

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ SUPERFINO (CAP-S) E CARVÃO ATIVADO EM PÓ (CAP)

Maria Carolina Bastiani

Florianópolis, 2018



Maria Carolina Bastiani

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO
EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ SUPERFINO (CAP-S) E
CARVÃO ATIVADO EM PÓ (CAP)**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia Sanitária e Ambiental da
Universidade Federal de Santa Catarina
como requisito à obtenção do título de
Engenheira Sanitarista e Ambiental.
Orientadora: Prof^a. Dra. Maria Eliza
Nagel Hassemer
Coorientadora: Juliana do Carmo

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca
Universitária da UFSC.

Bastiani, Maria Carolina

Avaliação da remoção de diclofenaco de sódio em Carvão Ativado em Pó Superfino (CAP-S) e Carvão Ativado em Pó (CAP) / Maria Carolina Bastiani ; orientador, Maria Eliza Nagel Hassemer, coorientador, Juliana do Carmo, 2018.

77 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2. Adsorção. 3. Carvão Ativado em Pó Superfino. 4. Desreguladores endócrinos. 5. Diclofenaco de sódio. I. Hassemer, Maria Eliza Nagel. II. Carmo, Juliana do. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. IV. Título.

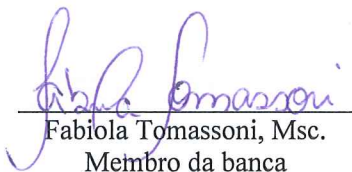
Maria Carolina Bastiani

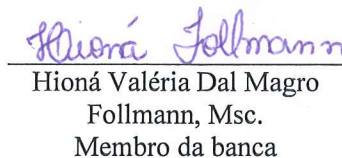
**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO
EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ SUPERFINO (CAP-S) E
CARVÃO ATIVADO EM PÓ (CAP)**

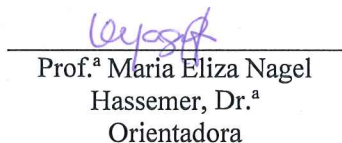
Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos requisitos
para a conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e
Ambiental – TCC II.

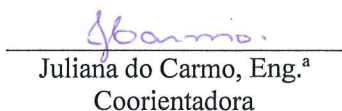
Florianópolis, 29 de novembro de 2018.

Banca Examinadora:


Fabiola Tomassoni, Msc.
Membro da banca


Hioná Valéria Dal Magro
Follmann, Msc.
Membro da banca


Prof.ª Maria Eliza Nagel
Hassemer, Dr.ª
Orientadora


Juliana do Carmo, Eng.ª
Coorientadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Márcia e Luiz, e minha irmã Gabriela, por me darem todo o apoio que precisei ao longo da minha vida, sempre incentivarem os meus estudos e me darem todo o suporte emocional e financeiro para chegar até aqui.

Ao meu namorado e melhor amigo Alan, por estar comigo em todos os momentos da graduação, por todo seu apoio, carinho, dedicação e paciência, principalmente nos últimos meses de graduação.

Às minhas amigas Agnes, Marina e ao meu amigo Vitor por estarem presentes em minha vida durante todos esses sete anos de graduação, por todo apoio, compreensão e risadas compartilhadas nesses anos de amizade. Vocês tornaram a vivência da graduação mais leve e divertida.

Às minhas amigas Amanda, Manoella, Thuani, Yven, e aos meus amigos Gustavo e Yan, pela nossa amizade, mesmo que os caminhos da vida nos distanciem. Obrigada por toda compreensão pelos tempos de sumiço nos finais de semestre e pelas risadas infinitas.

À minha amiga e nutricionista Vanessa, por me escutar e me ajudar com a ansiedade e o stress nos últimos três anos da graduação, me mostrando a importância de cuidar da minha saúde nesses momentos. Obrigada por tudo!

Aos meus queridos amigos do Projeto RONDON, Carina, Juliana, Luisa, Maiara, Matheus, Mirelle, Rafael e Professores Alcides, Renata e Edmilson por compartilharem comigo uma das melhores experiências da minha graduação, essencial para minha evolução como ser humano e como profissional.

À minha orientadora, Professora Maria Eliza Nagel Hassemer, pela oportunidade, por toda orientação, e por ser minha inspiração como profissional.

À minha coorientadora, Juliana Carmo, por todo conhecimento compartilhado comigo, pela orientação, e por estar presente em todas as etapas desse trabalho, me auxiliando mesmo com as dúvidas mais simples.

Às membras da banca, Fabíola Tomassoni e Hioná Valéria Dal Magro Follmann pela disponibilidade e colaboração no aperfeiçoamento do trabalho.

Aos bolsistas e pesquisadores do LaRA, por cederem espaço, equipamentos e materiais para que eu pudesse realizar a pesquisa.

Às técnicas do LIMA, Aline e Elaine, por estarem sempre disponíveis para eventuais dúvidas, e auxílio com equipamentos e materiais.

À Universidade Federal de Santa Catarina pelos sete anos de vivência e aprendizados, pelo ensino público de qualidade, por toda a estrutura cedida e por ser o principal instrumento da minha formação como profissional e cidadã brasileira.

RESUMO

O diclofenaco (DCF) é um Desregulador Endócrino (DE) anti-inflamatório, utilizado principalmente como analgésico e antirreumático, sendo frequentemente detectado em matrizes aquáticas do meio ambiente. O consumo global do DCF é estimado em 940 toneladas por ano, e em 2012 foi incluído na lista de substâncias prioritárias para regulamentação da Comissão Europeia, devido ao seu potencial de resistência, bioacumulação e toxicidade no meio ambiente. A presença de DE no meio ambiente é preocupante pelo fato de que mesmo em baixas concentrações, podem causar alterações no sistema endócrino, incluindo modificações na síntese e degradação de hormônios. Tendo em vista que tecnologias convencionais não possuem elevada eficiência de remoção desses compostos, os processos de adsorção em carvão ativado estão sendo cada vez mais estudados para remover esses micropoluentes. Nesse viés, o Carvão Ativado em Pó Superfino (CAP-S) tem sido estudado e considerado um material promissor, pois possui partículas menores que o Carvão Ativado em Pó (CAP) e por isso tende a ter uma cinética de adsorção mais rápida e maior capacidade de adsorção. Neste contexto, esta pesquisa teve como objetivo comparar a eficiência de adsorção de DCF em CAP-S e em CAP. Para tanto, a metodologia do estudo de adsorção foi dividida em duas etapas. A primeira etapa constituiu-se da cinética de adsorção, em que soluções aquosas de DCF a 50 mg.L^{-1} foram colocadas em contato com 0,02 g de CAP-S e 0,02 g de CAP. O tempo total dos ensaios foi de 90 minutos. Os dados experimentais demonstraram que o sistema utilizando CAP-S entrou em equilíbrio após 30 minutos de ensaio, enquanto o sistema com o CAP entrou em equilíbrio após 60 minutos, indicando de fato que a cinética do CAP-S foi mais rápida do que a do CAP. Os dados experimentais também foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, sendo que para ambos os carvões, o modelo que melhor representou as cinéticas foi o de pseudo-segunda ordem, indicando que o processo foi regido por uma quimissorção. A segunda parte da metodologia constituiu-se no estudo das isotermas de adsorção, com ajuste dos dados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Para tanto, foram utilizadas 0,02, 0,03, 0,04, 0,05 e 0,1 g de CAP-S com tempo de 30 minutos de ensaio, e as mesmas quantidades para CAP, porém com o tempo de 60 minutos. As isotermas se mostraram favoráveis, tanto para ao CAP-S quanto para o CAP, demonstrando que a massa de DCF retida por massa de carvão tende a ser alta, mesmo em pequenas dosagens dos adsorventes. Os dados referentes ao CAP-S se

adequaram melhor ao modelo de Langmuir, enquanto os dados referentes ao CAP se adequaram melhor ao modelo de Freundlich. Os resultados mostraram que 0,02g de CAP-S proporcionaram uma capacidade de adsorção de 49,49 mg.g⁻¹, enquanto o CAP teve uma capacidade de adsorção em torno de 37,17 mg. g⁻¹. A partir de 0,04 g de adsorvente, a capacidade de adsorção do CAP-S quase dobrou em relação ao CAP, chegando em 98,26 mg. g⁻¹ para o CAP-S, contra 51,96 mg. g⁻¹ para o CAP. De modo geral, os resultados mostraram que o CAP-S é um material adsorvente promissor e que possui potencial quando comparado ao CAP, pelo fato de possuir maior capacidade de adsorção, menor dosagens para atingir elevadas eficiências de remoção e cinética de adsorção mais rápida, reduzindo o tempo de contato necessário.

Palavras-chave: Cinética de adsorção, isotermas de adsorção, Carvão Ativado em Pó Superfino (CAP-S), Desreguladores Endócrinos (DE), Diclofenaco.

ABSTRACT

Diclofenac (DCF) is an anti-inflammatory Endocrine Disruptor (ED), mainly used as analgesic and antirheumatic, and is often detected in the environment. The global consumption of DCF is estimated at 940 tons per year and in 2012 it was included in the list of priority substances for regulation of the European Commission due to its potential for resistance, bioaccumulation and toxicity to the environment. The presence of ED in the environment is worrying that even at low concentrations, they can cause changes in the endocrine system, including changes in hormone synthesis and degradation. Considering that conventional technologies do not have high removal efficiency for these compounds, adsorption processes in activated carbon are being increasingly studied to remove these micropollutants. In this context, Super-powdered Activated Carbon (S-PAC) has been studied and considered a promising material, because it has smaller particles than Powdered Activated Carbon (PAC) and therefore tends to have faster adsorption kinetics and higher adsorption capacity. This research aimed to compare the adsorption efficiency of DCF in S-PAC and PAC. To do so, the methodology of the adsorption study was divided into two stages. The first step consisted of the adsorption kinetics experiments, where aqueous solutions of 50 mg.L⁻¹ DCF were placed in contact with 0,02 g of S-PAC and 0,02 g of PAC. The total contact time was 90 minutes. Experimental data demonstrated that the S-PAC system reached the equilibrium after 30 minutes, while the PAC system reached the equilibrium after 60 minutes, indicating in fact that S-PAC kinetics were faster than PAC. The experimental data were also adjusted to the kinetic models of pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion. For both carbons, the model that best represented the kinetics was the pseudo second order model, indicating that the process was ruled by chemisorption. The second part of the methodology consisted in the study of the adsorption isotherms, with adjustment of the data to the Langmuir and Freundlich models. For that, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05 and 0,1 g of S-PAC were used with 30 minutes of contact time, and the same amounts were used for PAC, but with the contact time of 60 minutes. The isotherms were favorable both for the S-PAC and PAC, demonstrating that the mass of DCF retained by carbon mass tends to be high, even for small dosages of the adsorbents. The data referring to the S-PAC were better suited to the Langmuir model, while the PAC data were better suited to the Freundlich model. The results showed that 0,02g of S-PAC provided an adsorption capacity of 49,49 mg.g⁻¹, while PAC had an adsorption capacity of 37,17 mg.g⁻¹. Using 0,04

g of adsorbent, the capacity of adsorption of S-PAC doubled, reaching 98,26 mg.g⁻¹, while the capacity of adsorption of PAC was 51,96 mg.g⁻¹. In general, the results showed that the S-PAC is a promising adsorbent material that has potential when compared to the PAC, because it has a higher adsorption capacity, lower dosages to achieve high removal efficiencies and faster adsorption kinetics, reducing the required contact time.

Keywords: Adsorption kinetics, Adsorption isotherms, Super-powdered Activated Carbon (S-PAC), Endocrine Disrupters (ED), Diclofenac.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Estrutura química do diclofenaco de sódio	35
Figura 2 – Mecanismos de transferência de massa.....	40
Figura 3 – Tipos de Isotermas	43
Figura 4 - Disposição das moléculas de CA e poros de adsorção	46
Figura 5 – Esquema do procedimento utilizado nos experimentos para obtenção das isotermas.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de fármacos comuns no meio ambiente ...	33
Tabela 2 – Características físico-químicas do diclofenaco de sódio	35
Tabela 3 – Concentrações de DCF em diferentes ambientes.....	36
Tabela 4 – Modelos cinéticos e equações linearizadas.....	41
Tabela 5 – Principais estudos de remoção de DFC com carvão ativado.....	52
Tabela 6 - Caracterização do CAP-S.....	53
Tabela 7 – Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos testados para o CAP-S.....	60
Tabela 8 – Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos testados para o CAP.....	63
Tabela 9 – Parâmetros obtidos para os modelos de isotermas testados.....	67

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Calibração da curva para leitura do DCF	57
Gráfico 2 – Remoção de DCF em CAP-S e em CAP.....	58
Gráfico 3 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o CAP-S	60
Gráfico 4 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o CAP-S	61
Gráfico 5 – Modelo cinético de difusão intrapartícula para o CAP- S	62
Gráfico 6 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o CAP	63
Gráfico 7 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o CAP	64
Gráfico 8 – Modelo cinético de difusão intrapartícula ordem para o CAP.....	65
Gráfico 9 – Isotermas de adsorção do DCF em CAP-S e em CAP	66
Gráfico 10 – Modelo de Langmuir para adsorção do DCF em CAP- S	67
Gráfico 11 – Modelo de Freundlich para adsorção do DCF em CAP-S	68
Gráfico 12 – Modelo de Langmuir para adsorção do DCF em CAP	69
Gráfico 13 – Modelo de Freundlich para adsorção do DCF em CAP	70
Gráfico 14 – Capacidade de adsorção <i>versus</i> massa de adsorvente	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
CA – Carvão Ativado
CAG – Carvão Ativado Granular
CAP – Carvão Ativado em Pó
CAP-S – Carvão Ativado em Pó Superfino (CAP-S)
CAQ - Casa da Química Indústria e Companhia
DCC - Delineamento Composto Central
DCF – Diclofenaco
DE – Desreguladores Endócrinos
ETA – Estação de Tratamento de Água
ETE – Estação de Tratamento de Efluente
LIMA - Laboratório de Meio Ambiente
LaRA – Laboratório de Reuso de Águas
MIB – 2-methylisobornol
MON – Matéria Orgânica Natural
SAM – Shell Adsorption Mechanism
TME – Transferência de Massa Externa
TMI – Transferência de Massa Interna
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
UV-Vis – Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	OBJETIVOS	29
1.1.1	Objetivo geral	29
1.1.2	Objetivos específicos	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1	DESREGULADORES ENDÓCRINOS (DE)	31
2.1.1	Fármacos.....	33
2.1.2	Diclofenaco.....	34
2.2	PROCESSO DE ADSORÇÃO	37
2.2.1	Fatores que influenciam a adsorção	38
2.2.2	Cinética de Adsorção	39
2.2.3	Equilíbrio de adsorção.....	41
2.2.4	Modelos de isotermas de adsorção.....	43
2.2.4.1	Isoterma de Langmuir	43
2.2.4.2	Isoterma de Freundlich.....	44
2.3	CARVÃO ATIVADO (CA)	46
2.3.1	Carvão Ativado em Pó (CAP)	46
2.3.2	Carvão Ativado em Pó Superfino (CAP-S).....	48
2.3.3	Adsorção de diclofenaco de sódio em CA.....	50
3	METODOLOGIA	53
3.1	DICLOFENACO DE SÓDIO	53
3.2	ADSORVENTES.....	53
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	54
3.3.1	Solução padrão de diclofenaco de sódio	54
3.3.2	Cinética de adsorção e tempo de equilíbrio	54
3.3.3	Construção das isotermas de adsorção.....	55
3.3.4	Métodos analíticos.....	57
4	RESULTADOS.....	58
4.1	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	58

4.1.1	Eficiência de remoção do Diclofenaco de Sódio em CAP e em CAP-S.....	58
4.1.2	Ajuste dos dados aos modelos cinéticos para o CAP-S....	59
4.1.3	Ajuste dos dados aos modelos cinéticos para o CAP	63
4.2	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	65
4.2.1	Ajuste dos dados aos modelos de Isoterma para o CAP-S	67
4.2.2	Ajuste dos dados aos modelos de Isoterma para o CAP..	69
4.2.3	Capacidade de adsorção de DCF em CAP-S e em CAP..	70
5	CONCLUSÃO.....	73
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
	REFERÊNCIAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

Os Desreguladores Endócrinos (DE) são substâncias químicas classificadas em hormônios naturais, como o estrogênio, progesterona e testosterona, hormônios sintetizados, como os contraceptivos, além de antibióticos, anti-inflamatórios, pesticidas, plásticos e dioxinas. Mesmo em concentrações baixas no ambiente, quando em contato com um organismo, os DE podem interferir no funcionamento natural do sistema endócrino (GHISELLI; JARDIM, 2007).

A problemática da existência de DE no meio ambiente e seu contato com diferentes ecossistemas e organismos se dá pelo fato de que esses compostos causam alterações nas propriedades neuroendócrinas do sistema nervoso central, podendo alterar o sistema endócrino através de modificações na síntese e degradação de hormônios (SADIK e WITT, 1999). As alterações podem ser fisiológicas ou histológicas, como a feminização de peixes machos, hermafroditismo, e declínio na reprodução desses animais. Já em humanos, os impactos podem estar relacionados ao aumento de risco de câncer, infertilidade, e alterações nos níveis hormonais da tireoide (BILA e DEZOTTI, 2007). Nesse contexto, há uma crescente preocupação da comunidade científica com as concentrações de DE no ambiente devido aos impactos desses compostos no organismo humano e de outros animais.

A presença desses compostos químicos no meio ambiente deve-se principalmente pelo uso extensivo da população e o aumento da probabilidade de seu despejo inadequado em corpos hídricos, tendo em vista que tais substâncias não são completamente removidas em Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) e Estações de Tratamento de Água (ETA) (BILA e DEZOTTI, 2007, LIMA et al., 2017). Estudos encontraram diferentes concentrações de DE em rios (KOLPIN et al., 2002; THOMAS et al., 2014), águas de abastecimento (LOPES et al., 2010) e nos efluentes pós tratamento em ETEs (HIRSCH et al., 1999).

Dentre os DE está o Diclofenaco de Sódio (DCF) que é um anti-inflamatório com consumo global em torno de 940 toneladas por ano, sendo comumente encontrado em matrizes aquáticas do meio ambiente (ZHANG et al., 2012). O DCF foi incluído na lista de substâncias prioritárias para regulamentação da Comissão Europeia em 2012, devido ao seu potencial de resistência, bioacumulação e toxicidade no meio ambiente, sendo proposta pela comissão uma concentração máxima de 0,1 ng/L. Estudos recentes encontraram concentrações acima do proposto pela Comissão Europeia em efluente bruto e tratado, canais de drenagem

e rios (SCHEURELL et al., 2009; ROSAL et al., 2010; CARMONA et al., 2014).

Considerando que as tecnologias convencionais de tratamento de água e efluentes não são suficientes para uma remoção eficiente do DCF e de outros DE das matrizes aquáticas, processos como a adsorção em carvão ativado podem ser uma alternativa para a remoção desses micropoluentes (WORCH, 2012).

A adsorção é definida como um processo no qual um sólido retém em sua superfície uma concentração de determinada substância existente em um fluido (RUTHVEN, 1984). Dentre os materiais adsorventes mais utilizados está o Carvão Ativado em Pó (CAP), o qual é produzido através da queima deste material e ativado com dióxido de carbono ou vapor, resultando em um material poroso. Uma das principais vantagens da utilização do CAP, está o baixo investimento e a possibilidade de variar a dosagem de acordo com a qualidade da água e do composto a ser removido (SNOEINK e SUMMERS, 1999). Entretanto, apesar de suas vantagens, o CAP apresenta problemas relacionados à interferência no processo de adsorção, como a concorrência por sítios de adsorção, quando na presença de matéria orgânica natural (MON), o que diminui a eficiência na remoção do composto de interesse (ANDO et al., 2010). Assim, novos estudos identificam outros materiais adsorventes com maior capacidade de adsorção e menor competição por sítios adsorptivos.

Materiais com partículas menores podem ser uma alternativa para melhorar a eficiência do processo de adsorção. Entre esses materiais, o Carvão Ativado em Pó Superfino (CAP-S) é um material adsorvente oriundo da moagem do CAP comercial, e, portanto, possui partículas menores que o CAP. Enquanto o CAP possui partículas variando entre 10 μm e 74 μm (SNOEYINK; SUMMERS, 1999), o CAP-S possui partículas menores que um micrômetro, e, logo, possui maior área superficial e cinética de adsorção mais rápida que o CAP (MATSUI et al., 2004).

Neste contexto, esse trabalho buscou comparar o processo de adsorção do anti-inflamatório DCF em CAP-S e CAP comercial. Foram realizados ensaios de cinética de adsorção para a definição do tempo de equilíbrio e aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Para a capacidade adsorptiva, foram realizados os ensaios de isotermas de adsorção e aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich. Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Reuso de Água (LaRA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Comparar a eficiência de remoção de diclofenaco de sódio através do processo de adsorção em Carvão Ativado em Pó Superfino (CAP-S) e Carvão Ativado em Pó (CAP).

1.1.2 Objetivos específicos

- Analisar a cinética de adsorção do diclofenaco de sódio em CAP-S e CAP.
- Definir o melhor modelo cinético que rege cada sistema.
- Definir o melhor modelo de isoterma que representa a adsorção do diclofenaco de sódio em CAP-S e CAP.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DESREGULADORES ENDÓCRINOS (DE)

Os Desreguladores Endócrinos (DE), também chamados de interferentes endócrinos, são substâncias químicas que mesmo em concentrações baixas no ambiente, em contato com um organismo podem interferir no funcionamento natural do sistema endócrino (GHISELLI; JARDIM, 2007; SODRÉ et al., 2007).

De acordo com a Comissão de Comunidades Europeias (1999), existem duas classes de substâncias que podem causar a desregulação endócrina:

- Hormônios naturais: estrogênio, progesterona, testosterona, e substâncias contidas em plantas e grãos que exibem atividade estrogênica;
- Substâncias e hormônios artificiais: contraceptivos orais, hormônios de tratamento, aditivos de alimentação animal, agentes de limpeza, pesticidas, aditivos de plásticos e dioxinas.

Assim, o grupo dos DE inclui alguns inseticidas, herbicidas, fungicidas, metais traço, plastificantes (como bisfenol-A e ftalatos), surfactantes, hormônios naturais e sintéticos, antibióticos e anti-inflamatórios (LIMA et al., 2017).

A preocupação com as concentrações de DE no meio ambiente e seu contato com diferentes ecossistemas e organismos se dá pelo fato de que esses compostos causam alterações nas propriedades neuroendócrinas do sistema nervoso central. Tais alterações são causadas pela competição com hormônios de presença natural no organismo pelos seus receptores. Dessa forma, os DE podem alterar o sistema endócrino através de modificações na síntese e degradação de hormônios (SADIK e WITT, 1999). Ainda, de acordo com a Comissão de Comunidades Europeias (1999), os DE podem afetar o sistema endócrino de diferentes maneiras:

- Imitam a ação de hormônios que são produzidos naturalmente, como o estrogênio e testosterona, desencadeando reações químicas semelhantes no corpo;
- Bloqueiam os receptores nas células que recebem os hormônios, impedindo que estes atuem normalmente;
- Afetam a síntese, transporte, metabolismo e excreção de hormônios, alterando suas concentrações naturais.

Em animais silvestres, a exposição aos DE pode causar alterações fisiológicas e histológicas, como a feminização de peixes machos, hermafroditismo, e declínio na reprodução desses animais. Já em humanos, os impactos podem estar relacionados ao aumento de risco de câncer, infertilidade, e alterações nos níveis hormonais da tireoide (BILA e DEZOTTI, 2007).

Nesse contexto, há uma crescente preocupação da comunidade científica com as concentrações de DE no ambiente devido aos impactos desses compostos no organismo humano e de outros animais (SADIK e WITT, 1999). A presença desses compostos químicos no meio ambiente deve-se principalmente pelo uso extensivo da população e o aumento da probabilidade de seu despejo inadequado em corpos hídricos (LIMA et al., 2017; FROEHNER et al., 2011). Bila e Dezotti (2007) destacam que bisfenol A e ftalatos, por exemplo, podem ser lançados durante o processo de produção de plástico e pela lixiviação dos produtos finais. Já os hormônios 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol são diariamente excretados no efluente doméstico e não são completamente removidos nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) (BILA e DEZOTTI, 2007).

Estudos já identificaram concentrações de diferentes tipos de DE em águas superficiais (SODRÉ et al., 2007; TIXIER et al., 2003), em Estações de Tratamento de Água (ETA) (LIMA et al., 2017) e ETEs (FERREIRA, 2013; AQUINO et al., 2013).

Lima et al. (2017) avaliaram a existência de DE em ETAs no Brasil e identificaram que os tratamentos adotados removem menos de 50% dos microcontaminantes estudados. Já Ferreira (2013) identificou que após o tratamento em ETE, o efluente possuía os padrões físico-químicos de lançamento dentro do permitido por legislação, porém com concentrações de DE com potencial para desregular o sistema endócrino dos organismos vivos.

Tendo em vista que os tratamentos convencionais de efluentes não possuem elevada eficiência para a remoção de DE (AQUINO et al., 2013; FERREIRA, 2013), torna-se necessário a avaliação do custo-benefício e implementação de tratamentos avançados para a remoção de tais compostos. As principais tecnologias incluem processos oxidativos avançados, ozonização e processos de adsorção em carvão ativado (AQUINO et al., 2013). Bila e Dezotti (2003) ainda ressaltam a necessidade de estabelecer limites de concentrações para o lançamento de efluentes tratados em corpos receptores e adaptações nos processos convencionais de ETEs para aumentar a eficiência de remoção desses compostos.

2.1.1 Fármacos

Fármacos são compostos químicos biologicamente ativos, pouco solúveis em água, lipofílicos, de uso interno ou externo, podendo ser administrados oralmente, topicamente (aplicação local) ou parenteralmente (por vias intravascular, intramuscular e subcutânea), em humanos e outros animais. Após a absorção desses compostos, eles são metabolizados e excretados na urina e fezes, sendo encontrados, portanto em efluentes domésticos (QUEIROZ, 2011; KUMMERER, 2009). Ainda, a concentração de fármacos no meio ambiente pode ser proveniente da atividade pecuária, através da excreta desses animais de pasto (LOPES et al., 2010).

Na Tabela 1 estão presentes os fármacos mais consumidos e comumente encontrados no meio ambiente.

Tabela 1 – Exemplos de fármacos comuns no meio ambiente

Antibióticos	Anti-inflamatórios	Hormônios	Reguladores lipídicos	Bloqueadores beta	Outros
Penicilina	Diclofenaco	17- β -estradiol	Bezafibrato	Metoprolol	Mianserina
Ofloxacina	Ibuprofeno	Estrona	Gemfibrozil	Propranolol	Furosemida
Clortetraciclina	Ácido acetilsalicílico	17- α -etinilestradiol	Ácido Clofibrato	Nadolol	Diazepam
Amoxicilina	Naproxeno	Acetato de dietilestilbestrol	Fenofibrato	Atenolol	Ciclofosfamida

Fonte: Adaptado de Nikolaou et al. (2007).

Nesse contexto, o monitoramento de fármacos no meio ambiente vem sendo um tema relevante de pesquisas para a identificação de substâncias específicas no solo, corpos hídricos, águas de abastecimento e ETEs (BILA e DEZOTTI, 2003; KUMMERER, 2009; BOGER et al., 2015). Ainda, a presença desses compostos no meio ambiente causa preocupação devido ao fato de que tais substâncias não aparecem isoladamente, mas sim como uma mistura complexa, podendo resultar em impactos sinérgicos e desconhecidos (PETRIE et al., 2015).

Kolpin et al. (2002) analisaram a concentração de 95 DE, dentre eles hormônios, antibióticos e anti-inflamatórios em rios dos Estados Unidos. Os autores identificaram um ou mais desses compostos em 80% das análises de 39 rios, sendo as concentrações na ordem de $\mu\text{g/L}$. No Brasil, Thomas et al. (2014) também identificaram diferentes fármacos e drogas ilícitas nas águas superficiais de tributários do Rio Negro, no Amazonas, com concentrações variando de 1 a 843 ng/L , dependendo do composto. Já Lopes et al. (2010) identificaram concentrações de 17β -estradiol e estrona em águas superficiais e de abastecimento, na mesma ordem de concentração de ng/L .

Hirsch et al. (1999) e Ternes et al. (1999) identificaram diferentes fármacos em ETEs. Hirsch et al. (1999) avaliaram a presença de diferentes antibióticos no efluente em uma ETE da Alemanha, encontrando compostos com concentrações variando de 0,32 a 6,00 $\mu\text{g/L}$. Já Ternes et al. (1999) identificaram estrogênios naturais como o 17β -estradiol e estrona, além do contraceptivo 17α -ethinylestradiol em ETEs da Alemanha, Brasil e Canadá, em concentrações na ordem de ng/L .

A preocupação da presença dessas substâncias na água decorre da imprevisibilidade da interação de fármacos quando em misturas, além dos desequilíbrios ambientais que podem ser causados em ecossistemas (JACOB, 2007). Assim, para que estudos continuem monitorando a ocorrência, transformação e impactos desses compostos no meio ambiente, há alguns desafios (NIKOLAOU et al., 2007):

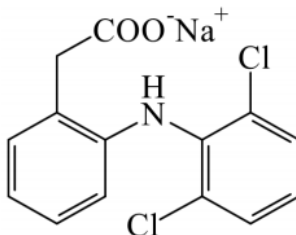
1. Desenvolvimento e otimização de métodos analíticos para os diferentes tipos de amostras. A gama de produtos farmacêuticos abrangidos por métodos analíticos deve ser ampliada, principalmente para amostras ambientais com matrizes complexas.
2. Realização de estudos de avaliação de risco ambiental para os compostos, seus metabólitos, e misturas.

2.1.2 Diclofenaco

O diclofenaco (DCF) é um anti-inflamatório utilizado principalmente como analgésico e antirreumático, sendo frequentemente detectado em matrizes aquáticas do meio ambiente. O consumo global da droga é estimado em 940 toneladas por ano, sendo encontrado na água superficial, subterrânea e efluentes (ZHANG et al., 2012). Dentre suas formas mais comumente usadas está o diclofenaco de sódio e o diclofenaco de potássio. Ambos são administrados sob a mesma dose, e absorvidos na forma ácida (diclofenaco), não apresentando diferenças

farmacodinâmicas e farmacocinéticas significantes (CFF, 2012). Na Figura 1 está presente a estrutura química do composto na forma de diclofenaco de sódio.

Figura 1– Estrutura química do diclofenaco de sódio



Fonte: Ferreira Neto (2012)

Em relação aos seus efeitos, o DCF produz efeitos gastrointestinais devido à sua ação físico-química na mucosa gástrica e possui ação anti-inflamatória no intestino delgado e colon (KRAJIŠNIK, 2013). Na

Tabela 2 são apresentadas as principais características físico-químicas do diclofenaco de sódio.

Tabela 2 – Características físico-químicas do diclofenaco de sódio

Fórmula química	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂
Nome completo	sodium;2-[2-(2,6-dichloroanilino)phenyl]acetate
Massa molecular	318,13 g/mol
Solubilidade em água	50,00 mg.L ⁻¹
Log K_{ow}	4,51
pK_a	4,15

Fonte: NCBI (2005); Chon et al. (2013); Petrie et al. (2015); Franco et al. (2018).

O DCF foi incluído na lista de substâncias prioritárias para regulamentação da Comissão Europeia em 2012, devido ao seu potencial de resistência, bioacumulação e toxicidade no meio ambiente, sendo proposta pela comissão uma concentração máxima de 0,1 ng/L (EUROPEAN COMMISSION, 2012). Nesse contexto, Petrie e colaboradores (2015) levantaram estudos acerca da toxicidade aguda de diferentes desreguladores endócrinos, sendo o DCF identificado como prejudicial aos organismos em concentrações entre 10 e 100 mg.L⁻¹.

Em relação às suas concentrações em matrizes ambientais, Scheurell et al. (2009) identificaram concentrações de DCF em águas

superficiais, canais de drenagem e em efluente doméstico bruto no Paquistão. A amostra analisada em canal de efluente bruto teve uma concentração de 2,30 µg/L de DCF. Os canais de drenagem monitorados recebiam além da água pluvial, efluentes domésticos e industriais sem tratamento e, portanto, foram encontradas concentrações de 1,00 a 8,50 µg/L de DCF nesses pontos (SCHEURELL et al., 2009). Nesse sentido, Rosal et al. (2010) também encontraram concentrações de DCF no efluente doméstico bruto e após o tratamento em uma ETE em Madrid (Espanha). A concentração média de DCF na entrada da ETE foi de 232 ng/L e na saída foi de 220 ng/L, identificando uma eficiência de remoção de apenas 5%.

Para amostras de efluente tratado, Ferrari et al., (2002) analisaram efluentes tratados da França, Grécia, Itália e Suécia, e identificaram uma concentração média de 0,47 µg/L de DCF, sendo encontrado um valor máximo de 5,45 µg/L para esse composto. Na Alemanha, Stulten et al. (2008) também encontraram concentrações variando de 1,30 a 3,30 µg/L de DCF em efluentes tratados.

Já Carmona et al. (2014) identificaram a existência de 21 fármacos na bacia hidrográfica do Rio Turia (Espanha), dentre eles o DCF. Nas águas superficiais do Rio Turia, os autores encontraram concentrações médias de 49 ng/L. Já Thomas et al. (2014) encontraram concentrações mais elevadas de DCF nas águas superficiais do Rio Negro e tributários, no Amazonas (Brasil), variando de 63 até 528 ng/L. Na Tabela 3 é apresentado um resumo das concentrações identificadas por esses autores nas diferentes matrizes de água.

Tabela 3 – Concentrações de DCF em diferentes ambientes

Matriz ambiental	Concentração média de DCF	Referência
Água Superficial	49 ng/L	Carmona et al. (2014)
	313 ng/L	Thomas et al. (2014)
Efluente bruto	232 ng/L	Rosal et al. (2010)
	2,30 µg/L	Scheurell et al. (2009)
Efluente tratado	1,30 - 3,30 µg/L	Stulten et al. (2008)
	0,47 µg/L	Ferrari et al. (2002)

Pelo fato de ser muito utilizado ao redor do mundo, o DCF pode ser encontrado em concentrações residuais em diferentes matrizes ambientais, conforme listado na Tabela 3. Entretanto, mesmo em baixas concentrações, o DCF pode apresentar elevada toxicidade, além de interagir com outros contaminantes no ambiente, formando compostos mais complexos e de impacto desconhecido (FERREIRA et al., 2002; LONAPPAN et al., 2016).

2.2 PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção pode ser definida como um processo no qual um sólido retém em sua superfície uma concentração de determinada substância existente em um fluido (RUTHVEN 1984; DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Assim, o material sólido que fornece a superfície para que ocorra a adsorção, é chamado de adsorvente, enquanto as espécies que serão adsorvidas por este material, são chamadas de adsorvatos (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; WORCH, 2012).

Nascimento et al. (2014) afirmam que a adsorção é um dos métodos mais populares para a remoção de poluentes em resíduos líquidos e gasosos, os quais oferecem resistência a métodos de tratamento biológico e físico-químico. Assim, a adsorção pode ser aplicada para remover matéria orgânica dissolvida, micropoluentes, fosfato, e outras substâncias orgânicas, podendo ser aplicada em tratamento de águas, tratamento de efluentes domésticos e industriais, além de remediação de água subterrâneas (WORCH, 2012).

Em tratamento de água, alguns adsorventes são muito utilizados, como é o caso do carvão ativado, das resinas de troca iônica, e dos óxidos de metais, como a alumina ativada (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). O carvão ativado é empregado para adsorver moléculas orgânicas que podem causar sabor, odor e toxicidade na água, além de remover a matéria orgânica residual. Por outro lado, as resinas e os óxidos de metais são mais utilizados na remoção de contaminantes inorgânicos, como magnésio, bário, radio, arsênio, cromo e urânio (LETTERMAN, 1999).

O carvão ativado tem como principais matérias-primas a madeira, turfa, coque e materiais residuais, como cascas de coco. Enquanto as resinas são materiais poliméricos porosos com elevada área superficial para adsorção de moléculas orgânicas. Já os óxidos de metais mais utilizados são os de ferro e de alumínio, sendo produzidos através da precipitação de hidróxidos seguidos por desidratação parcial em temperatura elevada (WORCH, 2012).

De acordo com Nascimento et al. (2014), a adsorção pode ser classificada em física e química dependendo da natureza das forças envolvidas. A adsorção física, também chamada de fisissorção, consiste na interação atribuída às forças Van der Waals, similares às forças de coesão molecular. Já a quimissorção envolve a troca de elétrons entre adsorvato e adsorvente, resultando em uma reação química.

Para a ocorrência de adsorção química é necessário que a superfície sólida apresente sítios ativos, os quais são responsáveis por adsorver quimicamente o adsorvato. Entretanto, nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, apenas aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo, por isso a quimissorção é definida como localizada. Por outro lado, a adsorção física ocorre em toda a superfície do adsorvente, sendo definida como não localizada (NASCIMENTO et al., 2014). Ademais, a fisissorção é significativa apenas em temperaturas relativamente baixas e não possibilita a dissociação das espécies adsorvidas. Já a quimissorção ocorre significativamente em um intervalo maior de temperatura, e pode envolver a dissociação das espécies (RUTHVEN, 1984).

2.2.1 Fatores que influenciam a adsorção

Alguns fatores influenciam o processo de adsorção, como as características do adsorvente e do adsorvato e as condições operacionais. Dentre as características do adsorvente está a área superficial, porosidade, volume específico e tamanho dos poros (WORCH, 2012). Assim, para que ocorra a adsorção, a área superficial e os poros do adsorvente devem possuir o tamanho necessário para reter a molécula de interesse (COONEY, 1999). Para o adsorvato, as principais características a serem avaliadas são o tamanho da espécie e a polaridade do adsorvato, a qual define se este possui mais afinidade com o solvente ou com o adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

Em relação às condições operacionais que afetam o processo, essas incluem a temperatura, o pH e a dosagem de adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). A temperatura determina a velocidade de adsorção, pois afeta a energia cinética e a mobilidade das espécies do adsorvato, de forma que um aumento na temperatura pode reduzir a adsorção, uma vez que as moléculas do adsorvato ficam com vibrações maiores, dificultando a fixação destas na superfície do adsorvente (COONEY, 1999). Além disso, o aumento da temperatura aumenta a solubilidade do composto em água, diminuindo as forças de atração entre as moléculas do adsorvente e

adsorvato e conseqüentemente, diminui o processo de adsorção (JODEH et al., 2016).

Por sua vez, o pH determina o grau de distribuição das espécies químicas, podendo ser um parâmetro para avaliar a tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada, através do ponto de carga zero (pHPZC) (NASCIMENTO et al., 2014).

O pHPZC é definido como o valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, e portanto, valores de pH abaixo do pHPZC resultam que uma carga superficial positiva, e por isso a adsorção de ânions é favorecida. Por outro lado, valores superiores ao pHPZC resultam que carga superficial negativa, e, portanto, a adsorção de cátions é favorecida (APPEL et al., 2003). Dessa forma, para que ocorra uma maior interação eletrostática entre adsorvato e adsorvente, é necessário que estes possuam cargas opostas, do contrário, ocorrerá repulsão eletrostática, prejudicando a adsorção (TODELO et al., 2005).

Além disso, para valores de pH da solução abaixo do valor de pK_a da solução, a adsorção também é favorecida. Isso se deve ao fato de que o composto estará na sua forma neutra e com baixa solubilidade em água, aumentando as forças moleculares entre adsorvato e adsorvente. Por outro lado, caso a solução esteja com pH acima do valor do pK_a do composto, sua solubilidade aumenta e portanto, a adsorção diminui (JODEH et al., 2016; LUNA et al., 2017).

Por fim, a dosagem de adsorvente também interfere na cinética de adsorção, pois o aumento da dosagem de adsorvente disponibiliza mais área superficial para reter moléculas de adsorvato (JODEH et al., 2016; LAROUS e MENIAI, 2016).

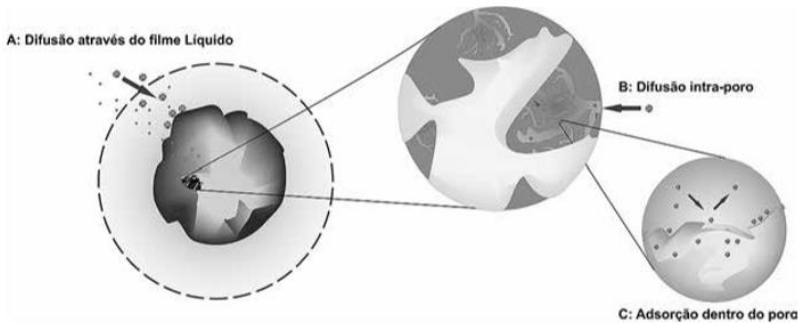
2.2.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção pode ser definida como a taxa de remoção do adsorvato da solução em relação ao tempo, através da transferência das partículas para os macroporos do material adsorvente e suas regiões mais internas (NASCIMENTO et al., 2014).

A transferência de massa da solução para as partículas do adsorvente ocorre através de processos de difusão na superfície do adsorvente e no interior dos seus poros, definindo o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção (WORCH, 2012). Assim, a cinética de adsorção pode ocorrer através de Transferência de Massa Externa (TME), transferência de massa no poro e difusão na superfície (WORCH, 2012; NASCIMENTO et al., 2014).

De acordo com Worch (2012) e Nascimento et al. (2014), na TME, as moléculas do adsorvato na fase líquida migram para a superfície externa da partícula do adsorvente, através de uma camada de fluido. Já a difusão por poro, ocorre pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros do adsorvente, enquanto a difusão na superfície é o próprio processo de adsorção em si, no qual ocorre a difusão das moléculas de adsorvato ao longo da superfície dos poros do adsorvente. Na Figura 2 são apresentados os mecanismos de transferência de massa na cinética de adsorção.

Figura 2 – Mecanismos de transferência de massa



Fonte: Nascimento et al. (2014).

A TME ocorre nos primeiros minutos de adsorção, já a difusão por poro e na superfície, também conhecidos como Transferência de Massa Interna (TMI) podem levar mais tempo para ocorrer, devido à estrutura interna do adsorvente. Assim, a TMI pode ser considerada um fator determinante para o tempo necessário para a adsorção (WORCH, 2012; AMARAL, 2016).

Para a definição de mecanismos controladores do processo de adsorção, como o controle da difusão e a transferência de massa, são utilizados os modelos cinéticos lineares, sendo os mais comuns os de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula (NASCIMENTO et al., 2014). Na Tabela 4 são apresentadas as equações dos principais modelos cinéticos e suas linearizações.

Tabela 4 – Modelos cinéticos e equações linearizadas

Modelo	Equação	Equação linearizada
Pseudo-primeira ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$
Pseudo-segunda ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
Difusão intrapartícula	$q_t = K_d x t^{0,5} + C$	-

Fonte: Worch (2012); Nascimento et al. (2012); Amaral (2016).

Em que q_e e q_t são as quantidades das espécies que foram adsorvidas no equilíbrio e no tempo t respectivamente (mg.g^{-1}); k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); k_2 é a constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$); K_d é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$); e C é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg.g^{-1}).

A equação de pseudo-primeira ordem foi definida por Lagergren em 1898, baseada na capacidade dos sólidos, e o valor de k_1 é determinado através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t (NASCIMENTO et al., 2014). Já na equação de pseudo-segunda ordem, os valores de q_e e k_2 são obtidos através do intercepto e inclinação da curva no gráfico (q/q_t) versus t (HO e MCKAY, 1999). Por fim, o modelo de difusão intrapartícula foi apresentado por Weber e Morris (1963), sendo um fator determinante na velocidade do processo de adsorção. Assim, o valor do coeficiente de difusão intrapartícula K_d é obtido pela inclinação, e o valor da constante C através da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$.

2.2.3 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção relaciona a dependência entre quantidade de adsorvente, concentração de adsorvato e temperatura. Assim, essa relação de equilíbrio é considerada a uma temperatura constante, na forma de isotermas de adsorção, representando uma relação entre a quantidade de soluto adsorvida e a concentração final de soluto no meio fluido (COONEY, 1999; WORCH, 2012).

De acordo com Nascimento et al. (2014), a adsorção ocorre enquanto as moléculas ou íons fluem do meio aquoso para a superfície do

adsorvente, até que a concentração do soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio o sistema atingiu o equilíbrio de adsorção, podendo ser determinada a capacidade de adsorção do adsorvente (q).

Para obter os valores de q e C_e , elaboram-se isotermas de adsorção, através da adição de diferentes massas de adsorvente em um determinado volume (V) de concentração inicial de soluto (C_0) conhecidas (SILVA, 2012).

Após o equilíbrio, tem-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção (q). C_e pode ser obtido através da separação do adsorvente da solução e posteriormente, a solução é analisada através de cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria ou outros meios adequados, identificando o valor de C_e (NASCIMENTO et al., 2014). Para calcular q , é feito um balanço de massa, pois a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução através da Equação 1:

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

Em que:

q : capacidade de adsorção (mg.g^{-1});

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1});

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g).

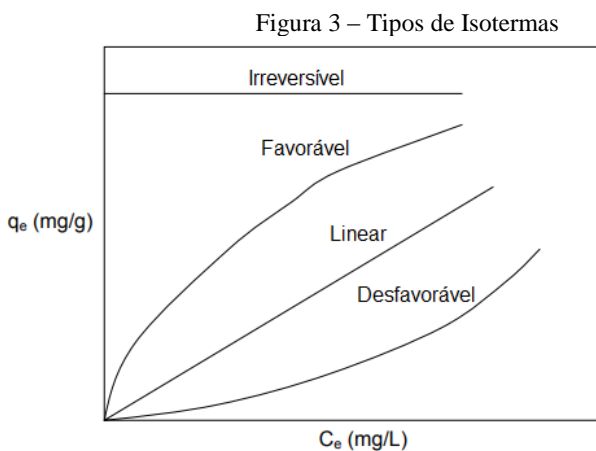
Assim, após as determinações de q e C_e , constrói-se o gráfico q versus C_e , tendo como resultado uma isoterma de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

As isotermas podem possuir diferentes comportamentos (ALVES, 2007), como:

- Isoterma linear: a massa de adsorvato retida por unidade de adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Isoterma favorável: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;

- Isoterma desfavorável: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Isoterma irreversível: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

Na Figura 3 está presente o comportamento de cada tipo de isoterma.



Fonte: Alves (2007).

2.2.4 Modelos de isotermas de adsorção

2.2.4.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir segue os pressupostos de que existe um número definido de sítios de adsorção, e tais sítios tem energia equivalente entre si. Além disso, as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras e a adsorção ocorre em monocamada. Por fim, cada sítio comporta apenas uma molécula adsorvida (RUTHVEN, 1984). Assim, a Isoterma de Langmuir é representada pela Equação 2:

$$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Em que:

q : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

É possível ainda rearranjar a Equação 2 para determinar os valores de K_L e q_{max} :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{max}}} + \frac{1}{K_L q_{\text{max}} C_e} \quad (2.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{max}}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\text{max}}} \quad (2.2)$$

$$q_e = q_{\text{max}} - \left(\frac{1}{K_L}\right) \left(\frac{q_e}{C_e}\right) \quad (2.3)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{\text{max}} - K_L q_e \quad (2.4)$$

Normalmente as duas primeiras formas são mais utilizadas, nas quais a construção do gráfico produz uma linha reta com inclinação $1/K_L q_{\text{max}}$ e interceptação $1/q_{\text{max}}$ (WORCH, 2012).

Por fim, o modelo de Langmuir utiliza um indicativo para o grau de desenvolvimento do processo de adsorção, chamado de fator de separação (R_L). O valor de R_L é obtido através da Equação 3:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Assim, se $0 < R_L < 1$, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e portanto, a adsorção é favorável. Quando $R_L > 1$, o soluto prefere a fase líquida, e a adsorção é desfavorável. Para $R_L = 1$, a isoterma é linear (NASCIMENTO et al., 2014).

2.2.4.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich pode ser aplicado em sistemas não ideais, heterogêneos e representa adsorção em multicamadas (NASCIMENTO et al., 2014). Este modelo não descreve bem o processo de adsorção em baixas concentrações ou próximas da saturação, entretanto para

concentrações medianas, a Isoterma de Freundlich representa bem o processo, sendo muito utilizada para descrever a adsorção em soluções aquosas, em especial com carvão ativado (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; MULLER et al., 2009; WORCH, 2012). Assim, a Isoterma de Freundlich é representada pela Equação 4:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

Em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1})

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg.L^{-1})

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície (g.L^{-1})

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg.g^{-1})

A constante K_F caracteriza a força da adsorção, quanto maior o valor de K_F , maior a capacidade de adsorção do adsorvente. Já o expoente $1/n$ é relacionado à energia de heterogeneidade da superfície do adsorvente e determina a curvatura da isoterma, quanto maior o valor de $1/n$, mais côncava é a curva (WORCH, 2012).

A adsorção tende a ser favorável quanto menor for o valor de $1/n$, ou seja, a interação entre o adsorvato e adsorvente é mais forte. Em casos de $1/n$ mais elevados, o adsorvato tem mais afinidade pelo solvente e por isso a adsorção é desfavorável. Por outro lado, quando $1/n = 1$, a adsorção é linear, e, portanto, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

A Isoterma de Freundlich pode ser linearizada pela Equação 4.1:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.1)$$

Assim, a partir de uma regressão linear, o gráfico $\log q_e$ versus $\log C_e$ fornece uma inclinação de $1/n$ e ponto de intercepto de $\log K_F$ (NASCIMENTO et al., 2014).

Ainda sobre o modelo de Freundlich ressalta-se que este não impõe uma exigência de que a cobertura deve se aproximar de um valor constante, correspondente à formação de uma monocamada completa, a medida que C_e aumenta. Além disso, a equação mostra que q_e pode continuar aumentando, à medida que C_e aumenta, entretanto no processo de adsorção isso é fisicamente impossível. Logo, dados experimentais que

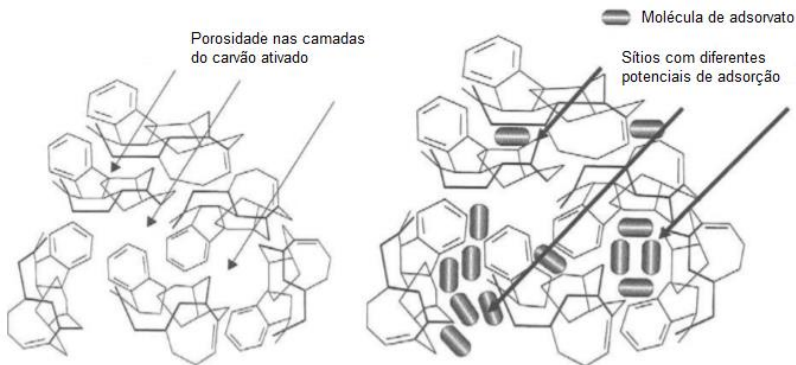
possuem elevados valores de C_e , não são bem ajustados para a equação de Freundlich (COONEY, 1999).

2.3 CARVÃO ATIVADO (CA)

Ruthven (1984) define carvão ativado (CA) como um material produzido através da queima deste próprio material e ativado com dióxido de carbono ou vapor, assim a remoção do material residual resulta em poros. Nesse sentido, Fitzer et. al. (1995) descreve CA como sendo um material poroso, que foi submetido a reação com gases, ou químicos, antes, durante ou depois da carbonização, com o intuito de aumentar as suas propriedades adsorptivas.

Dessa forma, o CA consiste em cristais de grafite agrupados de forma aleatória, sendo a porosidade os espaços entre esses cristais (MARSH e REINOSO, 2006). Tais poros não possuem uma densidade de elétrons, e pela proximidade dos átomos de carbono entre si, o material possui intensas forças de Van der Waals, as quais são responsáveis pelo processo de adsorção (MARSH e REINOSO, 2006). Na Figura 4 é apresentada a estrutura do carvão ativado, com a disposição dos poros de forma aleatória e o potencial de adsorção:

Figura 4 - Disposição das moléculas de CA e poros de adsorção



Fonte: Marsh e Reinoso (2006).

2.3.1 Carvão Ativado em Pó (CAP)

O Carvão Ativado em Pó (CAP) é definido como carvão ativado cujo tamanho das partículas varia entre 10 μm e 74 μm (SNOEYINK;

SUMMERS, 1999). De acordo com a NBR 11834 (EB – 2133), que trata das especificações do carvão ativado pulverizado, para ser considerado CAP, no mínimo 90% da massa do material deve passar pela peneira nº 325 (0,044mm) (ABNT, 1991). A distribuição do tamanho das partículas é importante, pois quanto menor a partícula, maior será a capacidade de adsorção (VERAS, 2006). Em relação à densidade, a NBR 11834 recomenda atender o intervalo de 0,20 a 0,75 g.cm⁻³ (ABNT 1991).

De acordo com Snoeyink e Summers (1999), as vantagens da utilização do CAP incluem o baixo investimento e a possibilidade de variar a dosagem de acordo com a qualidade da água, quando comparado ao Carvão Ativado Granular (CAG). Já as desvantagens incluem o maior custo de operação (se grandes dosagens forem requeridas por um longo período de tempo), a impossibilidade de regeneração do produto e a dificuldade de remover, completamente, as partículas de CAP da água (SNOEYINK; SUMMERS, 1999).

Como descrito anteriormente, o CAP é utilizado no tratamento de águas para abastecimento e de efluentes (LETTREMAN, 1999; TOMBOSI et al., 2010; WORCH, 2012). No tratamento de águas para abastecimento, o CAP pode ser adicionado nas etapas de captação de água bruta, em tanques de contato da entrada da ETA, na unidade de mistura rápida, ou ainda na etapa de filtração (BRANDÃO e SILVA, 2006). Nesse contexto, há transferência de fase do contaminante, o qual ficará adsorvido no CAP e posteriormente, sendo transferidos para o lodo (PERES, 2011). Já no tratamento de efluentes, o CAP pode ser empregado como tratamento terciário, visando o reuso de efluentes industriais, ou ainda melhorar a sua qualidade antes de encaminhar para o corpo receptor (MASRH e REINOSO, 2006).

Devido ao seu baixo custo e elevada área superficial, o CAP é capaz de ser aplicado na remoção de microcontaminantes incluindo compostos orgânicos, inorgânicos, aromáticos, clorados, matéria orgânica natural, sais, metais e outros (MARSH e REINOSO, 2006; WORCH, 2012). Estudos recentes vêm identificando a eficiência do CAP na remoção de microcontaminantes em água, como cianotoxinas (MULLER et al., 2009; HO 2011) e herbicidas (COELHO et al., 2011; MARSOLLA, 2015).

Ho et al. (2011) avaliaram a eficiência de remoção das toxinas microcistina e cilindrospermopsina de dois corpos hídricos, em dois tipos de CAP. Os autores identificaram que a capacidade de adsorção não aumentou bruscamente em tempos de contato acima de 30 minutos, concluindo que a cinética ocorre rapidamente nos primeiros minutos. Além disso, os dois CAPs apresentaram boa capacidade de adsorção para

as duas cianotoxinas. Entretanto, um dos CAPs utilizados apresentou uma eficiência um pouco maior, e de acordo com os autores, uma das justificativas é que o diâmetro das partículas era menor, e consequentemente, esse adsorvente possui maior área superficial. Muller et al. (2009) também avaliaram diferentes tipos de CAP para a adsorção de microcistina, e identificaram que a capacidade adsortiva é um parâmetro fundamental na escolha do CAP adequado para aplicar em águas de abastecimento (MULLER et al., 2009).

Para a remoção de herbicidas, Coelho et al. (2013) compararam o processo de adsorção em CAP de atrazina presente em água destilada, deionizada, filtrada e em água bruta de uma Estação de Tratamento de Água (ETA). O estudo mostrou que a capacidade de adsorção para atrazina diminuiu em água filtrada e em água bruta, resultado do fenômeno de competição entre o herbicida e outros compostos presentes nas águas naturais (COELHO et al., 2013).

Nesse contexto, Marsolla (2015) avaliou três tipos de CAP para adsorção do herbicida 2,4- diclorofenoxiacético (2,4-D) em água ultrapura e água bruta. A autora identificou que a isoterma de adsorção era do tipo favorável para a solução com água ultrapura e com comportamento pouco favorável e não favorável em água bruta, concluindo que a competição do herbicida com outros compostos na solução foi responsável por reduzir a capacidade adsortiva dos três carvões analisados (MARSOLLA, 2015).

Tambosi et al. (2010) destacam que o uso do carvão ativado é frequentemente empregado em tratamentos de efluentes industriais e de água de abastecimento, entretanto os autores ressaltam que os estudos sobre remoção de fármacos utilizando carvão ativado são raros, quando comparados com estudos sobre remoção de metais e compostos fenólicos.

Assim, Karelid et al. (2017) identificaram 23 fármacos em três diferentes Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) na Suécia, e compararam a eficiência de remoção desses compostos utilizando CAP e CAG. Como resultado, os autores identificaram que para a mesma quantidade de CAP e CAG, o CAP teve uma maior eficiência de remoção dos compostos, concluindo que a dosagem de CAP para uma boa remoção dos compostos é menor, quando comparada à quantidade necessária de CAG (KARELID et al., 2017).

2.3.2 Carvão Ativado em Pó Superfino (CAP-S)

Apesar da alta capacidade de adsorção do CAP, seu potencial ainda não é utilizado como um todo, tendo em vista que o tempo de contato

entre o CAP e a água em Estações de Tratamento de águas (ETAs) é insuficiente para uma remoção eficiente dos compostos (ANDO et al., 2010; AMARAL, 2016). Assim, estudos vêm sendo realizados para otimizar a cinética de adsorção do CAP, identificando que o tamanho da partícula de CAP influencia na velocidade de adsorção (MATSUI et al., 2004; 2009).

Nesse contexto, o CAP-S é produzido através da moagem das partículas com tamanho entre 10 a 150 μm de CAP. O resultado é um material adsorvente com partículas menores que um micrômetro, maior área superficial e, portanto, com uma cinética de adsorção mais rápida que o CAP (MATSUI et al., 2004; ANDO et al., 2010).

Os primeiros estudos utilizando CAP-S foram apresentados por Matsui et al. (2004) através de uma comparação da eficiência de adsorção de Matéria Orgânica Natural (MON) utilizando CAP (33 μm) e CAP-S (0,8 – 3,8 μm), concluindo que o CAP-S apresentou uma cinética de adsorção mais rápida para a remoção de Matéria Orgânica Natural (MON) do que o CAP. Nesse contexto, Matsui et al. (2009) também compararam a cinética de adsorção de geosmina, um composto natural que causa sabor e odor e prejudica a qualidade da água potável. Os autores identificaram que a redução do tamanho da partícula de CAP para CAP-S também melhorou a adsorção do composto (MATSUI et al., 2009).

Uma das justificativas da relação entre a melhora da taxa de adsorção com a redução do tamanho da partícula do CAP é a menor distância de transporte para a difusão intrapartícula e maior área superficial específica por massa de adsorvente (SONTHEIMER et al., 1988). Esse aumento na capacidade de adsorção pode ser explicado pelo mecanismo de adsorção de conchas (*Shell adsorption mechanism – SAM*), definido por Matsui et al. (2010). Assim, devido a maior área superficial, as partículas de adsorvato são adsorvidas preferencialmente na face mais externa da partícula de CAP-S, não penetrando completamente na partícula adsorvente (ANDO et al., 2010; MATSUI et al., 2010).

Matsui et al. (2015) também relacionaram as influências das características hidrofóbicas do adsorvente e do adsorvato, e a redução do tamanho da partícula do CAP na cinética de adsorção. Para otimizar a adsorção de compostos hidrofóbicos, como a geosmina por exemplo, é recomendado que CAP menos hidrofílicos tenham partículas menores. Por outro lado, a adsorção com CAP mais hidrofílicos ou de adsorvatos hidrofílicos não tende a mudar com a redução do tamanho das partículas de CAP (MATSUI et al., 2015).

Apesar da melhora na adsorção da matéria orgânica através da utilização de CAP-S (MATSUI et al., 2004; ANDO et al., 2010), uma potencial desvantagem do seu uso pode ser a competição de adsorvatos pelos sítios do adsorvente. Dessa forma, Matsui et al. (2010) compararam a capacidade de adsorção para geosmina e 2-methylisobornol (MIB) na presença de MON em CAP e CAP-S. Os autores identificaram que a capacidade de adsorção em CAP-S e CAP foi equivalente para geosmina e MIB, porém o CAP-S adsorveu mais MON, indicando que a competição entre adsorvatos é menor neste material.

Assim, Matsui et al. (2012) identificaram ainda que a competição pelos sítios de adsorção entre MIB e MON não aumentou com a redução no tamanho da partícula do CAP-S, sendo semelhante à competição identificada com CAP. Apesar dessa semelhança na competição por sítios de adsorção entre CAP e CAP-S, a MON é melhor adsorvida em CAP-S, tornando a competição menos severa (MATSUI et al., 2010; 2012).

Já Bonvin et al. (2016) avaliaram e compararam a remoção de dez micropoluentes em efluente através de adsorção com CAP-S e CAP, dentre eles o diclofenaco de sódio. Como esperado, o CAP-S apresentou uma cinética de adsorção mais rápida do que o CAP para todos os compostos estudados. Além disso, para uma remoção de 80% das concentrações iniciais dos compostos, foi necessária uma dosagem menor de CAP-S em relação ao CAP. Para o DCF, por exemplo, a dosagem necessária de CAP-S foi de $4,9 \text{ mg.L}^{-1}$ contra $6,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de CAP, atingindo o equilíbrio em 10 minutos com o CAP-S, contra 12 horas com o CAP (BONVIN et al., 2016).

Assim, dentre as principais vantagens na utilização do CAP-S, estão a possibilidade de reduzir o tempo e o tamanho do tanque de contato na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), além de utilizar uma dosagem menor de adsorvente para a remoção de micropoluentes (BONVIN et al., 2016).

2.3.3 Adsorção de diclofenaco de sódio em CA

Estudos recentes avaliaram o processo de adsorção de DCF com CA, identificando quais os principais parâmetros que afetam a eficiência de adsorção. Jodeh et al (2016) avaliaram os efeitos do tempo de contato, dosagem de CA, pH, e temperatura durante o processo de adsorção. Para o tempo de contato, a capacidade de adsorção aumentou rapidamente nos primeiros 15 minutos, atingindo o equilíbrio em 120 minutos, resultado similar ao encontrado por Larous e Meniai (2016), que identificaram que a cinética de adsorção ocorre rapidamente nos primeiros 20 minutos.

Luna et al. (2017) também identificaram que a cinética de adsorção é mais rápida nos primeiros minutos. De acordo com os autores, a eficiência de remoção do DCF foi em torno de 89% entre 5 e 15 minutos, reduzindo a velocidade de adsorção após os 15 minutos iniciais.

Para a variação da dosagem de CA, estudos identificaram que quanto maior a dosagem do adsorvente, maior a capacidade de adsorção para o DCF. Essa relação é devido à maior disponibilidade de área superficial do adsorvente, permitindo que mais moléculas de diclofenaco de sódio sejam adsorvidas (JODEH et al, 2016; LAROUS e MENIAI, 2016; LUNA et al., 2017).

Em relação ao pH da solução, os estudos identificaram que a variação do pH tem efeito inverso no processo de adsorção, quanto maior o pH menor a eficiência de remoção do DCF (JODEH et al., 2016; LAROUS e MENIAI, 2016; BHADRA et al., 2016). Isso se deve pelo fato de que valores de pH abaixo do pKa do DCF, indicam que o composto está na sua forma neutra e com baixa solubilidade em água. Por outro lado, valores de pH acima de 4 ($\text{pH} > \text{pKa}$), indicam que a solubilidade do DCF em água aumenta, e, portanto, a adsorção diminui (LAROUS e MENIAI, 2016). Ainda, para valores de pH acima do valor de $\text{pH}_{\text{zpc}} = 6,53$, Larous e Meniai (2016) identificaram que a superfície do CA se torna negativamente carregada e as moléculas do DCF se dissociam em sua forma aniônica, gerando uma repulsa entre adsorvente e adsorvato.

Lember et al. (2017) também avaliaram o processo de adsorção de DCF com CA. Os autores utilizaram soluções com pH em torno de 7,6, e identificaram que dentre os compostos estudados, o DCF não teve a maior eficiência de remoção, e de acordo com os autores, uma das justificativas pode ser o pH neutro da solução, estando de acordo com os estudos mencionados acima.

A temperatura também pode afetar o processo de adsorção, pois seu aumento favorece a solubilidade do DCF em água, diminuindo as forças de atração entre as moléculas do adsorvente e adsorvato e consequentemente, a adsorção diminui (JODEH et al., 2016). Na Tabela 5 é apresentada uma compilação dos estudos mais recentes sobre a adsorção de DCF em carvão ativado, e os principais parâmetros interferentes no processo.

Tabela 5 – Principais estudos de remoção de DFC com carvão ativado

Referência	Dosagem de CA	Concentração de DCF	pH	Temperatura	Tempo de equilíbrio	Eficiência máxima de remoção
Antunes et al. (2012)	2,5 – 10 mg	5 - 30 mg.L ⁻¹	5	22 °C	80 – 1400 min	22,80%
Jodeh et al. (2016)	0,1 - 0,7 g	20 – 70 mg.L ⁻¹	2 – 12	15 – 45 °C	120 min	83,58%
Larous e Meniai (2016)	2 – 7 g	5 – 60 mg.L ⁻¹	2 - 10	23 °C	180 min	Não informado
Lember et al. (2017)	0,05 g	Não informado	7,6	21,5 °C	120 min	82%
Luna et al. (2017)	0,25 – 1,25 g	10 – 30 mg.L ⁻¹	3 – 11	25 °C	75 min	91,03%

3 METODOLOGIA

A presente pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Reúso das ÁGUAS (LaRA), localizado no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Foi empregado o processo de adsorção em CAP-S e CAP para a remoção de DCF, sendo investigado o tempo mínimo necessário para obtenção do equilíbrio dos sistemas, a cinética de adsorção e as isotermas para cada adsorvente.

3.1 DICLOFENACO DE SÓDIO

O Diclofenaco de Sódio foi obtido em farmácia de manipulação, e de acordo com seu certificado de análise, seu aspecto é um pó cristalino pouco amarelado e pouco higroscópico, além de não terem sido detectadas impurezas no material. O material foi caracterizado como ligeiramente solúvel em água e a perda por dessecação sendo de 0,26%.

3.2 ADSORVENTES

O CAP-S foi cedido *pele Membrane Science and Technology Laboratory do Department of Environmental Engeneering and Earth Science da Clemson University*. O CAP-S é proveniente da moagem do CAP comercial Aquacarb 1230C (Siemens) produzido a partir da casca de coco e seu processo de moagem é descrito nos trabalhos de Amaral (2016) e Partlan et al. (2016). A casca de coco foi selecionada por ser um material comumente utilizado na obtenção de carvão ativado e para ensaios de adsorção (ANDO et al., 2010; SILVA, 2012; AMARAL, 2016; PARTLAN et al., 2016). Na Tabela 6 é apresentada a caracterização do CAP-S.

Tabela 6 - Caracterização do CAP-S

Tamanho da partícula (μm)	pH_{pzc}	Área superficial específica (m^2/g)	Área superficial específica externa (m^2/g)
0,60	10,30	1047,00	5,18
Teor de carbono (%)	Teor de nitrogênio (%)	Teor de Oxigênio (%)	Teor de cinzas (%)
90,90	0,05	4,10	-

O CAP comercial utilizado neste estudo para fins de comparação foi disponibilizado pelo Laboratório de Meio Ambiente (LIMA) da Universidade Federal de Santa Catarina, e produzido pela Casa da Química Indústria e Companhia (CAQ).

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram desenvolvidos em duplicata no equipamento *Banho Dubnoff* (Modelo NT232), seguindo a metodologia de estudos anteriores (AMARAL, 2016; LUNA et al., 2017).

3.3.1 Solução padrão de diclofenaco de sódio

A solução padrão de diclofenaco de sódio utilizada nos ensaios foi produzida com 50 mg de DCF e um litro água ultrapura. O pH da solução era de 7,7 e optou-se por não ajustá-lo, com a intenção de avaliar a adsorção do DCF em pH natural da solução.

3.3.2 Cinética de adsorção e tempo de equilíbrio

Para o experimento de cinética, 0,02 g de CAP-S foram introduzidas em frascos de vidro com capacidade de 250 mL, juntamente com 100 mL da solução de DCF. Os frascos foram fechados com papel alumínio, de forma a evitar a perda do adsorvato, e colocados sob a agitação de 200 rpm em 25°C de temperatura, durante 90 minutos. As amostras foram retiradas em tempos especificados (10, 20, 30, 40, 50, 60 e 90 minutos) para análise da concentração residual de DCF na solução.

Visando comparar a cinética de adsorção entre o CAP-S e o CAP, o mesmo procedimento foi aplicado para o CAP, utilizando idênticas condições.

As amostras com CAP-S foram filtradas em membrana de nitrato de celulose (Unifil), com tamanho médio de poros de 0,22 μm com auxílio de uma bomba à vácuo. Já as amostras com CAP foram filtradas em membranas de acetato de celulose (Unifil), com tamanho médio de poros de 0,45 μm . O filtrado foi submetido à análise para determinação da concentração final de DCF. A remoção foi calculada para cada tempo por meio da Equação 1.

Para identificar o modelo cinético que melhor representou a adsorção de DCF em CAP-S e CAP foram utilizadas as equações linearizadas de pseudo-primeira ordem (Equação 6), pseudo-segunda

ordem (Equação 7) e de difusão intrapartícula (Equação 8). Assim, a validação do melhor modelo foi determinada pelo coeficiente de correlação (R^2).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (6)$$

Em que: k_1 = constante de adsorção de primeira ordem (min^{-1})

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1})

q_t = quantidade adsorvida (mg.g^{-1}) no tempo t (min)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

Em que: k_2 = constante de adsorção de segunda ordem ($\text{g min}^{-1} \text{min}^{-1}$)

q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1})

q_t = quantidade adsorvida (mg.g^{-1}) no tempo t (min)

$$q_t = K_d x t^{0,5} + C \quad (8)$$

Em que: k_d = constante de adsorção de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)

C = constante de resistência de difusão (mg.g^{-1})

q_t = quantidade adsorvida (mg.g^{-1}) no tempo t (min)

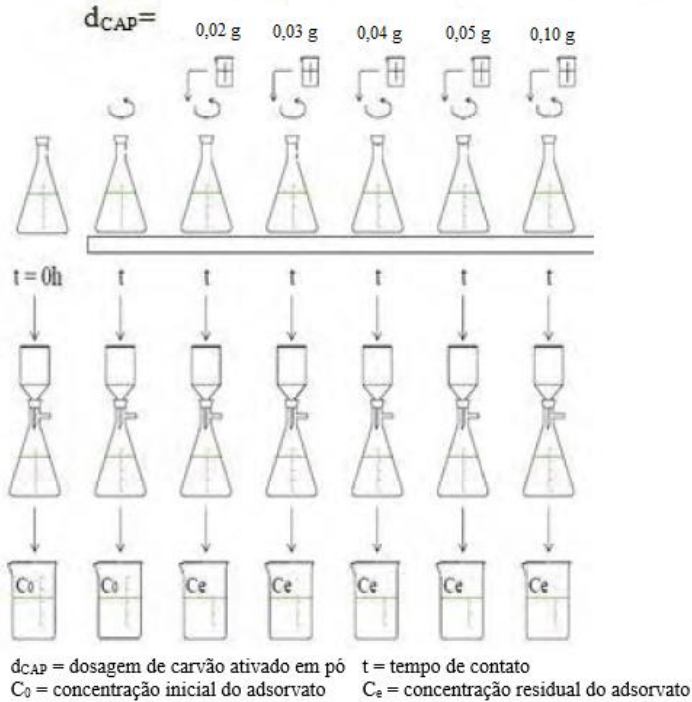
3.3.3 Construção das isotermas de adsorção

De acordo com a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), o ensaio para a determinação da capacidade adsorviva do carvão ativado consiste na adição de diferentes massas de CA em um recipiente com uma concentração constante do adsorvato (ASTM, 2008). Assim, de acordo com norma D3860-98, para concentrações de adsorvato entre 10 e 100 mg.L^{-1} , são sugeridas as quantidades de 0,01, 0,02, 0,04, 0,10, 0,20, 0,40, 1,00, 2,00 e 4,00 g de CA (ASTM, 2008).

Desse modo, foram escolhidas as massas de 0,02, 0,03, 0,04, 0,05 e 0,10 g de CAP-S e CAP. Os ensaios foram realizados com soluções aquosas de 50 mg.L^{-1} de DCF, pH das amostras de 7,7, conforme descrito no item 3.3.1, em temperatura constante de 25 °C, sob agitação de 200 rpm, durante o tempo pré-determinado no ensaio da cinética de adsorção, sendo o tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio. Na Figura

5 apresenta um esquema de como foram realizados os ensaios de capacidade de adsorção.

Figura 5 – Esquema do procedimento utilizado nos experimentos para obtenção das isotermas



Fonte: Adaptado de Silva (2012).

Conforme ilustrado na Figura 5, uma das amostras não se adicionou o CA, sendo esta imediatamente submetida à filtração, e a outra foi mantida sob agitação durante todo o tempo de contato antes de ser filtrada. Com a leitura das concentrações finais de cada amostra, foi possível avaliar a massa de DCF adsorvida por massa de CA, através da Equação 1, descrita no item 2.2.3.

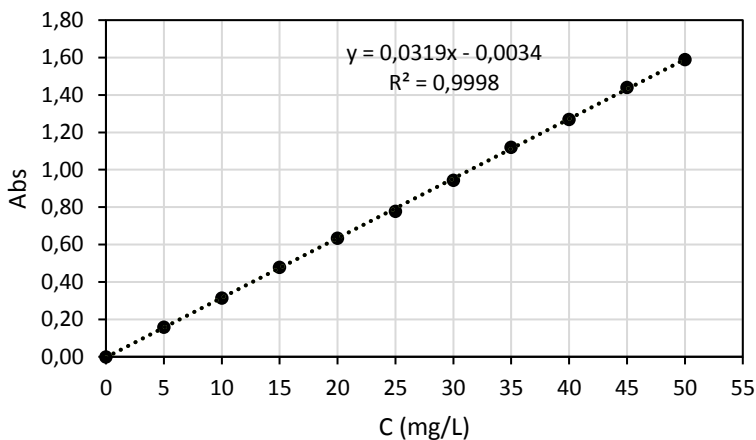
Os dados de equilíbrio de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich por meio das Equações 2.2 e 4.1 para identificar qual modelo de isoterma melhor representa o processo de adsorção de diclofenaco de sódio em CAP-S e em CAP.

3.3.4 Métodos analíticos

As concentrações finais de DCF nas amostras foram analisadas por espectroscopia UV-Vis (Global Trade Technology, GTA-96, Faixa 190-1000nm), em um espectrofotômetro Hach modelo DR5000. O espectro de absorção no ultravioleta do DCF está na faixa de 200 a 350 nm de comprimento de onda, exibindo máximos em 276 nm.

Portanto, foi elaborada uma curva analítica de calibração do equipamento, utilizando soluções padrões de DCF com concentrações de 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45; e 50 mg.L⁻¹. O fator de correlação R obtido foi de 0,9998, conforme indicado no Gráfico 1.

Gráfico 1 – Calibração da curva para leitura do DCF



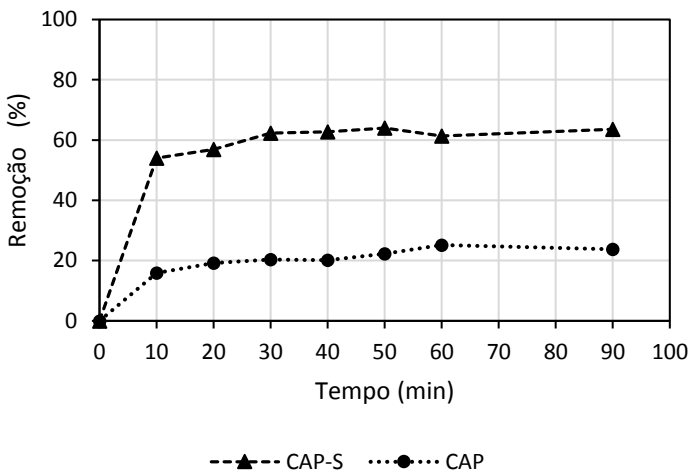
4 RESULTADOS

4.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

4.1.1 Eficiência de remoção do Diclofenaco de Sódio em CAP e em CAP-S

No Gráfico 2 é apresentada a variação de remoção do DCF em CAP-S e em CAP em função do tempo de contato.

Gráfico 2 – Remoção de DCF em CAP-S e em CAP



Fonte: Elaboração da autora.

Observa-se que a adsorção ocorre rapidamente nos primeiros 10 minutos de experimento, tanto para o CAP-S quanto para o CAP. Este comportamento é devido a disponibilidade de sítios vazios para a adsorção no início do experimento, tornando a velocidade do processo mais rápida nesses 10 minutos.

Apesar dos adsorventes apresentarem comportamentos semelhantes no início dos experimentos, o CAP-S adsorveu uma maior quantidade de DCF da solução. Nos primeiros 10 minutos, a eficiência de remoção do CAP-S foi em torno de 54%, já o CAP apresentou uma eficiência de remoção em torno de 16%.

Para a massa de 0,02 g de CAP-S, atingiu-se a eficiência máxima em torno de 62%, sendo que o sistema atingiu o equilíbrio de adsorção em 30 minutos de tempo de contato. Já o CAP apresentou eficiência máxima de remoção de aproximadamente 25% após 60 minutos de tempo

de contato, tempo em que atingiu o equilíbrio. Ainda, quando comparado com o mesmo tempo de contato de 30 minutos, a eficiência de remoção foi em torno de 20% para o CAP, uma diferença de 44% em relação ao CAP-S.

Uma maior eficiência de adsorção em um menor tempo de contato já era esperada com o CAP-S, devido ao fato deste material possuir partículas menores, e, portanto, maior disponibilidade de sítios para adsorção (MATSUI et al., 2004; 2009). Nesse contexto, uma maior velocidade para a cinética de adsorção em CAP-S também era esperada pelo mesmo motivo.

Os resultados não atingiram valores acima de 80%, como àqueles encontrados por Lember et al. (2017) e Luna et al. (2017), entretanto, uma das justificativas é a influência do pH e da temperatura no processo de adsorção do DCF. O pH da solução aquosa de diclofenaco utilizada neste estudo foi de 7,7. Bhadra et al. (2016) e Lember et al. (2017) já tinham identificado que o aumento do pH influencia na redução da capacidade de adsorção do DCF. Ainda, processos de adsorção de DCF em soluções com pH acima do valor de pKa de 4,15 do DCF, tendem a ser menos eficientes, devido ao aumento da solubilidade do composto (LAROUS e MENIAI, 2016).

Por fim, a quantidade de carvão utilizada foi de 0,02 g tanto para o CAP-S quanto para o CAP comercial. Considerando que a concentração da solução de DCF utilizada foi de 50 mg.L⁻¹, a quantidade de carvão utilizada pode ser considerada insuficiente para adsorver uma concentração elevada do composto, não possuindo sítios de adsorção suficientes para atingir uma remoção acima de 80%, como apresentado em estudos anteriores (LAROUS e MENIAI, 2016; LUNA et al., 2017).

4.1.2 Ajuste dos dados aos modelos cinéticos para o CAP-S

Os dados experimentais foram ajustados para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Na Tabela 7 são apresentados os parâmetros obtidos para cada modelo, a partir da linearização de suas equações.

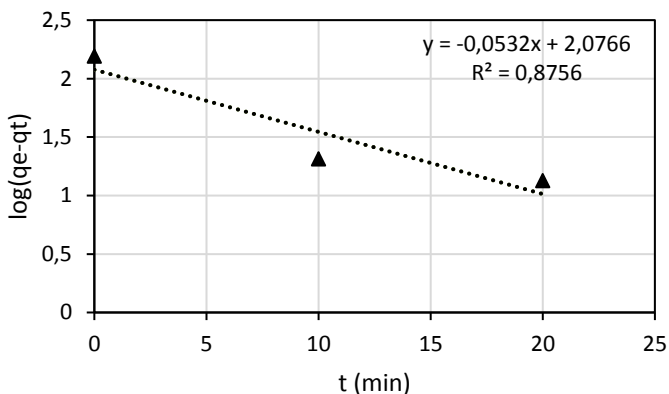
Tabela 7 – Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos testados para o CAP-S

Modelo	Parâmetros	DCF em CAP-S
	qe (mg/g) experimental	155,73
Pseudo-primeira ordem	qe (mg.g ⁻¹)	119,29
	k ₁ (min ⁻¹)	0,1225
	R ²	0,8756
Pseudo-segunda ordem	qe (mg.g ⁻¹)	161,29
	k ₂ (g.min ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0052
	R ²	0,9988
Difusão intrapartícula	Kd (mg.g ⁻¹ .min ^{1/2})	3,6602
	C	128,89
	R ²	0,6762

Fonte: Elaboração da autora.

De acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 7, o valor de qe experimental de 155,73 mg.g⁻¹ não condiz com o resultado calculado por este modelo, que ficou em torno de 119,29 mg.g⁻¹, assim como o coeficiente de correlação R² de 0,8756 não foi o melhor resultado dentre os três modelos testados. É apresentado no Gráfico 3 a cinética de adsorção seguindo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Gráfico 3 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o CAP-S



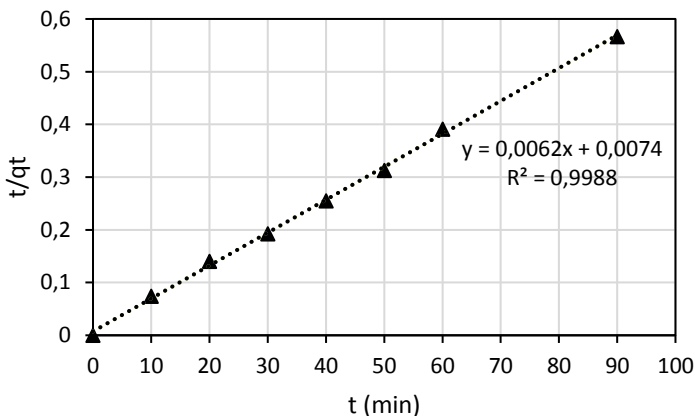
Fonte: Elaboração da autora.

De acordo com o Gráfico 3, a cinética de adsorção do DCF em CAP-S não segue o modelo de pseudo-primeira ordem. Outros estudos

também identificaram que este modelo não se ajusta a cinética de adsorção de DCF, subestimando os valores de q_e experimental (LUNA et al., 2017; LAROUS e MENIAI, 2016).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o CAP-S é apresentado no Gráfico 4.

Gráfico 4 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o CAP-S

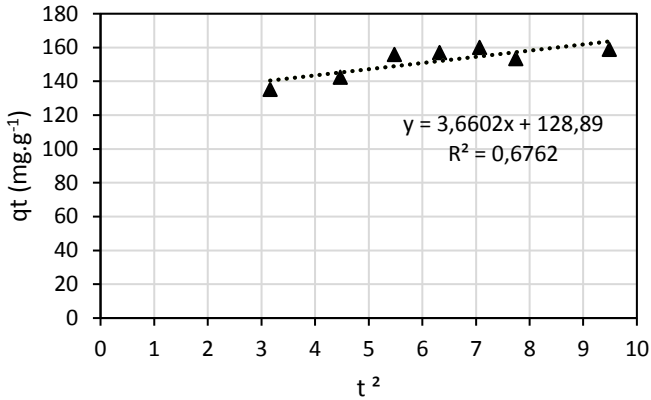


Fonte: Elaboração da autora.

O coeficiente angular da reta representa a massa adsorvida por grama de carvão quando o sistema atingiu o equilíbrio (q_e), sendo neste caso em torno de 161,29. Por outro lado, através do coeficiente linear, é possível calcular a constante de pseudo-segunda ordem, sendo de acordo com a Tabela 8, de 0,0052. O valor de R^2 para este modelo, foi o maior, dentre os modelos testados, sendo de 0,9988, mostrando que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem representa bem a cinética de adsorção de DCF em CAP-S, estando de acordo com estudos anteriores (LUNA et al., 2017; LAROUS e MENIAI, 2016). Ainda, este modelo considera que a taxa de adsorção depende das interações físico-químicas entre adsorvente e adsorvato, e indica uma quimissorção do DCF (ANTUNES et al., 2012).

Apesar de representar bem a cinética de adsorção do DCF em CAP-S, o modelo de pseudo-segunda ordem não identifica os mecanismos de difusão. Assim, o modelo de difusão intrapartícula foi aplicado aos dados experimentais, como observado no Gráfico 5.

Gráfico 5 – Modelo cinético de difusão intrapartícula para o CAP-S



Fonte: Elaboração da autora.

A curva linear deste modelo não passou pela origem, mostrando que o mecanismo de difusão intrapartícula não é determinante para a velocidade de adsorção. Além disso, o valor do coeficiente R^2 corroborou com este resultado, pois apresentou o menor valor dentre os modelos testados, sendo de 0,6762. Por fim, o modelo apresentou uma constante de difusão K_d de 3,66 e uma constante de resistência de difusão de 128,89.

4.1.3 Ajuste dos dados aos modelos cinéticos para o CAP

A Tabela 8 apresenta os parâmetros obtidos para cada modelo, a partir da linearização de suas equações.

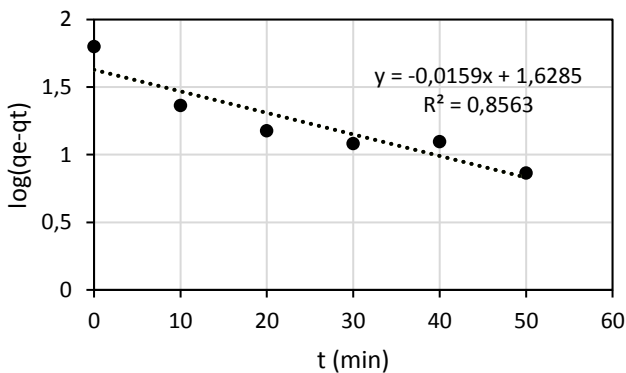
Tabela 8 – Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos testados para o CAP

Modelo	Parâmetros	DCF em CAP
	qe (mg/g) experimental	62,95
Pseudo-primeira ordem	qe (mg.g ⁻¹)	42,51
	k ₁ (min ⁻¹)	0,0366
	R ²	0,8563
Pseudo-segunda ordem	qe (mg.g ⁻¹)	61,35
	k ₂ (g.min ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0039
	R ²	0,9963
Difusão intrapartícula	Kd (mg.g ⁻¹ .min ^{1/2})	2,0194
	C	38,93
	R ²	0,6895

Fonte: Elaboração da autora.

Assim, como a cinética de adsorção em CAP-S, o modelo de pseudo-primeira ordem não representou bem a cinética de adsorção de DCF em CAP comercial, conforme mostra a Tabela 7 e o Gráfico 6.

Gráfico 6 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o CAP

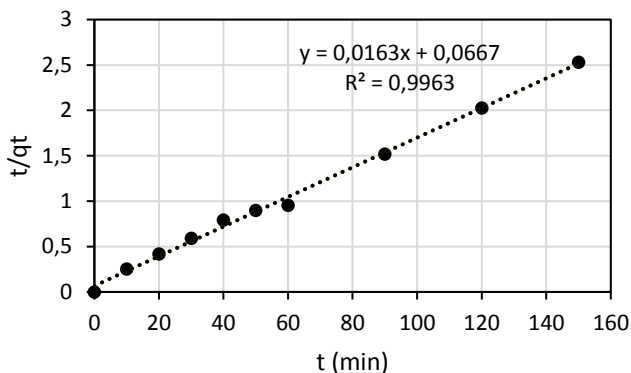


Fonte: Elaboração da autora.

Assim como o CAP-S, o coeficiente R^2 para o CAP não foi o maior entre os três modelos estudados, ficando em torno de 0,8563. Em relação à capacidade adsorptiva, o valor de q_e calculado pelo modelo foi de 42,51 mg.g^{-1} , sendo este também subestimado em relação ao q_e experimental de 62,95 mg.g^{-1} .

Já o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou o processo de adsorção de DCF em CAP comercial, conforme apresentado no Gráfico 7.

Gráfico 7 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o CAP

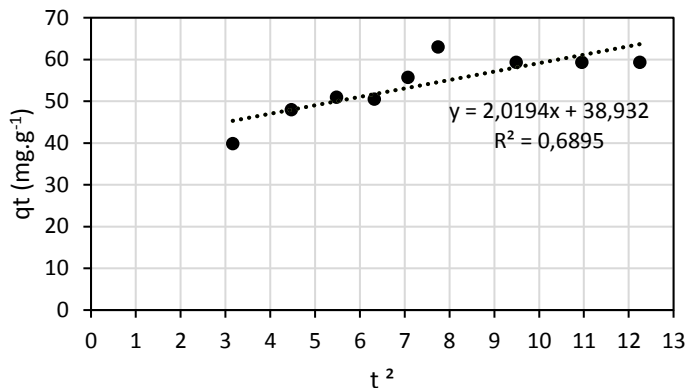


Fonte: Elaboração da autora.

Os dados experimentais se ajustaram bem a este modelo, resultando em um coeficiente R^2 de 0,9963. Outro parâmetro que identifica o ajuste do processo a este modelo, é o valor de q_e calculado em torno de 61,35 mg.g^{-1} , sendo este valor próximo ao resultado obtido experimentalmente de 62,95 mg.g^{-1} .

Por fim, no Gráfico 8 é apresentado o ajuste do modelo de difusão intrapartícula para a cinética de adsorção de DCF em CAP comercial.

Gráfico 8 – Modelo cinético de difusão intrapartícula ordem para o CAP



Fonte: Elaboração da autora.

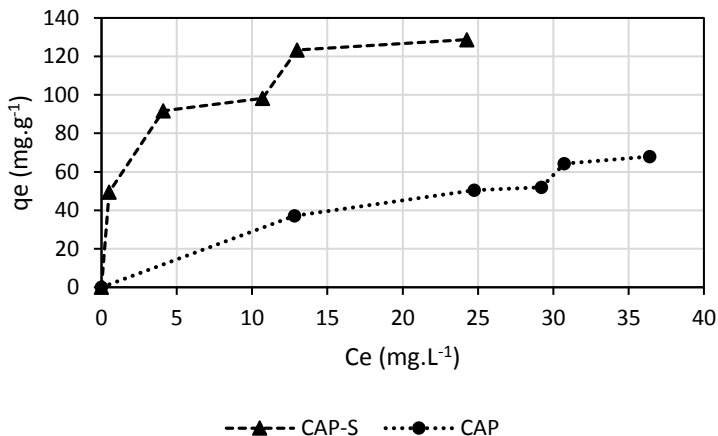
Assim, como para o CAP-S, a velocidade de adsorção em CAP comercial não é determinada pela difusão intrapartícula, conforme mostra os resultados da Tabela 8. O valor da constante de resistência a difusão intrapartícula de 38,93, e o R^2 de 0,6895 corroboram com o fato de que este modelo não descreve bem a cinética de adsorção do DCF em CAP comercial.

Assim, tanto para o CAP-S quanto para o CAP comercial, o modelo cinético que melhor representa a adsorção de DCF é o de pseudo-segunda ordem, o qual indica que o processo é regido por uma quimissorção, estando de acordo com estudos anteriores que também verificaram que a cinética de pseudo-segunda ordem possui um bom ajuste para descrever a adsorção de DCF em diferentes tipos de CAP (ANTUNES et al., 2012; LAROUS e MENIAI, 2016; LUNA et al., 2017).

4.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

No Gráfico 9 estão presentes as isotermas de adsorção do DCF em CAP-S e em CAP, com pH de 7,7 e temperatura de 25°C. Observa-se que tanto para o CAP-S quanto para o CAP, as isotermas tiveram comportamento favorável. Isso significa que a massa de adsorvato retida por massa de adsorvente foi ser alta, mesmo considerando pequenas dosagens do adsorvente, o que resulta em baixas concentrações do adsorvato na fase líquida.

Gráfico 9 – Isotermas de adsorção do DCF em CAP-S e em CAP



Fonte: Elaboração da autora.

Os dados em equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir e de Freundlich. O modelo de Langmuir permite identificar a capacidade de adsorção em adsorventes e avaliar a constante relacionada ao equilíbrio de adsorção. Entretanto, esse modelo não descreve o mecanismo de reação e é um procedimento de ajuste de curva, portanto os parâmetros obtidos são válidos apenas para as condições nas quais o experimento foi realizado (SILVA, 2012). Já o modelo de Freundlich considera o adsorvente como heterogêneo, e aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os sítios de adsorção, sendo um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvente e adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

A Tabela 9 apresenta os parâmetros para os modelos de Langmuir e de Freundlich para o CAP-S e o CAP.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos para os modelos de isoterma testados

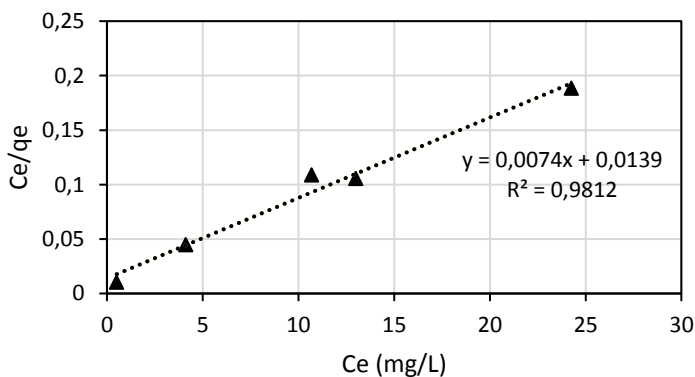
Modelo	Parâmetros	DCF em CAP-S	DCF em CAP
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	135,13	120,48
	K_L (L.g ⁻¹)	0,5324	0,0319
	R^2	0,9812	0,7625
	R_L	0,0362	0,3854
Freundlich	K_F (mg.g ⁻¹)	60,0513	8,6529
	n (g.L ⁻¹)	4,0193	1,7790
	$1/n$	0,2488	0,5621
	R^2	0,9608	0,9076

Fonte: Elaboração da autora.

4.2.1 Ajuste dos dados aos modelos de Isoterma para o CAP-S

Analisando os dados da Tabela 9 e o Gráfico 10, é possível observar que o modelo de Langmuir representou melhor a adsorção de DCF em CAP-S, devido ao R^2 de 0,9812. Nesse contexto, a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) foi definida em 135,13 mg.g⁻¹. Ainda, por meio da constante de adsorção de Langmuir (K_L) é possível calcular o fator de separação adimensional (R_L) através da Equação 3, o qual indica se a adsorção é favorável ou não. Para este experimento, o valor de R_L foi de 0,0362 e, portanto, a isoterma de adsorção do DCF em CAP-S pode ser classificada como favorável, indicando que o adsorvato prefere a fase sólida à líquida.

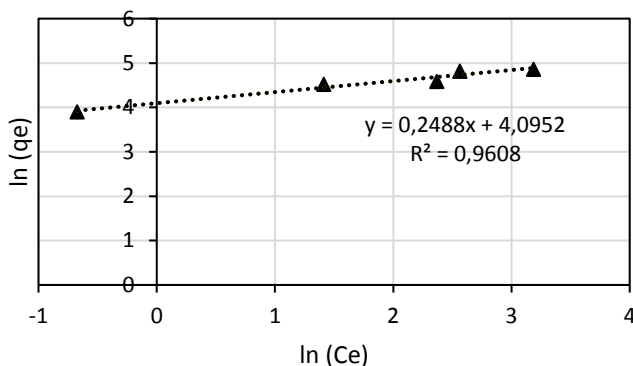
Gráfico 10 – Modelo de Langmuir para adsorção do DCF em CAP-S



Fonte: Elaboração da autora.

O modelo de Freundlich foi aplicado para o CAP-S, e conforme indicado no Gráfico 11 e no valor de R^2 de 0,9608, este modelo não foi o que melhor descreveu o processo. Por outro lado, o parâmetro n indica sobre a heterogeneidade dos sítios de adsorção. Neste caso, quanto maior o valor de n , mais energeticamente heterogêneos são os sítios e, portanto, os sítios altamente energéticos são mais ocupados do que sítios menos energéticos (WORCH, 2012). Ainda, se o valor de $1/n$ for menor que 1, a adsorção tende a ser favorável, demonstrando forte interação entre adsorvato e adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). Assim, neste estudo, o modelo de Freundlich também indicou, através do parâmetro $1/n = 0,2488$, que o CAP-S possui sítios heterogêneos e que a adsorção tende a ser favorável, corroborando com os resultados do modelo de Langmuir.

Gráfico 11 – Modelo de Freundlich para adsorção do DCF em CAP-S



Fonte: Elaboração da autora.

Por fim, a constante K_F caracteriza a força da adsorção, quanto maior o valor de K_F , maior a capacidade de adsorção do adsorvente (WORCH, 2012). Neste estudo, o CAP-S apresentou um valor de K_F de $60,05 \text{ mg.g}^{-1}$, identificando que este material possui elevada capacidade de adsorção, estando de acordo com estudos anteriores (ANDO et al., 2010; MATSUI et al., 2010; BONVIN et al., 2016).

Embora o modelo de Langmuir tenha representado melhor a capacidade de adsorção do CAP-S para o DCF, deve-se considerar que a maioria das suposições originalmente relacionadas a este modelo, tais como: adsorção em superfícies homogêneas com um número fixo de sítios de adsorção idênticos, reversibilidade, mesma energia de adsorção

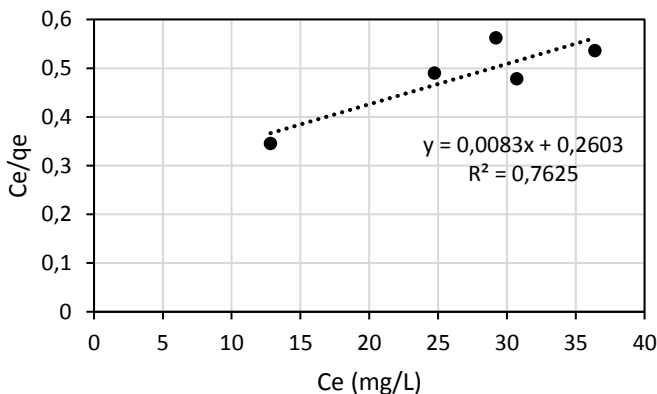
para todos os sítios, é inválida para a superfície heterogênea encontrada em carvões ativados (BUENO e CARVALHO, 2007).

Assim, o modelo de Langmuir deve ser usado para fins qualitativos e descritivos, porém para uma análise quantitativa, ele deve ser utilizado com precaução. Mesmo considerando estas limitações, outros estudos também identificaram que o modelo de Langmuir descreve adequadamente comportamentos de equilíbrio em carvão ativado (BUENO e CARVALHO, 2007; SILVA, 2012).

4.2.2 Ajuste dos dados aos modelos de Isoterma para o CAP

Por outro lado, analisando os dados da Tabela 9 e o Gráfico 12, é possível observar que o modelo de Langmuir não foi o que melhor representou a adsorção de DCF em CAP, devido ao R^2 de 0,7625. Ainda, a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) foi definida em 120,48 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e o valor de R_L foi de 0,7625, o qual indica que a adsorção de DCF em CAP comercial também é favorável.

Gráfico 12 – Modelo de Langmuir para adsorção do DCF em CAP

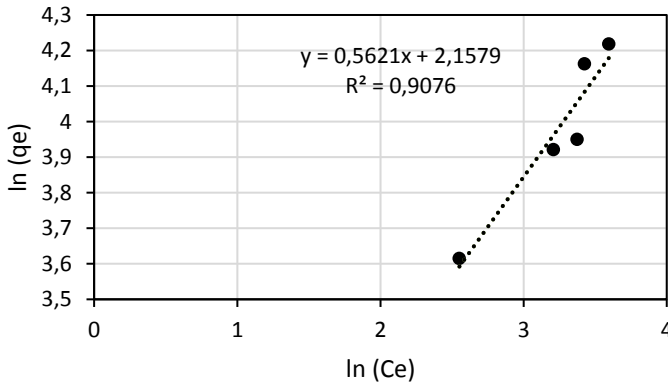


Fonte: Elaboração da autora.

O modelo de Freundlich representou melhor a adsorção de DCF em CAP comercial, conforme indicado no Gráfico 13 e no valor de R^2 de 0,9076, sugerindo que a adsorção ocorreu em multicamadas do adsorvente. Assim, primeiramente os sítios mais energéticos na superfície são ocupados e à medida que o grau de ocupação cresce, a adsorção é reduzida com o tempo. Consequentemente, após um aumento inicial na

capacidade de adsorção, a adsorção diminuiu gradualmente devido à indisponibilidade de sítios de adsorção (LONAPAN et al., 2018). Neste caso, o parâmetro $1/n = 0,5621$ indica uma menor heterogeneidade dos sítios de adsorção, quando comparado ao CAP-S, mas também aponta que a adsorção foi favorável. Já o valor de K_F de 8,65 demonstra que este material possui uma capacidade de adsorção quase oito vezes menor que o CAP-S. Outros estudos também identificaram que geralmente o modelo de Freundlich descreve melhor a adsorção do DCF em CAP e que esta é favorável, como o apresentado por Jodeh et al. (2016) e Lember et al. (2017).

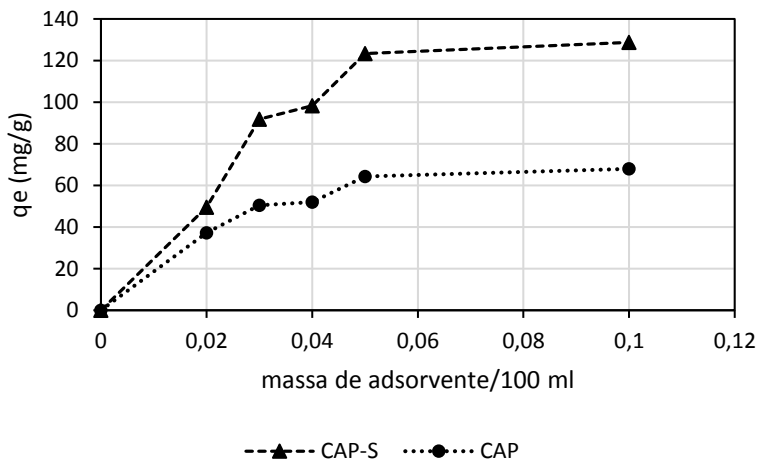
Gráfico 13 – Modelo de Freundlich para adsorção do DCF em CAP



Fonte: Elaboração da autora.

4.2.3 Capacidade de adsorção de DCF em CAP-S e em CAP

No Gráfico 14 é apresentada a capacidade de adsorção de remoção de DCF em CAP-S e em CAP comercial de acordo com a variação da massa de adsorvente.

Gráfico 14 – Capacidade de adsorção *versus* massa de adsorvente

Fonte: Elaboração da autora.

Como esperado, o CAP-S apresentou uma capacidade de adsorção maior que o CAP, devido à redução do tamanho das suas partículas. Conforme indicado no Gráfico 14, a capacidade de adsorção do CAP-S aumentou com o aumento da massa de adsorvente. Utilizando 0,02 g de CAP-S a capacidade de adsorção foi em torno de 49,49 mg.g-1, enquanto o CAP teve uma capacidade de adsorção em torno de 37,17 mg. g-1. A partir de 0,04 g de adsorvente, a capacidade de adsorção do CAP-S quase dobrou em relação ao CAP, chegando em 98,26 mg. g-1 para o CAP-S, contra 51,96 mg. g-1 para o CAP.

Os resultados do Gráfico 14 corroboram com os valores encontrados para a constante de Freundlich (KF), apresentados na Tabela 9. O valor de KF para o CAP-S foi em torno de 60, já o valor de KF do CAP comercial foi de 8,65, indicando que este material possui uma capacidade de adsorção quase oito vezes menor que o CAP-S. Entretanto, ressalta-se que a diferença de valores para o KF experimental depende também do material utilizado como adsorvente e do tamanho da partícula (JODEH et al., 2016). Larous e Meniai (2016) encontraram um KF de 2,26 para carvão ativado e Lember et al. (2017) encontraram um valor de 23,8.

Este resultado demonstra o potencial do CAP-S como material adsorvente por atingir elevadas capacidades de adsorção em dosagens menores quando comparado ao CAP. A massa de CAP-S para atingir eficiência maior que 70% foi de 0,04 g, ao passo que para o CAP foi necessário 0,1 g, correspondendo mais que o dobro da massa de CAP-S. Neste contexto, este estudo corrobora com resultados anteriores, os quais identificaram que CAP com partículas menores possui maior capacidade de adsorção, quando comparado com CAP de partículas maiores (ANDO et al., 2010; BONVIN et al., 2016).

5 CONCLUSÃO

O CAP-S é um material adsorvente ainda pouco estudado e os conhecimentos gerados neste estudo contribuíram para comparar a eficiência de adsorção do DCF em CAP-S e em CAP comercial.

A cinética de adsorção do DCF em CAP-S foi mais rápida do que a cinética de adsorção do DCF em CAP comercial e ambas cinéticas se adequaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. Enquanto o CAP-S atingiu o equilíbrio em 30 minutos com eficiência máxima de remoção de 62%, o CAP comercial atingiu o equilíbrio em 60 minutos, com eficiência máxima de 25% de remoção de DCF.

Em relação ao equilíbrio da adsorção, as isotermas para o CAP-S e para o CAP comercial indicaram que a adsorção foi favorável e, portanto, a massa de adsorvato retida por massa de adsorvente foi alta, mesmo considerando pequenas dosagens dos adsorventes. A adsorção de DCF em CAP-S se adequou melhor ao modelo de Langmuir, apontando que a adsorção ocorreu de forma homogênea. Por outro lado, o modelo de Freundlich representou melhor a adsorção de DCF em CAP comercial, indicando uma heterogeneidade nos sítios de adsorção.

Como esperado, o CAP-S apresentou uma capacidade de adsorção maior que o CAP, devido à redução do tamanho das suas partículas. Utilizando 0,04 g de CAP-S a capacidade de adsorção atingiu quase o dobro da capacidade de adsorção do CAP, resultando em uma eficiência de remoção de DCF acima de 70%, enquanto o CAP precisou de 0,1 g para atingir uma eficiência de remoção acima de 70%. Neste contexto, este estudo demonstrou o potencial do CAP-S como material adsorvente, por atingir elevadas eficiências de remoção de DCF em dosagens menores quando comparado ao CAP.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência do pH e da temperatura na adsorção de DCF em CAP-S através de um planejamento fatorial do tipo Delineamento Composto Central (DCC);
- Realizar estudos termodinâmicos para o CAP-S;
- Estudar a adsorção de mistura de DCF com outros fármacos em CAP-S e avaliar a competição por sítios adsorventes;

- Estudar a adsorção de mistura de DCF e outros fármacos em soluções com concentrações reais encontradas nas matrizes ambientais.

REFERÊNCIAS

ALVES, A. C. M. A. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia: Recursos Hídricos e Saneamento) – Programa de Pós-Graduação Em Recursos Hídricos e Saneamento, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 69p.

AMARAL, P. A. P. **Avaliação da utilização de carvão ativado em pó superfino (S-CAP) associado a membrana de microfiltração (MF) na remoção de Atrazina de água de abastecimento**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 189p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM. **D3860-98 Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique**. Philadelphia, 2008.

ANDO, N. et al. Comparison of natural organic matter adsorption capacities of super-powdered activated carbon and powdered activated carbon. **Water research**, v. 44, n. 14, p. 4127-4136, 2010.

ANTUNES, M. et al. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. **Chemical engineering journal**, v. 192, p. 114-121, 2012.

APPEL, C. et al. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, n. 1-2, p. 77-93, 2003.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v 18, n. 3, p. 187-204, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Carvão Ativado pulverizado – Especificação**. Rio de Janeiro, RJ, 1991.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Fármacos no meio ambiente**. *Química Nova*, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química nova*, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BOGER, B. et al. Micropoluentes emergentes de origem farmacêutica em matrizes aquosas do Brasil: uma revisão sistemática. *Ciência e Natura*, v. 37, n. 3, p. 725-739, 2015.

BONVIN, F. et al. Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent. *Water research*, v. 90, p. 90-99, 2016.

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.

BRANDÃO, C. C. S.; SILVA, A. S. **Remoção de cianotoxinas por adsorção em carvão ativado**. In: Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, Edital 4 (Prosab 4). **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Valter Lúcio de Pádua (Coordenador). Rio de Janeiro: ABES, p. 415-465, 2006.

BUENO, C. I. C.; CARVALHO, W. A. Remoção de Chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. *Química Nova*, v. 30, n. 8, p. 1911-1918, 2007.

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.

CHON, K.; CHO, J.; SHON, H. K. A pilot-scale hybrid municipal wastewater reclamation system using combined coagulation and disk filtration, ultrafiltration, and reverse osmosis: removal of nutrients and micropollutants, and characterization of membrane foulants. *Bioresource technology*, v. 141, p. 109-116, 2013.

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W. P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, n. 4, p. 421-428, 2012.

CONSELHO FEDERAL DE FARMÁCIA (CFF). **Diclofenaco Sódico, Potássico e Colestiramínico. Pergunta 7487/2012 Quais as diferenças entre o diclofenaco sódico, diclofenaco potássico e diclofenaco colestiramínico?** 2012. Disponível em: <<http://www.cff.org.br/pagina.php?id=568>>. Acesso em: 22 out. 2018.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. CRC press, 1999.

DI BERNARDO, L e DANTAS, A.D.B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Volumes 1 e 2, Editora Rima, São Carlos, 2005.

EUROPEAN COMMISSION. **Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council. Amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy**. 2012. Disponível em: <http://ec.europa.eu/smart-regulation/impact/ia_carried_out/docs/ia_2012/com_2011_0876_en.pdf>. Acesso em: 04 jun. 2018.

FERREIRA, A. Endocrine disruptors in sludge wastewater treatment plants: environmental complications. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 35, n. 2, 2013.

FERREIRA NETO, F. **Determinação do teor de diclofenaco sódico em comprimidos por espectroscopia no infravermelho próximo NIR com calibração multivariada PLS**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 62f.

FERRARI, B. et al. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 55, n. 3, p. 359-370, 2002.

FITZER, et al. Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995). **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 3, p. 473-506, 1995.

FRANCO, M. A. E. et al. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 181, p. 145-154, 2018.

FROEHNER, S. et al. Occurrence of sexual hormones in sediments of mangrove in Brazil. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 219, n. 1-4, p. 591-599, 2011.

GHISELLI, G; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química nova**, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

HIRSCH, R. et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Science of the Total environment**, v. 225, n. 1-2, p. 109-118, 1999.

HO, L. et al. Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. **Water Research**, v. 45, n. 9, p. 2954-2964, 2011.

JODEH, S. et al. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated carbon (CTAC). **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 20, n. 1, p. 32-38, 2016.

KÅRELID, V.; LARSSON, G.; BJÖRLENIUS, B. Pilot-scale removal of pharmaceuticals in municipal wastewater: Comparison of granular and powdered activated carbon treatment at three wastewater treatment plants. **Journal of environmental management**, v. 193, p. 491-502, 2017.

KRAJIŠNIK, D. et al. Investigation of adsorption and release of diclofenac sodium by modified zeolites composites. **Applied Clay Science**, v. 83, p. 322-326, 2013.

KUMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use—present knowledge and future challenges. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 8, p. 2354-2366, 2009.

KOLPIN, D. W. et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999– 2000: A national reconnaissance. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, 2002.

LAROUS, S.; MENIAI, A. H. Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 24, p. 10380-10390, 2016.

LEMBER, E.; PACHEL, K.; LOIGU, E. Adsorption of Diclofenac, Sulfamethoxazole and Leofloxacin with Powdered Activated Carbon. In: ENVIRONMENTAL ENGINEERING INTERNACIONAL CONFERENCE. 10., 2017. Lituânia. **Anais eletrônico**. Lituânia: Vilnius Gediminas Technical University. Disponível em: <<http://enviro.vgtu.lt/index.php/enviro2017/2017/paper/viewFile/12/224>>. Acesso em: 01 ago. 2018.

LIMA, D. et al. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1043-1054, 2017.

LONAPPAN, L. et al. Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review. **Environment international**, v. 96, p. 127-138, 2016.

LONAPPAN, L. et al. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. **Bioresource technology**, v. 249, p. 386-394, 2018.

LOPES, L. G. et al. Estrogênios em águas naturais e tratadas da região de Jaboicabal-São Paulo. **Química Nova**, p. 639-643, 2010.

LUNA, M. D. G. et al. Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents derived from cocoa pod husks. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 2, p. 1465-1474, 2017.

MARSH, H; REINOSO, F. R. **Activated carbon**. Elsevier, 2006.

MARSOLLA, L. D. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó utilizando água com diferentes qualidades.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, 2015. 105f.

MÜLLER, C. C.; RODRIGUEZ, M. T. M.; CYBIS, L. F. A. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia sanitária e ambiental: órgão oficial de informação técnica da ABES**, Rio de Janeiro, vol. 14, n. 1, p. 29-38, jan./abr. 2009.

MATSUI, Y. et al. Micro-ground powdered activated carbon for effective removal of natural organic matter during water treatment. *Water Science and Technology: **Water Supply***, v. 4, n. 4, p. 155-163, 2004.

MATSUI, Y. et al. Branched pore kinetic model analysis of geosmin adsorption on super-powdered activated carbon. **Water research**, v. 43, n. 12, p. 3095-3103, 2009.

MATSUI, Y.; et al. Geosmin and 2-methylisoborneol adsorption on super-powdered activated carbon in the presence of natural organic matter. **Water Science and Technology**, v. 62, p. 2664-2668, 2010.

MATSUI, Y. et al. Characteristics of competitive adsorption between 2-methylisoborneol and natural organic matter on superfine and conventionally sized powdered activated carbons. **Water research**, v. 46, n. 15, p. 4741-4749, 2012.

MATSUI, Y. et al. Adsorption capacities of activated carbons for geosmin and 2-methylisoborneol vary with activated carbon particle size: Effects of adsorbent and adsorbate characteristics. **Water research**, v. 85, p. 95-102, 2015.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**, 2014.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (NCBI). ational Center for Biotechnology Information. 2005. **PubChem Compound Database: CID=5018304**. 2005. Disponível em:

<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5018304>>. Acesso em: 02 set. 2018.

NIKOLAOU, A.; MERIC, S.; FATTA, D. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 387, n. 4, p. 1225-1234, 2007.

PARTLAN, E. et al. Effect of bead milling on chemical and physical characteristics of activated carbons pulverized to superfine sizes. **Water research**, v. 89, p. 161-170, 2016.

PERES, M. R. **Remoção dos interferentes endócrinos 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol e 4-nonilfenol por adsorção em carvão ativado em pó em água de abastecimento público**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 151p.

PETRIE, B. et al. 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, 2015.

QUEIROZ, F. B. **Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de fármacos e perturbadores endócrinos em amostras de esgoto utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Belo Horizonte, MG, 133p.

ROSAL, R. et al. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water research**, v. 44, n. 2, p. 578-588, 2010.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

SADIK, O. A.; WITT, D. M. Peer reviewed: Monitoring endocrine-disrupting chemicals. **Environmental science & technology**, v. 33, n. 17, p. 368A-374A, 1999.

SCHEURELL, M. et al. Occurrence of diclofenac and its metabolites in surface water and effluent samples from Karachi, Pakistan. **Chemosphere**, v. 77, n. 6, p. 870-876, 2009.

SILVA, N. C. **Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química dos Materiais) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP, 95p.

SODRÉ, F. F. et al. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil). **J. Braz. Soc. Ecotoxicol**, v. 2, n. 2, p. 187-196, 2007.

SONTHEIMER, H.; CRITTENDEN, J. C.; SUMMERS, R. S. Activated carbon for water treatment. Denver: American Water Works Association, 1988.

SNOEYINK, V. L., SUMMERS, R. S. Adsorption of organic compounds. In: LETTERMAN, R. D. **Water Quality and Treatment – A Handbook of Community Water Supplies**. Estados Unidos da América: McGraw-Hill, 1999. Cap. 13.

STULTEN, D. et al. Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents. **Science of the total environment**, v. 405, n. 1-3, p. 310-316, 2008.

TAMBOSI, J. L. et al. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 411-420, 2010.

TERNES, T. A. et al. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants—I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1-2, p. 81-90, 1999.

THOMAS, K. V. et al. Screening for selected human pharmaceuticals and cocaine in the urban streams of Manaus, Amazonas, Brazil. **JAWRA Journal of the American Water Resources Association**, v. 50, n. 2, p. 302-308, 2014.

TIXIER, C. et al. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. **Environmental science & technology**, v. 37, n. 6, p. 1061-1068, 2003.

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling**. Walter de Gruyter, 2012.

VERAS, D. F. **Remoção dos perturbadores endócrinos 17 β -estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (cap) produzidos no Brasil – avaliação em escala de bancada**. 2006. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 135p.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

ZHANG, N. et al. Role of cetyltrimethyl ammonium bromide, crystal violet and humic acid in the degradation of diclofenac under simulated sunlight irradiation. **Science China Chemistry**, v. 55, n. 12, p. 2610-2616, 2012.