, 2003.

MURUGESAN, K.; DHAMIJA, A.; NAM, I.-H.; KIM, Y.-M.; & CHANG, Y.-S. Decolourization of reactive black 5 by laccase: Optimization by response surface methodology. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 176–184, 2007.

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.

NAIDU, R. et al. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, v. 154, p. 350–357, 2016

NANAKI, S. G.; KYZAS, G. Z.; TZEREME, A.; PAPAGEORIOU, M.; KOSTOGLU, M.; BIKIARIS, D. N.; LAMBROPOULOU, D. A. Synthesis and characterization of modified carrageenan microparticles for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 127, p. 256-265, 2015.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, p. 256, 2014.

NATIONAL CENTER FOR HEALTH STATISTICS. **Health, United States, 2004**: with chartbook on trends in the health of Americans. Hyattsville, Maryland, 2004.

NETO, C. P.; ROCHA, J.; GIL, A.; CORDEIRO, N.; ESCULCAS, A. P.; ROCHA, S.; DELGADILLO, I.; DE JESUS, J. D. P.; CORREIA, A. J. F. ¹³C solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 4, p. 143–151, 1995.

NIETO, E.; CORADA-FERNÁNDEZ, C.; HAMPEL, M.; LARA-MARTÍN, P. A.; SÁNCHEZ-ARGÜELLO, P.; BLASCO, J. Effects of exposure to pharmaceuticals (diclofenac and carbamazepine) spiked sediments in the midge, *Chironomus riparius* (Diptera, Chironomidae). **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 715–723, 2017.

NOLLET, H.; ROELS, M.; LUTGEN, P.; MEEREN, P. V.; VERSTRAETE, W. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. **Chemosphere**, v. 53, p. 655-665, 2003.

OAKS, J. L.; GILBERT, M.; VIRANI, M. Z.; WATSON, R. T.; METEYER, C. U.; RIDEOUT, B. A.; SHIVASPRAD, H. L.; AHMED, S.; CHAUDRY, 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. 630-633, 2004.

PANAHI, P. N.; SALARI, D.; NIAEI, A.; MOUSAVI, S. M. NO reduction over nanostructure M-Cu/ZSM-5 (M: Cr, Mn, Co and Fe) bimetallic catalysts and optimization of catalyst preparation by RSM. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 1793-1799, 2013.

PÉREZ-MARÍN, A. B.; ZAPATA, V. M.; ORTUÑO, J. F.; AGUILAR, M.; SÁEZ, J.; LLORENS, M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, p. 122-131, 2007.

PETERNELA, J.; SILVA, M. F.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S. Synthesis and Impregnation of Copper Oxide Nanoparticles on Activated Carbon through Green Synthesis for Water Pollutant Removal. **Materials Research**, v. 21, 2017.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3- 27, 2014.

PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; SOUZA, I. P. A. F.; BEDIN, K. C.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 4401–4407, 2014.

PHASUPHAN, W.; PRAPHAIRAKSIT, N.; & IMYIM, A. Removal of ibuprofen, diclofenac, and naproxen from water using chitosan-modified waste tire crumb rubber. **Journal of Molecular Liquids**, 111554, 2019

PRAKASH, V.; PAIN, D. J.; CUNNINGHAM, A. A.; DONALD, P. F.; PRAKASH, N.; VERMA, A.; GARGI, R.; SIVAKUMAR, S.; RAHMANI, A. R. Catastrophic collapse of Indian white-backed Gyps bengalensis and long-billed Gyps indicus vulture populations. **Biological Conservation**, v. 109, p. 381-390, 2003.

PUBCHEM (2019). **Diclofenac sodium**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5018304#section=Top>>. Acesso em: 13 jan. 2019.

PUCKOWSKI, A.; MIODUSZEWSKA, K.; ŁUKASZEWICZ, P.; BORECKA, M.; CABAN, M.; MASZKOWSKA, J.; STEPNOWSKI, P. Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment: A review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 127, p. 232–255, 2016.

QIAO, L.; LI, S.; LI, Y.; LIU, Y.; DU, K. Fabrication of superporous cellulose beads via enhanced inner cross-linked linkages for high efficient adsorption of heavy metal ions. **Journal of Cleaner Production**, v. 253, 2020.

RAMESH, K. T. **Nanomaterials: Mechanics and Mechanisms**. Springer Science & Business Media, p. 316, 2009.

RAO, P. N. P.; KNAUS, E. E. Evolution of Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs): Cyclooxygenase (COX) Inhibition and Beyond. **Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences**, v. 11, p. 81-110, 2008.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. Potential of palm kernel shell as activated carbon precursors through single stage activation technique for carbon dioxide adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 474–486, 2017.

RATHOD, M.; HALDAR, S.; BASHA, S. Nanocrystalline cellulose for removal of tetracycline hydrochloride from water via biosorption: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Ecological Engineering*, v. 84, p. 240-249, 2015.

RATOLA, N.; CINCINELLI, A.; ALVES, A.; KATSOYIANNIS, A. Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239-240, p. 1-18, 2012.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1024-1026, 1959.

RECK, I. M.; PAIXÃO, R. M.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, M. F.; & VIEIRA, A. M. S. Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and *Moringa oleifera* seeds. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 85–97, 2018.

REIS, G. S.; MAHBUB, M. K. B.; WILHELM, M.; LIMA, E. C.; SAMPAIO, C. H.; SAUCIER, C.; DIAS, S. L. P. Activated carbon from sewage sludge for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous solutions. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, p. 3149-3161, 2016.

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

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

ROBLES, J.; REGALBUTO, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois: Chicago, 2004.

ROSA, A. L. D.; CARISSIMI, E.; DOTTO, G. L.; SANDER, H.; FERIS, L. A. Biosorption of rhodamine B dye from dyeing stones effluents using the green microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 1302–1310, 2018.

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

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Editora John Wiley & Sons, 433 p., 1984.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1–13, 2011.

SALEM ATTIA, T. M.; HU, X. L.; YIN, D. Q. Synthesized magnetic nanoparticles coated zeolite for the adsorption of pharmaceutical compounds from aqueous solution using batch and column studies. **Chemosphere**, v. 93, p. 2076–2085, 2013.

SANDOVAL, A.; HERNÁNDEZ-VENTURA, C.; KLIMOVA, T. E. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. **Fuel**, v. 198, p. 22-30, 2017.

SANTOS, D. C.; ADEBAYO, M. A.; PEREIRA, S. F. P.; PROLA, L. D. T.; CATALUÑA, R.; LIMA, E. C.; SAUCIER, C.; GALLY, C. R.; MACHADO, F. M. New carbon composite adsorbents for the removal of textile dyes from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 31, p. 1470–1479, 2014.

SANTOS, J. M. N.; PEREIRA, C. R.; FOLETTO, E. L.; DOTTO, G. L. Alternative synthesis for ZnFe₂O₄/chitosan magnetic particles to remove diclofenac from water by adsorption. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 131, p. 301-308, 2019.

SARAVANAN, M.; BHASKAR, K.; MAHARAJAN, G.; PILLAI, K. S. Ultrasonically controlled release and targeted delivery of diclofenac sodium via gelatin magnetic microspheres. **International Journal of Pharmaceuticals**, v. 283, p. 71-82, 2004.

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

SAUCIER, C.; KARTHICKEYAN, P.; RANJITHKUMAR, V.; LIMA, E. C.; DOS REIS, G. S.; DE BRUM, I. A. S. Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous

solutions using magnetic activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 5918–5932, 2017.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles: chemical and biochemical operations**. 3. ed., Editora Wiley, 848 p., Estados Unidos, 2010.

SHENG, Z.L.; WAN, P.F.; DONG, C.L.; LI, Y. H. Optimization of total flavonoids content extracted from Flos Populi using response surface methodology. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 778-786, 2013.

SHUKLA, A.; ZHANG, Y. H.; DUBEY, P.; MARGRAVE, J. L.; SHUKLA, S. S. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 95, p. 137-152, 2002.

SIGMA-ALDRICH. **Diclofenac sodium**. Disponível em: <
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/diclofenacsodium318131530779611?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 13 jan. 2019.

SILVA, C.G.A.; COLLINS, C.H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603–619, 1984.

SINGH, C. K.; SAHU, J. N.; MAHALIK, K. K.; MOHANTY, C. R.; MOHAN, B. R.; MEIKAP, B. C. Studies on the removal of Pb(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with sulphuric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 221–228, 2008.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, 1948.

SITE, D. A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, p. 187-439, 2001.

SMITH, Y. R.; BHATTACHARYYA, D.; WILLHARD, T.; MISRA, M. Adsorption of aqueous rare earth elements using carbon black derived from recycled tires. **Chemical Engineering Journal**, v. 296, p. 102-111, 2016.

SNYDER, S. A.; ADHAM, S.; REDDING, A. M.; CANNON, F. S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E. C.; YOON, Y. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**, v. 202, p. 156–181, 2007.

SNYDER, S. A.; WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SEDLAK, D. L. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry. **Environmental Engineering Science**, v. 20, n. 5, 2003.

SOLTANI, R.; MARJANI, A.; SHIRAZIAN, S. Facile one-pot synthesis of thiol-functionalized mesoporous silica submicrospheres for Tl(I) adsorption: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, p. 146-155, 2019.

SONDERGAARD, K. B.; WEEKE, P.; WISSENBERG, M.; SCHJERNING OLSEN, A.M.; FOSBOL, E. L.; LIPPERT, F. K.; TORP-PEDERSEN, C.; GISLASON, G. H.; FOLKE, F. Non-steroidal anti-inflammatory drug use is associated with increased risk of out-of-hospital cardiac arrest: a nationwide case-time-control study. **European Heart Journal - Cardiovascular Pharmacotherapy**, v. 3, p. 100-107, 2017.

SOOD, A. K.; OHDAR, R. K.; MAHAPATRA, S. S. Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modelling processed parts. **Materials & Design**, v. 31, p. 287–295, 2010.

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

SOTELO, J. L.; OVEJERO, G.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GALÁN, J.; GARCÍA, J. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 443–453, 2014.

STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; HENDERSON, A. K. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. **Science of the Total Environment**, v. 329, p. 99-113, 2004.

STARLING, M. C. V. M.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, p.1-69, 2018.

STELATO, E.; OLIVEIRA, T.; STUNGES, G.; SILVA, E.; CUBA, R.; MINILLO, A.; ISIQUE, W.; & ISIQUE, W. Avaliação da presença de resíduos de anti-inflamatórios não esteroides nos córregos veado e cedro do município de Presidente Prudente (SP), Brasil. **Revista Brasileira De Ciências Ambientais**, v. 39, p. 97-113, 2016.

STONE, R. Environmental estrogens stir debate. **Science**, v. 265, p. 308-310, 1994.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R. D.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of the Total Environment**, n. 225, p. 135-141, 1999.

SUÁREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? Reviews in **Environmental Science and Bio/Technology**, v 7, p. 125-138, 2008.

SUN, X.; LI, Y. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. **Chemistry: A European Journal**, v, 9, p. 2229-2238, 2003.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. 25. ed, Editora Kodansha, 295 p., Tóquio, 1990.

TADASHI, M. **Thermodynamics**. BoD – Books on Demand, p. 452, 2011.

TAHIR, M. A.; BHATTI, N. H.; IQBAL, M. Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto Eucalyptus angophoroides bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 2431-2439, 2016.

TANG, J.; LI, Y.; WANG, X.; DAROCH, M. Effective adsorption of aqueous Pb²⁺ by dried biomass of *Landoltia punctata* and *Spirodela polyrhiza*. **Journal of Cleaner Production**, v. 145, p. 25-34, 2017.

TANG, Y.; CHEN, L.; WEI, X.; YAO, Q.; LI, T. Removal of lead ions from aqueous solution by the dried aquatic plant, *Lemna perpusilla* Torr. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244-245, p. 603-612, 2013.

TARPANI, R. R. Z.; AZAPAGIC, A. Life cycle environmental impacts of advanced wastewater treatment techniques for removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). **Journal of Environmental Management**, v. 215, p. 258-272, 2018.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, p. 338-350, 2006.

TEOH, W. P.; NOOR, Z. H., NG; C. A.; SWEE, Y. C. Catalyzed waste engine oil as alternative binder of roofing tiles – Chemical analysis and optimization of parameters. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 988–999, 2018.

TERNES, T. A.; JOSS, A.; SIEGRIST, H. Peer reviewed: scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 38, p. 392-299, 2004.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants: I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 81-90, 1999.

TERNES, T. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, v. 32, p. 3245–3260, 1998.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption technology & design**. Elsevier Science & Technology Books, p. 288, 1998.

TIEN, C. Introduction to adsorption: basics, analysis, and applications. Elsevier, p. 216, 2018.

TOEMEN, S.; BAKAR, W. A. W. A; ALI, R. CO₂/H₂ methanation technology of strontia based catalyst: physicochemical and optimisation studies by Box-Behnken design. **Journal of Cleaner Production**, v. 146, p. 71-82, 2017

TOMUL, F.; ARSLAN, Y.; Başoğlu, F. T.; Babuçcuoğlu, Y.; TRAN, H. N. Efficient removal of anti-inflammatory from solution by Fe-containing activated carbon: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics. **Journal of Environmental Management**, v. 238, p. 296-306, 2019.

TORRELAS, S. A.; LOVERA, R. G.; ESCALONA, N.; SEPÚLVEDA, C.; SOTELO, J. L.; GARCÍA, J. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging

contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 788-798, 2015.

TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, p. 1126–1130, 1970.

TUUTIJÄRVI, T.; LU, J.; SILLANPÄÄ, M.; CHEN, G. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1415-1420, 2009.

TZEREME, A.; CHRISTODOULOU, E.; KYZAS, G.; KOSTOGLU, M.; BIKIARIS, D.; LAMBROPOULOU, D. Chitosan Grafted Adsorbents for Diclofenac Pharmaceutical Compound Removal from Single-Component Aqueous Solutions and Mixtures. **Polymers**, v. 11, p. 497, 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Occurrence analysis for potential source waters for the third six-year review of national primary drinking water regulations**. Estados Unidos, 2016.

VAGHETTI, J. C. P.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; CUNHA, B. M.; CARDOSO, N. F.; BRASIL, J. L.; DIAS, S. L. P. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 270-280, 2009.

VAJTAI, R. **Springer Handbook of Nanomaterials**. Springer, p. 1221, 2013.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; GARCIA, C. A.; MORAES, J. C. G.; NOGAMI, E. M.; LENZI, E.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. C. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 178–184, 2011.

VEACH, A. M.; BERNOT, M. J. Temporal variation of pharmaceuticals in an urban and agriculturally influenced stream. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4553-4563, 2011.

VIENO, N.; SILLANPÄÄ, M. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant — A review. **Environment International**, v. 69, p. 28-39, 2014.

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. 219, p. 809-817, 2019.

VINING, G. G.; KOWALSKI, S. **Statistical methods for engineers**. Cengage Learning, 648 p. 2010. Disponível em: <

https://books.google.com.br/books?id=htmWSYtornYC&dq=box+behnken&hl=pt-BR&source=gbs_navlinks_s>. Acesso em: 21 jun. 2019.

WANG, S. L.; TZOU, Y. M.; LU, Y. H.; SHENG, G. Removal of 3-chlorophenol from water using rice-straw-based carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 313-318, 2007.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of The Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31-60, 1963.

WEI, H.; DENG, S.; HUANG, Q.; NIE, Y.; WANG, B.; HUANG, J.; YU, G. Regenerable granular carbon nanotubes/alumina hybrid adsorbents for diclofenac sodium and carbamazepine removal from aqueous solution. **Water Research**, v. 47, p. 4139-4147, 2013.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Pharmaceuticals in drinking water**.

França, 2012. Disponível em:

<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44630/9789241502085_eng.pdf?sequence=1>. Acesso em: 29 jan. 2019.

XIAO, W.; GARBA, Z. N.; SUN, S.; LAWAN, I.; WANG, L.; LIN, M.; YUAN, Z. Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye. **Journal of Cleaner Production**, v. 253, 2020.

XIONG, L.; YANG, Y.; MAI, J.; SUN, W.; ZHANG, C.; WEI, D.; CHEN, Q.; NI, J. Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 313-320, 2010.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YANG, L.; HE, J.-T.; SU, S.-H.; CUI, Y.-F.; HUANG, D.-L.; WANG, G.-C. Occurrence, distribution, and attenuation of pharmaceuticals and personal care products in the riverside groundwater of the Beiyun River of Beijing, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 15838-15851, 2017a.

YANG, Y.; OK, Y. S.; KIM, K. H.; KWON, E. E.; TSANG, Y. F. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage

treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 596–597, p. 303–320, 2017b.

YE, Y.; BRUNING, H.; LIU, W.; RIJNAARTS, H.; YNTEMA, D. Effect of dissolved natural organic matter on the photocatalytic micropollutant removal performance of TiO₂ nanotube array. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 371, p. 216–222, 2019

YU, L. J.; SHUKLA, S. S.; DORRIS, K. L.; SHUKLA, A.; MARGRAVE, J. L. Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust. **Journal of Hazardous Materials**, v. 100, p. 53–63, 2003.

ZENKER, A.; CICERO, M. R.; PRESTINACI, F.; BOTTONI, P.; CARERE, M. Bioaccumulation and biomagnification potential of pharmaceuticals with a focus to the aquatic environment. **Journal of Environmental Management**, v. 133, p. 378–387, 2014.

ZHANG, Y.; GEIBEN, U; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, **Chemosphere**, v. 73, n. 8, p. 1151–1161, 2008.

ZHAO, H.; LIU, X.; CAO, Z.; ZHAN, Y.; SHI, X.; YANG, Y.; ZHOU, J.; XU, J. Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicol, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 310, p. 235–245, 2016.

ZHAO, Y.; LIU, F.; QIN, X. Removal of Diclofenac from Aqueous Phase by Birnessite: Effects of pH and Common Ions. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, 2019.

ZHENG, T.; WANG, T.; MA, R.; LIU, W.; CUI, F.; SUN, W. Influences of isolated fractions of natural organic matter on adsorption of Cu(II) by titanate nanotubes. **Science of the Total Environment**, v. 650, p. 1412–1418, 2019.

ZHU, H. Y.; LAN, Y.; GAO, P.; RINGER, S. P.; ZHENG, Z. F.; SONG, D. Y.; ZHAO, J. C. Phase transition between nanostructures of titanate and titanium dioxides via simple wet-chemical reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 6730–6736, 2005.

ZHUANG, S.; CHENG, R.; KANG, M.; WANG, J. Kinetic and equilibrium of U(VI) adsorption onto magnetic amidoxime-functionalized chitosan beads. **Journal of Cleaner Production**, v. 188, p. 655–661, 2018.

ZHUANG, S.; CHENG, R.; LIU, M.; WANG, J. Magnetic COFs for the adsorptive removal of diclofenac and sulfamethazine from aqueous solution: Adsorption kinetics, isotherms study and DFT calculation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 385, 2020.

ZHUANG, S.; RONG, C.; WANG, J. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using UiO-66-type metal-organic frameworks. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 354-362, 2019.