

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PAULA VALÉRIA VIOTTI

**UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO E *Moringa oleifera* Lam. NO PROCESSO DE
ADSORÇÃO DE DICLOFENACO DE ÁGUAS CONTAMINADAS**

MARINGÁ – PR

2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO E *Moringa oleifera* Lam. NO PROCESSO DE
ADSORÇÃO DE DICLOFENACO DE ÁGUAS CONTAMINADAS**

Paula Valéria Viotti

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira

Coorientador(a): Prof^ª. Dr^ª. Onélia Aparecida
Andreo dos Santos.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título Mestre em Engenharia Química.

MARINGÁ – PR

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

V799u Viotti, Paula Valéria
Utilização de carvão ativado e *Moringa oleifera* Lam. no processo de adsorção de diclofenaco de águas contaminadas / Paula Valéria Viotti. -- Maringá, 2017.
91 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira.
Coorientadora: Prof.ª Dr.ª Onélia Aparecida Andreo dos Santos.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

1. Fármacos - Remoção - Águas contaminadas. 2. *Moringa oleifera* Lam. - Tratamento de água. 3. *Moringa oleifera* Lam. - Processo de adsorção - Remoção de diclofenaco - Águas contaminadas. 4. Biossorção - *Moringa oleifera* Lam. - Diclofenaco. I. Vieira, Marcelo Fernandes, orient. II. Santos, Onélia Aparecida Andreo dos, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed. 660.284235

AMMA-003435

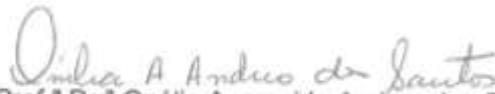
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Paula Valéria Viotti perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 17 de fevereiro de 2017.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira
Orientador / Presidente



Prof.ª Dr.ª Onélia Aparecida Andreo dos Santos
Coorientadora



Prof. Dr. Edson Antonio da Silva
Membro



Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba
Membro

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me amparar e me dar sabedoria nos momentos difíceis.

Aos meus pais, por acreditarem em mim, por todo o apoio emocional e financeiro, e por serem exemplos de pessoas éticas. Sem vocês eu não chegaria até aqui!

Em especial, à minha mãe, Elizabeth Oliveira C. Viotti, pelo carinho, pelas orações e por se doar em prol da minha felicidade.

Ao meu irmão, Vinicius Felipe Viotti, por ser o meu exemplo de resiliência em todos os momentos.

Ao meu namorado, Wardleison Martins Moreira, pela compreensão, carinho e por estar ao meu lado em cada etapa.

A todos os amigos, que não me deixaram desistir nessa caminhada e por serem ótimas companhias. Em especial à Juliana Ferraz e ao Felipe Rafael de Oliveira, pelo apoio, pela amizade sincera e por me ensinarem a enxergar a vida com alegria e otimismo. Vocês foram fundamentais!

À minha grande amiga, Danielly Martins, por todas as conversas, por ser meu ombro amigo, pela paciência e por me ensinar a ser cada vez mais firme na fé.

Aos meus professores da graduação e pós-graduação que me forneceram todo o conhecimento necessário para que eu pudesse engrenar e concluir essa jornada. Em especial ao professor Marcos de Souza, por toda a ajuda durante esse período de aprendizado, sempre com muita simpatia e simplicidade, sendo o meu maior exemplo de profissional.

Ao meu orientador, Marcelo Fernandes Vieira, pela valiosa orientação, pela paciência, pelos conhecimentos compartilhados, por me auxiliar em todos os momentos com um sorriso no rosto, e por ser acima de tudo, um amigo. Obrigada por me incentivar e me fazer crescer profissionalmente.

A todos os integrantes do LGCPA por toda a ajuda e conhecimento compartilhado.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia Química e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela disponibilidade, gentileza e pelo bom convívio diário.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Meus sinceros agradecimentos!!

RESUMO

O diclofenaco (DCF) é um fármaco extensivamente utilizado na medicina humana e veterinária, e que tem sido frequentemente detectado em ambientes aquáticos. Os efeitos adversos causados tanto à saúde humana, quanto aos ecossistemas aquáticos pela exposição contínua a esse composto já foram comprovados, o que demonstra a necessidade de tecnologias eficientes na sua remoção. A *Moringa oleifera* Lam. (MO) se destaca como coagulante natural e o seu uso como biossorvente está em crescente desenvolvimento. Nesse sentido, as partes do fruto da MO, juntamente com três tipos de carvão ativado foram avaliados em três pHs (5, 7 e 10) a fim de selecionar quais seriam utilizados no estudo. Devido às maiores remoções, o carvão de babaçú (CB) e a vagem de moringa após tratamento ácido (VA) foram escolhidos para avançar a pesquisa. Assim, o objetivo do estudo foi avaliar o potencial de adsorção do carvão ativado e da vagem de *Moringa oleifera* Lam. após tratamento ácido na remoção de DCF. Os adsorventes foram caracterizados em relação às suas propriedades estruturais, físico-químicas e também foi determinado o ponto de carga zero. O estudo de adsorção foi realizado em batelada, em que se avaliou os efeitos de pH, os efeitos da dosagem de adsorvente e velocidade de agitação. Uma vez conhecida a influência de cada parâmetro no processo de adsorção, as condições mais adequadas foram escolhidas para realizar o estudo cinético e de equilíbrio. O tempo de contato foi avaliado durante 24 horas para a VA e 48 horas para o CB. Em seguida, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram ajustados aos dados cinéticos experimentais. Os dados de equilíbrio foram analisados na forma de isotermas de adsorção (25 à 55 °C), por meio do ajuste não linear de quatro modelos matemáticos (Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin). Para ambos os adsorventes, o modelo de Freundlich foi o mais adequado para representar os dados experimentais. De posse desses dados, os parâmetros termodinâmicos (ΔH° , ΔG° e ΔS°) foram determinados, indicando que a adsorção em CB foi um processo endotérmico, espontâneo e com aumento de entropia. Já para a biossorção, os parâmetros indicaram um processo exotérmico, com diminuição de entropia e espontâneo apenas no intervalo de 25 à 45 °C. Diante dos resultados, sugere-se que a remoção de DCF em CB ocorreu apenas por interações físicas e, em VA, por interações físicas e químicas. De forma geral, tanto o adsorvente VA como o CB foram eficientes na remoção do fármaco, uma vez que as melhores condições encontradas apresentaram capacidades de adsorção de 20,41 e 31,51 mg g⁻¹, respectivamente. Os ensaios de dessorção indicaram uma capacidade de regeneração insatisfatória para ambos os adsorventes no período de 6 horas para os três eluentes testados, sendo possível apenas a regeneração parcial do biossorvente. Devido ao seu baixo custo e alta eficiência, a vagem de moringa se mostra como uma alternativa promissora aos adsorventes convencionais na remoção de DCF de águas contaminadas.

Palavras - Chave: Fármacos; Tratamento de água; Biossorção

ABSTRACT

Diclofenac (DCF) is a drug extensively used in human and veterinary medicine, and has been frequently detected in aquatic environments. The adverse effects caused to both human health and aquatic ecosystems due to continuous exposure to this contaminant have already been proven, and efficient technologies are needed for their removal. *Moringa oleifera* Lam. (MO) stands out as a natural coagulant and its use as a biosorbent is in increasing development. In this sense, the parts of the fruit of MO together with three types of activated carbon were evaluated in three different pHs (5, 7 and 10) in order to select which would be used in the study. Due to the greater removals, the babassu carbon (CB) and the MO pod after acid treatment (VA) were chosen to advance the research. Thus, the objective of the study was to evaluate the adsorption potential of activated carbon and MO pod after acid treatment in the removal of DCF. The adsorbents were characterized in relation to their structural, physicochemical properties and also the point of zero charge was determined. The adsorption study was carried out in a batch, in which the effects of the adsorbent dosage and the agitation speed were evaluated in addition to the pH effects. Once the influence of each parameter on the adsorption process was known, the most appropriate conditions were chosen to perform the kinetic and equilibrium study. The contact time was evaluated for 24 hours for VA and 48 hours for CB. Then, the pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models were fitted to the experimental kinetic data. The equilibrium data were analyzed in the form of adsorption isotherms (25-55°C) by nonlinear fitting of four mathematical models (Langmuir, Freundlich, Sips and Temkin). For both adsorbents, the Freundlich model was the most adequate to represent the experimental data. Possession of these data, the thermodynamic parameters (ΔH° , ΔG° and ΔS°) were determined, indicating that the adsorption in CB was an endothermic and spontaneous process, and with an increase in entropy. For the biosorption, the parameters indicated an exothermic process, with a decrease in entropy and spontaneous only in the range of 25 to 45°C. Considering the results, it is suggested that the removal of DCF onto CB occurred by physical interactions, and the removal of the drug in VA occurred by physical and chemical interactions. In general, both VA and CB were efficient in drug removal, since the best conditions encountered presented adsorption capacities of 20,41 and 31,51 mg g⁻¹, respectively. The desorption assays indicated an unsatisfactory regeneration capacity for both adsorbents in 6 hours for the three eluents tested, only partial regeneration of the biosorbent being possible. Due to its low cost and high efficiency, the MO pod is shown as a promising alternative to conventional adsorbents in the removal of DCF from contaminated water.

Keywords: Pharmaceuticals; Water Treatment; Biosorption

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Possíveis rotas dos fármacos no ambiente.....	16
Figura 2 – Fórmula estrutural do diclofenaco.	19
Figura 3 - Classificação das isotermas segundo Brunauer (1940).	26
Figura 4 – <i>Moringa oleifera</i> Lam. (A) árvore (B) vagens (C) sementes envolta pela casca....	35
Figura 5 – Etapas de estudo.....	38
Figura 6 – Remoção de diclofenaco por CB, CD e CO em função do pH da solução à 25°C, 150 rpm, 0,1g de adsorvente e 50 mg L ⁻¹ de diclofenaco durante 6 horas.....	45
Figura 7 – Remoção de diclofenaco por SM, CM e VM em função do pH da solução à 25°C, 150 rpm, 0,1g de adsorvente e 50 mg L ⁻¹ de diclofenaco durante 6 horas.....	46
Figura 8 – Remoção de diclofenaco por VA e VB em função do pH da solução à 25°C, 150 rpm, 0,1g de adsorvente e 50 mg L ⁻¹ de diclofenaco durante 6 horas.....	46
Figura 9 – Adsorventes utilizados: VA (a) e CB (b).	47
Figura 10– Distribuição granulométrica do carvão ativado.	48
Figura 11– Efeito da granulometria do carvão ativado na adsorção de diclofenaco.....	48
Figura 12 – Micrografias obtidas por MEV de magnitude de 1000x para o carvão ativado (A) e magnitude de 300x para a vagem de Moringa (B).....	49
Figura 13- Espectros obtidos por FTIR da vagem de MO antes e depois da adsorção de diclofenaco.....	50
Figura 14 - Espectros obtidos por FTIR do carvão ativado antes e depois da adsorção de diclofenaco.....	51
Figura 15 – Ponto de carga zero do carvão ativado.....	52
Figura 16 – Ponto de carga zero da vagem de Moringa.	53
Figura 17 – Influência do pH na adsorção de DCF em carvão ativado e vagem de moringa 0,1 g, à 25 °C, 150 rpm e 50 mg L ⁻¹ de diclofenaco durante 6 horas.....	54
Figura 18 – Efeito da velocidade de agitação na adsorção de DCF em carvão ativado 0,1 g, 25 °C, 50 mg L ⁻¹ de diclofenaco em pH 7 durante 6 horas.	56
Figura 19 – Efeito da velocidade de agitação na adsorção de DCF em vagem de moringa 0,1 g, 25 °C, 50 mg L ⁻¹ de diclofenaco em pH 7 durante 6 horas.	56
Figura 20– Efeito da dosagem de carvão ativado na adsorção de diclofenaco 0,025 – 0,30 g, à 25 °C, 150 rpm e 50 mg L ⁻¹ de diclofenaco em pH 7 durante 6 horas.....	58

Figura 21 – Efeito da dosagem de vagem de moringa na adsorção de diclofenaco 0,025 – 0,30 g, à 25 °C, 150 rpm e 50 mg L ⁻¹ de diclofenaco em pH 7 durante 6 horas.	59
Figura 22 – Cinética de adsorção do diclofenaco em carvão ativado 0,05 g, 150 rpm, 50 mg L ⁻¹ de diclofenaco em pH 7 à 25°C. Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula aos dados experimentais.	60
Figura 23 – Cinética de adsorção do diclofenaco em carvão ativado 0,1 g, 150 rpm, 50 mg L ⁻¹ de diclofenaco em pH 7 à 25°C. Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula aos dados experimentais.	61
Figura 24 – Validação da Equação de Weber-Morris para adsorção de diclofenaco em carvão ativado.	63
Figura 25 – Validação da Equação de Weber-Morris para adsorção de diclofenaco em vagem de moringa.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do diclofenaco.	19
Tabela 2 – Abertura das peneiras para a distribuição granulométrica.....	41
Tabela 3– Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula.....	62
Tabela 4 – Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin para a adsorção em carvão ativado e vagem de MO.....	65
Tabela 5 – Parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção em carvão ativado e na vagem de MO.....	67
Tabela 6 – Percentuais de regeneração do carvão ativado nos eluentes testados.....	68
Tabela 7 – Percentuais de regeneração da vagem de moringa nos eluentes testados.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS

AMX	Amoxicilina
CAC	Carvão ativado comercial
CB	Carvão ativado de babaçú
CBZ	Carbamapexina
CD	Carvão ativado de dendê
CFN	Cafeína
CM	Casca de <i>Moringa oleífera</i> Lam. <i>in natura</i>
CO	Carvão ativado de osso
DCF	Diclofenaco
DEQ	Departamento de Engenharia Química
FTIR	Espectroscopia vibracional na região infravermelha via Transformada de Fourier
IBU	Ibuprofeno
Log K_{ow}	Coefficiente de partição octanol-água
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	<i>Moringa oleífera</i> Lam.
NM	Nimesulida
NSAID	Fármaco anti-inflamatórios não esteróides
PCZ	Ponto de carga zero
SM	Semente de <i>Moringa oleífera</i> Lam. <i>in natura</i>
TC	Tetraciclina
UEM	Universidade Estadual de Maringá
VA	Vagem de <i>Moringa oleífera</i> Lam. após tratamento ácido
VB	Vagem de <i>Moringa oleífera</i> Lam. após tratamento básico
VM	Vagem de <i>Moringa oleífera</i> Lam. <i>in natura</i>
WWTP	Estação tratamento de águas residuais
ΔG°	Varição da energia livre de Gibbs
ΔH°	Varição de entalpia padrão
ΔS°	Varição de entropia padrão

SUMÁRIO

1	Introdução.....	12
2	Objetivos.....	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	Revisão bibliográfica.....	15
3.1	Fármacos.....	15
3.1.1	Diclofenaco.....	18
3.2	Tratamento para os fármacos	20
3.3	Adsorção	21
3.3.1	Cinética de adsorção.....	22
3.3.2	Isotermas de adsorção.....	25
3.3.3	Análise Termodinâmica.....	29
3.3.4	Utilização de carvão ativado na adsorção.....	30
3.3.5	Biossorção	32
4	Materiais e métodos.....	38
4.1	Escolha dos adsorventes	39
4.2	Preparação dos adsorventes	39
4.2.1	Carvão ativado.....	39
4.2.2	<i>Moringa oleifera</i> Lam.	40
4.3	Distribuição granulométrica – carvão ativado	41
4.4	Preparo da solução de Diclofenaco.....	41
4.5	Caracterização dos adsorventes escolhidos	42
4.6	Metodologia de adsorção	42
4.7	Ensaio de adsorção	43
4.7.1	Efeito da velocidade de agitação	43
4.7.2	Efeito da massa de adsorvente.....	43

4.7.3	Estudo cinético de adsorção	43
4.7.4	Estudo do equilíbrio de adsorção.....	44
4.8	Ensaio de dessorção	44
5	Resultados e discussão	45
5.1	Seleção dos adsorventes.....	45
5.2	Distribuição granulométrica - carvão ativado.....	48
5.3	Caracterização dos adsorventes	49
5.4	Ensaio de adsorção	54
5.4.1	Efeito do pH e o mecanismo de interação	54
5.4.2	Efeito da velocidade de agitação	55
5.4.3	Efeito da dosagem de adsorvente	57
5.4.4	Estudo cinético de adsorção	60
5.4.5	Estudo do equilíbrio de adsorção.....	64
5.4.6	Análise Termodinâmica do processo de adsorção.....	66
5.5	Ensaio de dessorção	68
6	Considerações finais	70
	REFERÊNCIAS	72
	APÊNDICES	83
	Apêndice 1: Ajuste dos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips aos dados experimentais de equilíbrio.	83
	Apêndice 2: Gráficos para a estimação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção para o carvão ativado e vagem de moringa.	87

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a presença de contaminantes emergentes no ambiente tem sido uma questão de crescente preocupação no âmbito social e científico. Esses contaminantes, sobretudo, os fármacos, possuem caráter persistente e não são biodegradáveis, de forma a serem suscetíveis a bioacumulação no organismo (ALVAREZ-TORRELLAS et al., 2016b). Tais compostos, como, antibióticos, anti-inflamatórios, hormônios, reguladores lipídicos, e muitos outros, são fundamentais para o tratamento de doenças e auxiliam na manutenção da saúde. Contudo, após a ingestão de medicamentos, eles são excretados do organismo na forma de metabólitos ativos e também na sua forma natural, sendo eliminados no ambiente (ALVAREZ-TORRELLAS et al., 2016b).

O uso indiscriminado de fármacos, juntamente com o aumento populacional e das atividades industriais e agrícolas, tem acarretado em um aumento da comercialização desses compostos, e, por conseguinte, uma crescente contaminação dos recursos hídricos. A ocorrência desses micropoluentes no ambiente aquático e terrestre, mesmo em baixas concentrações, tem sido associada a uma série de efeitos negativos, tais como, resistência a atividade microbiana, desenvolvimento de superbactérias, deturpação endócrina e diminuição da biodiversidade (LUO et al., 2014).

O Diclofenaco (DCF) é um fármaco pertencente à classe dos anti-inflamatórios não esteroides (NSAID) extensivamente utilizado na medicina humana e veterinária. Em geral, o DCF é utilizado como analgésico, no tratamento de inflamações, e em muitos casos, também é usado no tratamento de doenças reumáticas (MCGETTIGAN; HENRY, 2013). A detecção do DCF em ambientes aquáticos é reportada em inúmeros estudos científicos, e o uso desse medicamento e dos demais NSAIDs está comprovadamente relacionado a eventos cardiovasculares (FOSBØL et al., 2010; MCGETTIGAN; HENRY, 2013).

Devido ao fato dos tratamentos de água convencionais não serem completamente eficientes na remoção desses poluentes, eles são constantemente detectados em águas residuais, superficiais, subterrâneas e água potável na faixa de $\text{ng-}\mu\text{g L}^{-1}$ (ANTUNES et al., 2012; ZHANG et al., 2014). Visto isso, torna-se necessário encontrar tecnologias que reduzam ou eliminem completamente a presença desses contaminantes. Dos métodos de remoção, a adsorção se destaca pela eficiência, baixo consumo de energia, fácil operação e mínima produção de lodo (PIGATTO et al., 2013). A busca por novos materiais adsorventes que aumentem o custo benefício do processo, tais como biossorventes e carvões ativados preparados a partir de biomassas, tem sido alvo de inúmeras pesquisas.

A *Moringa oleifera* Lam. (MO) é uma planta originária da Índia, mundialmente difundida e resistente às diversas condições climáticas (NDABIGENGESERE; SUBBA NARASIAH, 1998). Além de um promissor coagulante natural, seu uso como biossorvente vem se mostrando como uma alternativa viável por ser considerada um material de baixo custo, biodegradável e de elevada disponibilidade. Dentre as pesquisas relacionadas à sua utilização no tratamento de água, a biossorção de metais é amplamente focada, de forma que a remoção de compostos orgânicos ainda requer estudos. Adicionalmente, o uso das demais partes do fruto da MO, como cascas e vagens, são escassos, sobretudo na remoção de fármacos.

Nesse sentido, a utilização do carvão ativado obtido do côco de babaçú, bem como a vagem de MO após tratamento químico foram avaliados na remoção de DCF de soluções aquosas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial de adsorção do carvão ativado e da vagem de *Moringa oleifera* Lam. após tratamento ácido na remoção de diclofenaco de potássio de águas contaminadas.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar a capacidade de adsorção dos adsorventes testados e escolher um biossorvente e um carvão ativado para serem utilizados no trabalho;
- ✓ Determinar as características físico-químicas, estruturais dos adsorventes e determinação do ponto de carga zero;
- ✓ Avaliar os efeitos dos parâmetros pH, dosagem de adsorvente e velocidade de agitação na remoção de diclofenaco;
- ✓ Ajustar os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula aos dados cinéticos de adsorção e verificar o modelo mais adequado para representar os dados experimentais;
- ✓ Ajustar os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips aos dados de equilíbrio de adsorção e verificar o modelo mais adequado para representar os dados experimentais;
- ✓ Determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção;
- ✓ Avaliar a capacidade de recuperação dos adsorventes por meio de ensaios de dessorção utilizando água destilada e soluções de NaOH e HCl como eluentes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fármacos

Os fármacos são uma classe de contaminantes emergentes que são extensivamente utilizados na medicina humana e veterinária. Eles incluem diversos grupos, tais como antibióticos, anti-inflamatórios não esteroides (NSAIDs), beta-bloqueadores, hormônios esteroides, antidepressivos, reguladores de lipídios sanguíneo, entre outros (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; WANG et al., 2011; SUN et al., 2015).

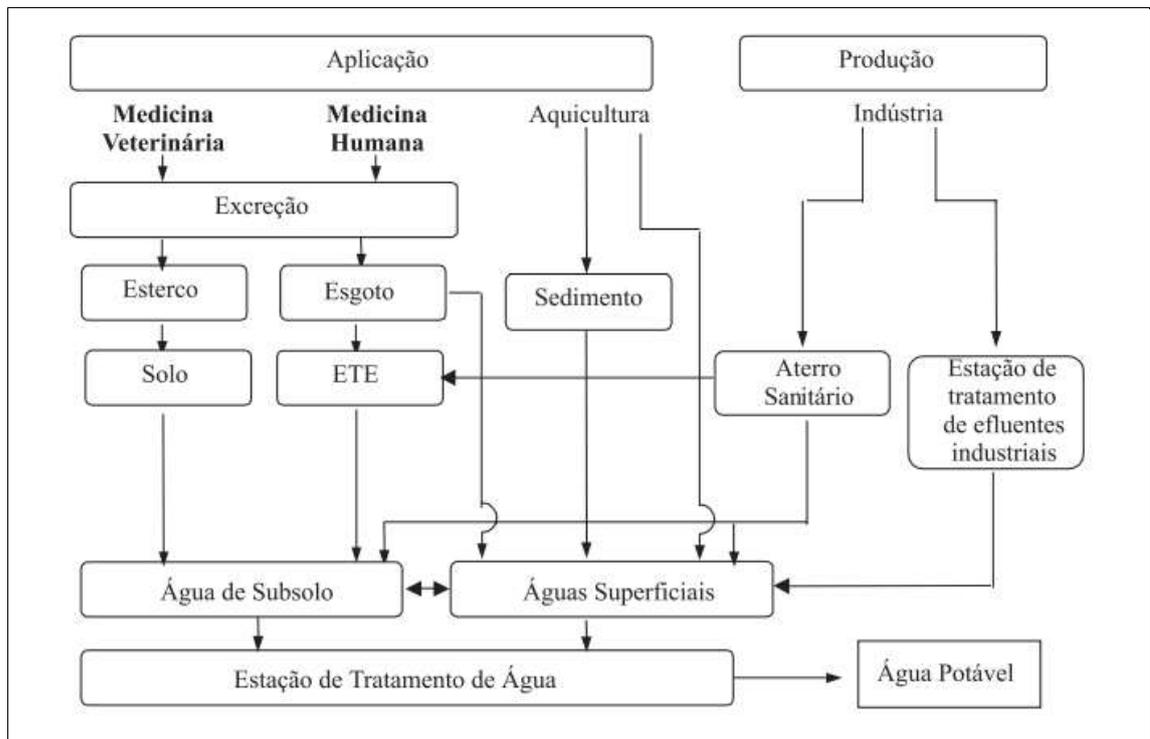
Eles são projetados para ter um modo específico de ação e, de certa forma, para se manterem persistentes no corpo, mantendo suas propriedades de maneira a servir para o propósito terapêutico. Esses compostos quando absorvidos estão sujeitos a reações metabólicas. Contudo, os fármacos são principalmente excretados do organismo pela urina e fezes como uma mistura do composto original e seus metabólitos. Essas, entre outras características, fazem com que os efeitos dos fármacos no ambiente sejam motivos de preocupação (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; EVGENIDOU; KONSTANTINOU; LAMBROPOULOU, 2015).

O consumo de produtos farmacêuticos tem aumentado continuamente ao longo dos anos. De acordo com Gracia-Lor et al. (2012), somente na Espanha, cerca de 729 milhões de prescrições foram vendidas em 2004. Seis anos depois, esse número alcançou 958 milhões, aumentando em torno de 30%. No Canadá, as vendas de medicamentos aumentaram em quase US\$ 8 bilhões entre 2006 e 2011 (GUERRA et al., 2014).

O uso indiscriminado dos fármacos tem acarretado em um aumento contínuo da contaminação dos recursos hídricos. Para Behera et al. (2011), a maioria das águas residuais que contém compostos farmacêuticos provém de várias fontes, como hospitais, clínicas veterinárias, uso doméstico e indústrias farmacêuticas, que chegam às estações de tratamento de águas residuais (WWTPs) antes de serem lançados em corpos hídricos receptores.

Na Figura 1, estão as possíveis rotas dos fármacos quando descartados no ambiente.

Figura 1 - Possíveis rotas dos fármacos no ambiente.



Fonte: Bila e Dezotti (2003)

Dentre as possíveis fontes de contaminação, uma das principais causas da presença desses micropoluentes nas águas superficiais tem sido a liberação do efluente das WWTPs (LUO et al., 2014). Após os processos de tratamento em WWTPs, os fármacos estão sujeitos a vários tipos de atenuação natural, tais como, diluição em águas superficiais, sorção em sólidos suspensos e sedimentos, fotólise direta e indireta e biodegradação aeróbia. Devido a esses fatores, a incidência dos fármacos em águas superficiais ocorre em níveis de uma ordem de grandeza inferior aos níveis encontrados em águas residuais (PAL et al., 2010).

Várias pesquisas sobre a incidência de fármacos em ambientes aquáticos têm sido realizadas em várias partes do mundo, como Espanha (RODRIGUEZ-MOZAZ et al., 2015), China (SUN et al., 2015), Estados Unidos (FOCAZIO et al., 2008), Canadá (GUERRA et al., 2014), entre outros. Essas investigações apontam a presença desses micropoluentes na faixa de $\text{ng-}\mu\text{gL}^{-1}$. Embora os compostos farmacêuticos sejam geralmente encontrados em baixas concentrações, eles podem interagir uns com os outros, acarretando em potenciais efeitos sinérgicos. Nesse contexto, torna-se necessário a obtenção de dados quantitativos de exposição e a avaliação dos riscos ambientais causados por esses compostos (EVGENIDOU; KONSTANTINOU; LAMBROPOULOU, 2015).

Alguns estudos sobre a ocorrência de fármacos em WWTPs e águas superficiais são apresentados a seguir.

Behera et al. (2011) investigaram a ocorrência e remoção de 20 compostos farmacêuticos em cinco WWTPs de Ulsan – Coreia. Nesse estudo, acetaminofeno, atenolol e lincomicina foram os mais dominantes, apresentando concentração média de 7,46, 7,80 e 8,17 $\mu\text{g L}^{-1}$. Alguns fármacos, tais como acetaminofeno, ibuprofeno (IBU), cetoprofeno, naproxeno, gemfibrozil, cafeína (CFN), estrona, estriol e estradiol apresentaram significativas remoções nas WWTPs após tratamento biológico.

Gracia-Lor et al. (2012) fizeram o monitoramento de aproximadamente 50 fármacos em três WWTPs em Valencia. Nesse estudo, 17 fármacos foram detectados em afluentes e águas residuais, indicando que o tratamento convencional realizado não é eficiente para a remoção completa desses micropoluentes. Dentre eles, os analgésicos e os anti-inflamatórios foram alguns dos principais grupos encontrados, como DCF e cetoprofeno (concentração média em águas residuais de 0,34 e 0,33 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente).

Em um estudo realizado por Kleywegt et al. (2011), em Ontario – Canadá, foi relatada a presença de 17 fármacos em amostras de águas superficiais e de água potável. Dentre eles, alguns se destacaram pela frequência de detecção, tais como a carbamazepina (CBZ), o gemfibrozil e o IBU, que foram encontrados em concentrações máximas de 749, 9 e 79 ng L^{-1} em águas superficiais e de 601, 4 e 25 ng L^{-1} em amostras de água potável, respectivamente.

Wang et al. (2011) realizaram uma análise de 16 compostos farmacêuticos obtidos de amostras de água tratada e não tratada de 31 estações de tratamento de água no estado de Missouri. Dentre os fármacos detectados, os encontrados em maiores concentrações foram CFN, CBZ e IBU. Com exceção da CFN (concentração máxima de 225 ng L^{-1}), todos os fármacos foram encontrados em concentrações inferiores a 80 ng L^{-1} , sendo, para a maioria deles, abaixo do nível de detecção.

Devido à sua persistência no ambiente e alta atividade biológica, os fármacos tornam-se prejudiciais até mesmo em baixas concentrações (SECONDES et al., 2014). A ocorrência desses micropoluentes no ambiente aquático e terrestre tem sido associada a uma série de efeitos negativos. Uma vez que as concentrações de fármacos em concentrações residuais podem causar efeitos crônicos sutis nos sistemas, é difícil prever com exatidão os impactos toxicológicos no ambiente a longo prazo (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; ZHANG, et al., 2014).

Dentre esses efeitos negativos, os mais evidentes incluem desenvolvimento de resistência à atividade microbiana (KUMMERER, 2001; GUARDABASSI; WONG; DALSGAARD, 2002; RODRIGUEZ-MOZAZ et al., 2015), surgimento de superbactérias, deturpação endócrina (LI et al., 2015), diminuição da biodiversidade (LUO et al., 2014; ZHANG et al., 2014). Muitos estudos também relacionam a presença de fármacos em ambientes aquáticos e seus efeitos no sistema reprodutivo de organismos que vivem nesse meio (GIMENO et al., 1998; KANG et al., 2002).

Na saúde humana, em especial, os graves efeitos adversos causados pelo uso dos NSAIDs são bem conhecidos e documentados, tais como complicações gastrointestinais (HENRY et al., 1996; BJORKMAN, 1998) e cardiovasculares (RODRIGUEZ et al., 2011; SERRANO et al., 2016). De acordo com McGettigan e Henry (2013), esses efeitos estão relacionados, em sua maioria, com os mecanismos de ação dos referidos fármacos.

Os NSAIDs estão entre os agentes terapêuticos mais consumidos do mundo, atingindo 10% do total de prescrições (SERRANO et al., 2016). Eles podem ser tomados isoladamente ou juntamente com outras classes de medicamentos e são amplamente usados para tratar inflamações e dores, aliviar a febre, e em muitos casos, são usados a longo prazo em tratamento de doenças reumáticas (MCGETTIGAN; HENRY, 2013). Segundo Fent, Weston e Caminada (2006), dentre os fármacos que pertencem à classe dos NSAIDs, o DCF aparenta ser o fármaco com a maior toxicidade.

3.1.1 Diclofenaco

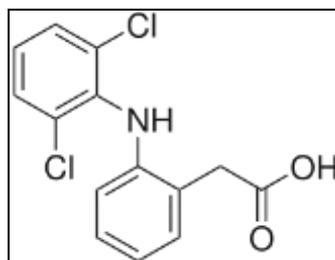
Diclofenaco, 2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]ácido acético) (DCF) é um NSAID, extensivamente utilizado na medicina. Descoberto pela Ciba-Geigy, uma empresa farmacêutica suíça na década de 70, o DCF é prescrito mundialmente e é vendido sob uma variedade de nomes comerciais, como *Voltaren Emulgel* (Canadá), *Votalin* (China), *Diclofenaco Normon* (Espanha), *Volini* (Índia), *Diclofenac-Asteria* (Estados Unidos e Coreia), *Diclo-Denk* (Alemanha), *Voltaren* (Argentina, Austrália, Bélgica, Egito, França, Israel, Nova Zelândia, Portugal, Rússia, África do Sul, Suécia, Turquia) (LONAPPAN et al., 2016).

O DCF pode ser consumido na forma de comprimidos (via oral), bem como aplicado à pele (gel). De acordo com Vieno e Sillanpaa (2014), a absorção do medicamento em gel encontra-se entre 6 -7%, de modo que parte é eliminada ao lavar a pele e parte é incorporada à roupa. Portanto, a aplicação dérmica do DCF resulta em maiores descargas do fármaco nos ambientes aquáticos (ZHANG et al., 2008). Na ingestão oral do DCF, ocorre a

biotransformação quase completa no corpo. Contudo, 65 - 70% do fármaco são excretados na urina e 20 - 30% nas fezes como metabólitos ou em sua forma original.

A fórmula estrutural do DCF está apresentada na Figura 2.

Figura 2 – Fórmula estrutural do diclofenaco.



Fonte: Bui e Choi (2009)

Algumas das propriedades físico-químicas do DCF são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do diclofenaco.

Fórmula molecular ^(a)	Massa molar (g mol ⁻¹) ^(a)	Solubilidade em água (25°C) (mg L ⁻¹) ^(b)	pka ^(b)	Log K _{ow} ^(b)
C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296,16	2,37	4,15	4,51

Fonte: ^(a) Lonappan et al. (2016)

^(b) Bui e Choi (2009)

O DCF é um fármaco com características levemente ácidas (pka = 4,15) e baixa solubilidade em água à temperatura ambiente. Logo, normalmente o DCF é usado na forma salina, como diclofenaco de sódio e diclofenaco de potássio (LONAPPAN et al., 2016). O seu coeficiente de partição (log K_{ow}) indica que o fármaco possui características que favorecem a sua adsorção em sólidos, tornando-se mais recalcitrantes à biodegradação (LUO et al., 2014; ZHANG et al., 2014).

Segundo Acuna et al. (2015), o consumo anual global de DCF relacionado à saúde humana no período entre 2010 e 2013 foi de aproximadamente 1443 toneladas, sendo 39,5% consumido na Ásia e 28,7% na Europa. Em virtude do seu alto consumo mundial, de acordo com Sotelo et al. (2014), o DCF é um dos 10 compostos mais comumente encontrados em ambientes aquáticos. Contudo, é considerado um fármaco de baixa remoção em WWTPs, sendo, na maioria dos casos, menor que 40% (LUO et al., 2014; SOTELO et al., 2014).

Como um NSAID, a presença de DCF está associada a efeitos adversos preocupantes e de contínuo interesse no meio científico. Além dos efeitos tóxicos em animais aquáticos, a toxicidade em animais terrestres começou a ter destaque após o súbito colapso de abutres devido à ingestão de carcaças contendo resíduos de DCF, em 2004 na Índia. A partir desse fato, o DCF e os riscos intrínsecos ao seu uso têm sido mais evidenciados na literatura (TAGGART et al., 2007; DAS et al., 2011), sobretudo os riscos de eventos cardiovasculares (MCGETTIGAN; HENRY, 2011).

Diante do exposto, o DCF, além de ser um contaminante inerente a vários efeitos adversos não apenas relacionados à saúde humana, é um fármaco com alta comercialização e comumente detectado em ambientes aquáticos.

3.2 Tratamento para os fármacos

De fato, os compostos farmacêuticos não são removidos completamente pelas tecnologias convencionais de tratamento de água, principalmente devido à baixa biodegradabilidade de suas moléculas (MESTRE et al., 2014). Visto isso, torna-se necessário encontrar novas tecnologias que reduzam ou eliminem completamente a presença desses contaminantes. Sendo assim, algumas tecnologias, como coagulação/floculação, biodegradação, processos oxidativos avançados (YU et al., 2013), filtração por membranas e adsorção, vem sendo extensivamente avaliadas.

Carballa, Omil e Lema (2005) investigaram a remoção de CBZ, DCF, IBU, naproxeno, diazepam, e alguns ingredientes cosméticos pelos processos de coagulação/floculação e flotação, utilizando cloreto férrico (FeCl_3), sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e policloreto de alumínio (PAC). A coagulação/floculação resultou em uma remoção máxima de DCF de 70% e até 25% para os outros fármacos após o tratamento com FeCl_3 . Durante a flotação as remoções foram aproximadamente 35%, 50% para a CBZ e diazepam, respectivamente, e 20-45% para os anti-inflamatórios.

De acordo com Alvarez-Torrellas et al. (2016b), a combinação da adsorção em carvão ativado com outras tecnologias de tratamento é uma tendência recente. Secondes et al. (2014) investigaram a remoção de Amoxicilina (AMX), CBZ, e DCF) através da aplicação simultânea de três processos: ultrafiltração por membrana, adsorção em carvão ativado e ultrassom. Eles observaram que a eficiência de remoção dos contaminantes aumentou de 10 para 99% ao inserir a adsorção em carvão ativado após a ultrafiltração, aumentando ainda para quase 100% após a adição do ultrassom. Pode-se citar, ainda, alguns estudos científicos

que também abordam a remoção de contaminantes emergentes utilizando a adsorção assistida por outras tecnologias de tratamento, tais como Milenkovic, Bojic e Veljkovic (2013) e Hamdaoui e Naffrechoux (2009).

Dos métodos de remoção, a adsorção se destaca pela eficiência, baixo consumo de energia, fácil operação e mínima produção de lodo (PIGATTO et al., 2013). Muitos pesquisadores têm demonstrado bons resultados na remoção de fármacos através dessa tecnologia utilizando diversos adsorventes (ANTUNES et al., 2012; KRAJIŠNIK et al., 2013; RAKIĆ et al., 2015; HASAN; KHAN; JHUNG, 2016).

3.3 Adsorção

A adsorção é um processo de separação em que um determinado componente da fase fluida, denominado adsorvato, é transferido para a superfície de um sólido (adsorvente). Em contrapartida, o processo inverso é chamado de dessorção, em que o adsorvato é transferido do adsorvente para a fase fluida (SING et al., 1985).

De acordo com Ruthven (1984), é possível dividir o fenômeno de adsorção em duas classes principais: adsorção física (também conhecida como fisissorção) e adsorção química (ou quimissorção).

A adsorção física é caracterizada pelo baixo grau de interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do adsorvente, e surge a partir de forças de van der Waals e interações eletrostáticas. Nesse tipo de adsorção, a energia envolvida permanece na faixa de 2 a 6 kcal/mol (aproximadamente 8,37 a 25,10 kJ/mol). A fisissorção é um processo reversível, de forma que a adsorção e a dessorção podem ocorrer inúmeras vezes sem que haja alteração das características do sólido ou do adsorvato (HILL, 2014).

Por outro lado, a adsorção química caracteriza-se pela interação química entre o adsorvato e o adsorvente, envolvendo forças de valência primárias (ligação química). A entalpia que acompanha a quimissorção é significativamente maior à da fisissorção. Geralmente permanece entre 10 a 50 kcal/mol (aproximadamente 41,18 kJ/mol a 209,2 kJ/mol) e, em alguns casos, pode ser superior a 100 kcal/mol (HILL, 2014).

Outra característica que difere a fisissorção da quimissorção é o grau de especificidade da interação sólido/fluido. A fisissorção não é específica e contempla a formação de camadas moleculares sobrepostas. Na quimissorção ocorrem interações altamente específicas entre o adsorvato e o adsorvente, sendo limitada à apenas uma camada de moléculas na superfície

(SCHMAL, 2009). Ambos os tipos de adsorção podem ocorrer simultaneamente, porém, qualquer camada além da primeira deve ser adsorvida fisicamente (HILL, 2014).

No estudo da adsorção, os ensaios cinéticos são essenciais para a determinação do tempo de equilíbrio e a obtenção de um melhor entendimento do mecanismo do processo.

3.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a taxa com que o poluente é removido de soluções aquosas, uma vez que ela controla o tempo de residência da adsorção do adsorvato na interface sólido-líquido. Sendo assim, por meio do estudo cinético, é possível obter informações valiosas sobre o mecanismo de adsorção (HO; MCKAY, 1999).

Segundo Aksu (2005), o processo de adsorção pode ser realizado pelas seguintes etapas: transporte das moléculas de soluto da fase aquosa até a camada limite que circunda o adsorvente; difusão através da camada limite até a superfície externa do adsorvente (difusão externa); transporte das moléculas da superfície para o interior da partícula (difusão intrapartícula) e retenção das moléculas pelos sítios ativos do adsorvente.

De acordo com Liu e Shen (2008), não é possível prever a lei de velocidade de uma reação sem obtenção de dados experimentais, pois a ordem de uma reação química não está diretamente relacionada com o coeficiente estequiométrico da equação.

Diante disso, alguns modelos matemáticos são comumente utilizados para avaliar dados cinéticos experimentais e analisar a cinética de adsorção, tais como o modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

3.3.1.1 Pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi apresentado por Lagergren em 1898 e é baseado na capacidade de sorção na fase sólida em um sistema sólido-líquido (HO; MCKAY, 1999; HO, 2004; AKSU, 2005). Esse modelo é adequado para descrever uma adsorção física entre o adsorvente e o adsorvato, representando interações reversíveis entre eles (PIGATTO et al., 2013; LOGANATHAN et al., 2014; ALVAREZ-GUTIERREZ et al., 2017). O modelo de pseudo-primeira ordem é representado pela Eq.1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq.1})$$

Em que:

k_1 = constante de velocidade de adsorção (min^{-1});

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t = capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1});

t = tempo de adsorção (min).

Ao resolver a equação diferencial Eq.1 e aplicar as condições de contorno ($q_t = 0$ para $t = 0$ e $q_t = q_t$ para $t = t$), tem-se a equação do modelo de pseudo-primeira ordem em sua forma linear (Eq.2).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eq.2})$$

A Eq.2 também pode ser escrita em uma forma não linear, apresentada abaixo:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Eq.3})$$

3.3.1.2 Pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem também é baseado na capacidade de sorção na fase sólida (HO; MCKAY, 1999; AKSU, 2005). Esse modelo foi primeiramente proposto em 1984 por Blanchard et al. em um estudo sobre a remoção de metais pesados utilizando zeólitas naturais (LIU; LIU, 2008; ALVAREZ-GUTIERREZ et al., 2017). O modelo de pseudo-segunda ordem assume que a capacidade de sorção é linearmente proporcional ao quadrado do número de sítios disponíveis no adsorvente (BLANCHARD; MAUNAYE; MARTIN, 1984; HO; MCKAY, 1999; LOGANATHAN et al., 2014). O modelo de pseudo-segunda ordem é representado pela Eq.4.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq.4})$$

Em que:

k_2 = constante de velocidade de adsorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});
 q_t = capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1});
 t = tempo de adsorção (min).

Uma vez resolvida a equação diferencial Eq.4 e aplicado as condições de contorno ($q_t = 0$ para $t = 0$ e $q_t = q_e$ para $t = t$), tem-se a Eq.5 que representa o modelo de pseudo-segunda ordem em sua forma linear.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq.5})$$

A equação do modelo de pseudo-segunda ordem também pode ser apresentada em sua forma não linear após um rearranjo matemático da Eq.6.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{Eq.6})$$

3.3.1.3 Difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula, apresentado por Weber e Morris (1968), é representado pela Eq.7. Esse modelo pode ser usado para identificar o mecanismo e prever a etapa limitante do processo de adsorção.

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (\text{Eq.7})$$

Em que:

q_t = capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1});
 k_{id} = constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$);
 C = constante referente à espessura da camada limite (mg g^{-1}).

Os valores de k_{id} e C , bem como o mecanismo de adsorção podem ser avaliados por meio do gráfico q_t vs $t^{1/2}$ (RUIZ et al., 2010; LABIDI et al., 2016).

De acordo com o modelo de Weber – Morris, o gráfico q_t vs $t^{1/2}$ deve apresentar uma seção linear. Se a reta obtida passar pela origem, a difusão intrapartícula é a única etapa que controla a velocidade do processo. Contudo, se o gráfico obtido apresentar uma multilinearidade, o mecanismo de adsorção consiste em diferentes etapas. No gráfico de difusão intrapartícula, a primeira etapa representa a difusão externa ou da camada limite, a segunda, mais gradual, representa a difusão intrapartícula, e a terceira, por sua vez, a etapa de equilíbrio (LOGANATHAN et al., 2014; ALVAREZ-GUTIERREZ et al., 2017).

Após determinado o tempo de equilíbrio no ensaio cinético, as isotermas de equilíbrio são obtidas em diferentes temperaturas. Com isso, é possível avaliar a capacidade de adsorção e realizar o ajuste dos diferentes modelos teóricos aos dados experimentais.

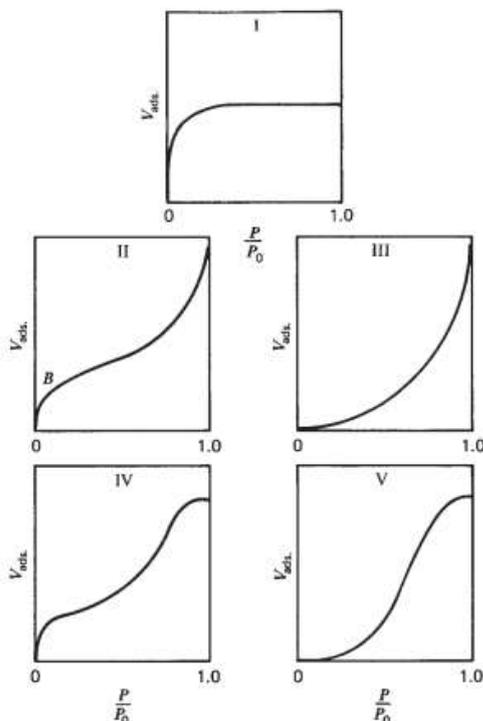
3.3.2 Isotermas de adsorção

Os dados de equilíbrio são apresentados na forma de isotermas de adsorção e são requisitos básicos para um melhor entendimento sobre o mecanismo de processo. As isotermas refletem a relação de equilíbrio entre a quantidade de adsorvato adsorvido e sua concentração em solução à temperatura constante. Para gases, a concentração é dada em termos de concentração molar ou pressão parcial (P/P_0). Já para sistemas sólido/líquido, a concentração do adsorvato geralmente é expressa em unidades mássicas por volume de solução (concentração em solução) ou por massa de adsorvente (concentração no sólido) (MCCABE, 1993).

Mensurar a adsorção na interface gás/sólido constitui uma parte essencial na caracterização de superfícies sólidas, como na determinação da área superficial, volume e distribuição do tamanho do poro do adsorvente a partir da adsorção/dessorção de N_2 (SING et al., 1985).

Hill (2014) e Ruthven (1984) apresentaram a classificação das isotermas, originalmente descrita por Bunauer (1940), conforme a Figura 3.

Figura 3 - Classificação das isotermas segundo Brunauer (1940).



Fonte: Hill (2014).

As isotermas do tipo I são dadas por sólidos microporosos e correspondem à formação de monocamada na superfície do adsorvente, caracterizando uma adsorção em quantidades limitadas. As isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorções físicas e em partículas com ampla variedade de tamanho de poros, onde ocorre a formação de multicamadas e condensação capilar. A isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície do adsorvente em uma superfície plana ou na parede de um poro cujo diâmetro é muito maior que o diâmetro do adsorvato. As isotermas do tipo V ocorrem em casos em que as forças intermoleculares são grandes (RUTHVEN, 1984).

Alguns modelos matemáticos são comumente utilizados para descrever as relações de equilíbrio em um sistema sólido-líquido, tais como os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin. Os parâmetros dessas equações sugerem *insights* sobre as propriedades da superfície do adsorvente e sobre a afinidade adsorvato/adsorvente que auxiliam na compreensão do mecanismo de adsorção.

3.3.2.1 Langmuir

A equação de Langmuir considera que a adsorção ocorre em monocamada em uma superfície com um número finito de sítios idênticos (AKSU, 2005; HAMEED; TAN; AHMAD, 2008). Esse modelo é apresentado pela Eq.8 em sua forma não linear:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq.8})$$

Em que:

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

q_m = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L = constante relacionada à afinidade entre o adsorvato e o adsorvente (L mg^{-1});

C_e = concentração do adsorvato em equilíbrio na solução (mg L^{-1}).

Analisando a equação do modelo, pode-se facilmente deduzir que, a baixas concentrações de adsorvato, a adsorção segue a lei de Henry, de forma que a isoterma adquire um comportamento linear. Em contrapartida, a altas concentrações, o modelo prevê uma capacidade de adsorção constante.

3.3.2.2 Freundlich

O modelo de Freundlich não assume níveis limitados de sorção e sugere que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas ou que suportam sítios de afinidades variadas (AKSU, 2005; VIJAYARAGHAVAN et al., 2006). O modelo também assume que os sítios mais fortes de ligação são primeiramente ocupados e que a força de ligação diminui com a ocupação de sítios (YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011). A equação de Freundlich é representada pela equação abaixo em sua forma não linear:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (\text{Eq.9})$$

Em que K_F ($\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$) e n_F são constantes de relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente. De acordo com Antunes et al. (2012), valores de $1/n_F$ entre 0 e 1 indicam uma adsorção favorável.

3.3.2.3 Sips

Sips, também chamada de isoterma de adsorção Langmuir-Freundlich, é representada pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{q_m (K_S C_e)^{1/n_s}}{1 + (K_S C_e)^{1/n_s}} \quad (\text{Eq.10})$$

Em que K_S (L mg^{-1}) e $1/n_s$ são parâmetros do modelo de isoterma Sips.

O nome Langmuir-Freundlich deriva do comportamento limitante da equação. Para baixas concentrações, a equação reduz ao modelo de Freundlich, não seguindo a lei de Henry. Da mesma forma, a altas concentrações de adsorvato, o modelo reduz à isoterma de Langmuir, assumindo uma adsorção em monocamada (HO; PORTER; MCKAY, 2002).

3.3.2.4 Temkin

O modelo de Temkin assume que, devido às interações entre adsorvente-adsorvato, o calor de adsorção das moléculas diminui linearmente com o aumento das camadas na superfície do sólido. Nesse modelo, a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação, até atingir uma energia de ligação máxima (HAMEED; TAN; AHMAD, 2008; YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011; ALVAREZ-TORRELLAS et al., 2016b). A isoterma de Temkin pode ser expressa pela Eq.11:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (\text{Eq.11})$$

Em que:

b_T = constante de Temkin relacionada ao calor de adsorção ($J mol^{-1}$);

K_T = constante de equilíbrio isotérmica relacionada à máxima energia de ligação ($L mg^{-1}$);

R = constante universal dos gases ($8,314 J mol^{-1} K^{-1}$);

T = temperatura da solução (K).

A construção das isotermas de adsorção permite a análise e a determinação dos parâmetros termodinâmicos.

3.3.3 Análise Termodinâmica

A análise termodinâmica é essencial no estudo do processo de adsorção. Por meio dos parâmetros termodinâmicos é possível obter informações a respeito do mecanismo de adsorção.

Os parâmetros termodinâmicos podem ser obtidos a partir da variação da constante de equilíbrio (k_0) com a temperatura, segundo metodologia originalmente proposta por Biggar e Cheung em 1973, e também utilizada por vários pesquisadores (KHAN; SINGH, 1987; HUANG et al., 2007; XIAOFENG; LIAN; JING, 2007; FAN et al., 2016).

Para um processo de adsorção, k_0 é definido como:

$$k_0 = \frac{a_s}{a_e} = \frac{\gamma_s q_e}{\gamma_e C_e} \quad (\text{Eq.12})$$

Em que a_s e a_e são a atividade de adsorvato adsorvido e do adsorvato em solução no equilíbrio respectivamente, γ_s e γ_e são o coeficiente de atividade do adsorvato adsorvido e do adsorvato em solução respectivamente, e q_e e C_e são a concentração do adsorvato na fase sólida ($mg g^{-1}$) e do adsorvato em solução no equilíbrio ($mg L^{-1}$).

A expressão de k_0 pode ser simplificada a partir do conceito da Lei de Henry, apresentada para soluções diluídas (RUTHVEN, 1985). Para soluções diluídas, $C_e \rightarrow 0$ e $q_e \rightarrow 0$, de tal forma que os coeficiente de atividade γ_e e γ_s se aproximam da unidade. Logo, para soluções diluídas, a Eq.13 pode ser escrita:

$$\lim_{C_s \rightarrow 0} \frac{q_e}{C_e} = \frac{a_s}{a_e} = k_0 \quad (\text{Eq.13})$$

Em que k_0 a diferentes temperaturas é determinado pelo gráfico $\ln(q_e/C_e)$ vs q_e a partir da extrapolação $q_e \rightarrow 0$.

Dessa forma, a variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0) pode ser determinada através da Eq.14.

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_0 \quad (\text{Eq.14})$$

Em que R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

A variação de entalpia padrão (ΔH^0) e a variação de entropia padrão (ΔS^0) podem ser determinadas a partir da Eq.15, denominada equação de Van 't Hoof.

$$\ln k_0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{Eq.15})$$

Plotando o gráfico $\ln k_0$ vs $1/T$ e realizando um ajuste linear dos dados, os valores de ΔH^0 e ΔS^0 são determinados a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente.

3.3.4 Utilização de carvão ativado na adsorção

A adsorção em carvão ativado tem sido considerada uma das melhores tecnologias disponíveis para a remoção de compostos orgânicos, sendo predominante na purificação de água com baixas concentrações de poluentes (MESTRE et al., 2011). Características como elevada área específica (maior que $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), propriedades químicas de superfície e estrutura de poros bem desenvolvidas, fazem com que o carvão ativado seja um adsorvente mundialmente utilizado no tratamento de água (YU et al., 2008; CARDOSO et al., 2011b; YU et al., 2014; ALVAREZ-TORRELLAS et al., 2016b).

Além das características físicas, a fonte de material orgânico utilizado na produção de carvão ativado, bem como as condições experimentais empregadas no processo de ativação, também influenciam na capacidade de adsorção (ATTIA; GIRGIS; FATHY, 2008; CARDOSO et al., 2011b).

De acordo com Cardoso et al. (2011b) e Macedo et al. (2006), o carvão pode ser ativado a partir de várias metodologias envolvendo processos físicos e/ou químicos, ambos a

altas temperaturas. Na ativação física ocorre o tratamento térmico do material previamente carbonizado através de gases oxidantes, tais como o ar à 623-833 K ou vapor e/ou CO₂ à 1073-1373 K. Já na ativação química, o material precursor não carbonizado é tratado com soluções de agentes desidratantes, como H₃PO₄, ZnCl₂, H₂SO₄, e KOH, seco à 373-393 K para a eliminação da água, e posteriormente carbonizado à 673-1073 K (CARDOSO et al., 2011b).

Contudo, a viabilidade econômica tem sido uma desvantagem na utilização de carvão ativado comercial (CAC) devido ao seu alto custo e necessidade de regeneração, o que torna seu uso menos viável em larga escala (MESTRE et al., 2011; YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011; MESTRE et al., 2014). Nesse contexto, carvões ativados preparados a partir de biomassas como casca de coco, caroço de pêssego, caroço de azeitona, casca de arroz, entre outros, podem ser uma opção promissora, frente ao CAC disponível, com o objetivo de diminuir os custos do processo.

A eficiência da utilização de carvão ativado no tratamento de água e águas residuais tem sido demonstrada em vários estudos na literatura. Esses estudos são principalmente focados em remoção de metais (XIN; GAO; MANG, 2007; ASUQUO et al., 2017), pesticidas (GUPTA et al., 2011; DAIEM et al., 2015), corantes (CALVETE et al., 2010; MACHADO et al., 2011) e compostos fenólicos (HAMEED; TAN; AHMAD, 2008; LIU et al., 2009), em especial, fármacos (CABRITA et al., 2010; MESTRE et al., 2011; MANSOURI et al., 2015).

Bhadra, Seo e Jung (2016) investigaram a adsorção de diclofenaco (DCF) em CAC e carvão ativado modificado quimicamente utilizando ácido sulfúrico e persulfato de amônia em diferentes concentrações. Eles obtiveram um aumento significativo na remoção do fármaco após a modificação química quando comparado ao CAC, obtendo capacidades máximas de adsorção de 490 mg g⁻¹ e 83 mg g⁻¹, respectivamente.

Baccar et al. (2012) realizaram um estudo sobre a utilização de carvão ativado preparado a partir de subprodutos agrícolas na remoção de compostos farmacêuticos. Em especial para o DFC, a capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 56,2 mg g⁻¹. Ao avaliarem a adsorção competitiva dos fármacos, obtiveram remoção superior a 70%, indicando a alta capacidade do adsorvente na remoção de múltiplos fármacos.

Larous e Meniai (2016) estudaram a remoção de DCF de soluções aquosas através da adsorção em carvão ativado preparado a partir do caroço de azeitona. Eles obtiveram uma alta capacidade de adsorção apesar da baixa área específica encontrada para o adsorvente, e inferiram a importância da disponibilidade de grupos funcionais na superfície do carvão para uma elevada remoção. Os autores avaliaram o efeito do pH, dosagem de adsorvente e

concentração da solução. Os estudos cinéticos mostraram que o equilíbrio foi alcançado em 30 min (0,25 g de adsorvente e $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$), e que o processo de adsorção prossegue por difusão externa e difusão intrapartícula.

Pouretedal e Sadegh (2014) utilizaram nanopartículas de carvão ativado preparadas a partir de madeira de vinha na remoção de AMX, tetraciclina (TC), penicilina e cefalexina de soluções aquosas. As capacidades máximas de adsorção obtidas foram $2,69 \text{ mg g}^{-1}$, $1,98 \text{ mg g}^{-1}$, $8,41 \text{ mg g}^{-1}$ e $7,08 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

Saucier et al. (2015) investigaram a adsorção de DFC e nimesulida (NM) de soluções aquosas em carvão obtido da casca de cacau e ativado por microondas. As capacidades máximas de adsorção obtidas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ foram $63,47 \text{ mg g}^{-1}$ e $74,81 \text{ mg g}^{-1}$ para o DCF e NM, respectivamente. Ao estudar a adsorção em efluentes hospitalares sintéticos compostos por fármacos, açúcar, ureia e outros componentes inorgânicos, obtiveram uma eficácia em torno de 90% na remoção dos produtos farmacêuticos contidos nos efluentes.

Embora a utilização de carvão ativado preparado a partir de matérias-primas de menor custo seja uma estratégia de economia do processo, o custo de produção do carvão ainda se torna mais elevado quando comparado à simples utilização de matérias primas naturais como adsorvente. Como uma opção frente aos adsorventes convencionais, os biossorventes se destacam pelo baixo custo e alta eficiência. (AKSU, 2005; MIMURA et al., 2010; PIGATTO et al., 2013).

3.3.5 Biossorção

Biossorção é o processo de remoção de poluentes de soluções aquosas através dos mecanismos de adsorção em que se utiliza materiais biológicos chamados biossorventes (REDDY et al., 2011; MATOUQ et al., 2015). Essa tecnologia tem sido uma alternativa promissora na remoção de poluentes, em especial, àqueles que não são biodegradáveis e são alvo de grande preocupação pela toxicidade e persistência no ambiente (AKSU, 2005; VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008).

Subprodutos industriais e resíduos agrícolas proporcionam fontes economicamente viáveis de biossorventes, fazendo com que a biossorção seja um método alternativo e de baixo custo (AKHTAR et al., 2007; REDDY et al., 2011; ZAFAR et al., 2015), além de reduzir o uso de produtos químicos perigosos como adsorventes (REDDY et al., 2010a). De acordo com Zafar et al. (2015), a lignina e a celulose são os principais constituintes dos subprodutos

agrícolas, o que leva o bioissorvente a ter grande variedade de grupos funcionais, tais como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, éteres e fenólicos, favorecendo a bioissorção.

No entanto, a capacidade de adsorção de subprodutos agrícolas *in natura* é em geral baixa, e muitas vezes é necessário um pré-tratamento que ajuda a expor os sítios ativos, visto que a adsorção ocorre principalmente na superfície da biomassa (VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008; REDDY et al., 2012; ABDOLALI et al., 2014). Nesse sentido, a modificação química tende a melhorar as propriedades dos adsorventes e aumentar a capacidade de adsorção. De acordo com Vijayaraghavan e Yun (2008), Abdolali et al. (2014) e Zafar et al. (2015), alguns agentes químicos, a saber, alguns ácidos orgânicos, ácidos minerais, hidróxido de sódio, etanol e acetona são comumente utilizados nessa etapa. Para os autores, o tratamento ácido é muitas vezes mais sucedido devido à remoção de impurezas no interior dos poros e íons que podem bloquear os locais de ligação.

Além da composição do bioissorvente, alguns aspectos devem ser considerados na bioissorção. Assim como na adsorção, o efeito do pH, dosagem de adsorvente, velocidade de agitação, temperatura e tempo de contato devem ser avaliados a fim de determinar a influência dos mesmos no mecanismo do processo e na eficiência do adsorvente. Sobretudo na bioissorção, as características de superfície são importantíssimas, visto que a estrutura dos poros e a área específica do bioissorvente, muitas vezes não são tão favoráveis ao processo de adsorção.

Na literatura, várias pesquisas têm sido voltadas para o desenvolvimento e aplicação de novos materiais bioissorventes no tratamento de água e águas residuais. Encontra-se com facilidade estudos que utilizam biomassas como casca e farelo de arroz, mucilagem, serragem, microrganismos, entre outros, para a adsorção de metais (GHAEDI et al., 2010; MIMURA et al., 2010; ALBADARIN et al., 2011; ZAFAR et al., 2015; JONES et al., 2016). Contudo, a utilização de bioissorventes na remoção de poluentes orgânicos ainda é considerada alvo de poucos estudos (VILLAESCUSA et al., 2011). No entanto, parte dos já existentes é voltada para a remoção de corantes, como nos trabalhos reportados por Cardoso et al. (2011a), Cardoso et al. (2011b), Da Silva et al. (2011) e Postai et al. (2016).

Em especial, para os fármacos, há uma escassez com relação aos estudos relacionados à bioissorção. Alguns dos trabalhos encontrados são descritos a seguir.

Antunes et al. (2012) investigaram a remoção de DCF de soluções aquosas utilizando bagaço de uva Isabel *in natura*. Os autores obtiveram uma adsorção de natureza física, em multicamadas e remoção de aproximadamente 20% após um tempo de equilíbrio de 24 horas.

Villaescusa et al. (2011) compararam a biossorção de paracetamol utilizando três resíduos agrícolas gerados após a produção de vinho (talo de uva, casca de Yohimbe e cortiça) sem tratamento prévio. Dentre os biossorventes analisados, o talo de uva foi o que apresentou a maior capacidade de adsorção ($1,74 \text{ mg g}^{-1}$). Os pesquisadores afirmaram que, apesar da reduzida capacidade de adsorção da biomassa, o resíduo pode ser descartado após sua combustão em condições controladas, visto que este já é o seu destino comum após a produção de vinho.

Rathod et al. (2015) utilizaram nanocelulose preparada a partir da alga *Ulva lactuca* na remoção de TC. O equilíbrio foi alcançado dentro de 2 horas e a capacidade de adsorção encontrada foi de $7,73 \text{ mg g}^{-1}$. Os estudos do equilíbrio de adsorção e dos parâmetros termodinâmicos mostraram que o processo foi endotérmico e espontâneo nas condições analisadas, e ocorreu em uma superfície heterogênea de nanocelulose.

Dentre as tecnologias propostas para o tratamento de água e águas residuais, a utilização da MO tem sido alvo de recentes pesquisas, e ganhou destaque pela sua versatilidade, agindo não apenas em tratamentos físico-químicos, como um poderoso coagulante natural, mas, sobretudo, na adsorção.

3.3.5.1 *Moringa oleifera* Lam.

Moringa oleifera é uma planta nativa da Índia composta por quatorze espécies e pertencente à família *Moringaceae* (NDABIGENGESERE; SUBBA NARASIAH, 1998; FARROKHZADEH et al., 2013). *Moringa oleifera* Lam. (MO) é a espécie mais difundida e mais utilizada mundialmente, cresce rapidamente em baixas altitudes (NDABIGENGESERE; SUBBA NARASIAH, 1998), é tolerante à seca (AKHTAR et al., 2007) e é amplamente cultivada na Índia e outros países tropicais (MENEGHEL et al., 2013; REDDY et al., 2012).

A planta é considerada medicinal, de alto valor nutricional e também fonte de óleo vegetal (MENEGHEL et al., 2013; NDABIGENGESERE; SUBBA NARASIAH, 1998; AKHTAR et al., 2007). Além dessas características, a eficiência da semente de MO como um coagulante natural no tratamento de água tem sido comprovada em diversos estudos (PRITCHARD et al., 2010b; VIEIRA et al., 2010; MADRONA et al., 2012). De acordo com Pritchard et al. (2010a), as sementes de MO contêm uma proteína solúvel; um polieletrólito catiônico natural que provoca a coagulação. Dessa forma, podem ser uma alternativa viável para a substituição de sais de alumínio no tratamento de água (NDABIGENGESERE; SUBBA NARASIAH, 1998).

Figura 4 – *Moringa oleifera* Lam. (A) árvore (B) vagens (C) sementes envolta pela casca.



Fonte: Elaborada pela autora.

Além da semente, as demais partes do fruto da MO também têm sido alvo de recentes estudos na busca de novos materiais bioSORVENTES, bem como potenciais aplicações desses materiais .

Devido à sua composição, a MO apresenta características que favorecem a bioSORÇÃO (AKHTAR et al., 2007; REDDY et al., 2011). De acordo com Akhtar et al. (2007), a vagem de MO é composta por 15,6% de celulose, 11,1% de hemicelulose, 10,7% de lignina e 13,8% de fibra bruta. Como consequência, ela apresenta uma variedade de grupos funcionais que podem participar efetivamente do processo de adsorção, de forma a aumentar a capacidade de bioSORÇÃO. Alguns estudos de bioSORÇÃO que utilizam a moringa estão apresentados a seguir:

Reddy et al. (2010a) avaliaram a bioSORÇÃO de Pb (II) utilizando as folhas de MO quimicamente modificadas com NaOH e ácido cítrico. Os autores obtiveram uma capacidade de adsorção máxima de 183,63 mg g⁻¹ à 20 °C. Eles observaram que a bioSORÇÃO do metal foi largamente dependente do pH da solução, e inferiram que a variedade de grupos funcionais presente na superfície do adsorvente contribuiu para a obtenção desse comportamento. Através das análises termodinâmicas, o processo foi considerado espontâneo e endotérmico. No estudo de regeneração do bioSORVENTE, cinco ciclos de adsorção/dessorção foram realizados utilizando HCl 0,4 mol L⁻¹, obtendo uma eficiência de 99,34% no primeiro e 95,45% no último ciclo.

Matouq et al. (2015) investigaram a utilização da vagem de moringa na adsorção de metais pesados (cobre, níquel, cromo e zinco). Os autores concluíram que o aumento da temperatura favorece a bioSORÇÃO de cobre e níquel, enquanto que na bioSORÇÃO de cromo, a remoção é desfavorecida. As maiores remoções foram encontradas utilizando 1g 100 mL⁻¹ de adsorvente (90%, 70%, 95% e 26% para o cobre, níquel, cromo e zinco, respectivamente).

Diante dos resultados, a vagem de Moringa não foi considerada pelos autores como um bom bioissorvente na remoção de zinco.

Akhtar et al. (2007) avaliaram o potencial de bioissorção da vagem de MO na remoção de poluentes orgânicos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e cumeno). O processo foi considerado exotérmico e espontâneo e com capacidades máximas de adsorção de $624,88 \text{ mg g}^{-1}$, $829,26 \text{ mg g}^{-1}$, $1061,67 \text{ mg g}^{-1}$ e $1081,71 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

Reddy et al. (2010b) investigaram a bioissorção de Ni (II) utilizando cascas de MO. Parâmetros como pH da solução, dosagem de adsorvente, tempo de contato e temperatura foram avaliados. A capacidade máxima de bioissorção de Ni (II) foi $30,38 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 6. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de bioissorção foi endotérmico e espontâneo nas condições analisadas.

Meneghel et al. (2013), avaliaram as sementes de MO na bioissorção de Cádmiio. Nesse estudo, a melhor adsorção de Cd foi obtida em pH, utilizando 400 mg de adsorvente em um tempo de contato de 160 min. Os autores consideraram que o processo ocorreu em multicamadas, obtendo uma capacidade máxima de $7,864 \text{ mg g}^{-1}$ para a monocamada. Ao comparar os resultados com a adsorção em carvão ativado, o bioissorvente apresentou percentuais de remoção inferiores, porém, os autores infeririam que a MO é uma alternativa interessante para o tratamento de água contaminada com Cd.

Alsharaa et al. (2016) reportaram o uso da semente de MO na bioissorção de trihalometanos, halo-cetonas e halo-éteres. Eles obtiveram um percentual de remoção de 90,3%, 86% e 94,3%, respectivamente, a partir de uma concentração inicial de 15 mg L^{-1} . Através da caracterização do bioissorvente, os autores sugeriram que grupos funcionais, bem como as propriedades de superfície foram responsáveis pela alta eficiência de remoção dos poluentes orgânicos.

Sharma (2008) avaliaram a bioissorção de Cd (II) e Pb (II) utilizando sementes de MO. As eficiências máximas de remoção obtidas foram 85,10% e 96,10%, respectivamente. Ao investigarem a adsorção em soluções de mistura binária, remoções máximas de 76,59% e 81,10% foram obtidas. Os melhores resultados nos ensaios de dessorção foram obtidos utilizando ácido cítrico como eluente, com eficiências de 99,24% e 99,10% para o primeiro e 69,26% e 76,51% para o quinto ciclo, respectivamente.

A partir de uma breve revisão na literatura, torna-se evidente o fato de que a maioria dos estudos relacionados à bioissorção, em especial os que utilizam MO, é focada na remoção de metais pesados. Adicionalmente, dentre os trabalhos publicados no âmbito científico, os

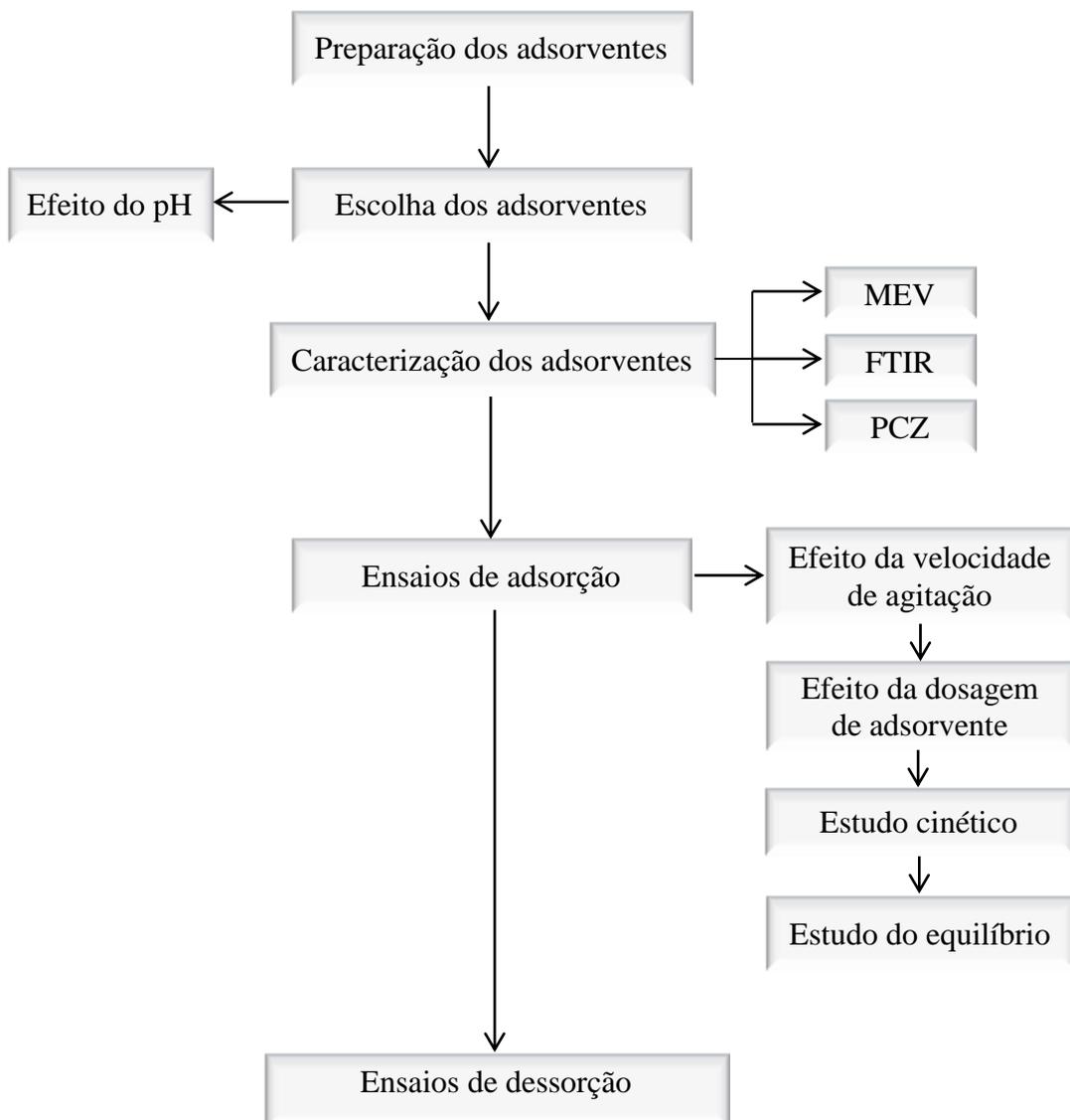
que reportam a capacidade de bioadsorção da vagem de MO são escassos, sobretudo na remoção de poluentes orgânicos.

Nesse contexto, em relação à bioadsorção de fármacos, ainda há muito a ser explorado. No entanto, a MO vem se mostrando como uma alternativa viável devido à sua versatilidade, e baixo custo e fácil obtenção.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental da pesquisa foi conduzida no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental, do Departamento de Engenharia Química (DEQ), da Universidade Estadual de Maringá (UEM). O estudo se deu em duas macro etapas: a escolha dos adsorventes e o estudo em batelada de adsorção. O fluxograma completo do procedimento experimental está apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Etapas de estudo.



4.1 Escolha dos adsorventes

A escolha dos adsorventes a serem utilizados no estudo ocorreu em duas etapas. Primeiramente foram realizados ensaios preliminares que avaliaram o percentual de remoção do fármaco em diferentes carvões ativados e materiais biossorventes obtidos a partir MO. Todos os ensaios foram conduzidos em três diferentes pHs (5, 7 e 10), fixando a massa de adsorvente de 0,1 g.

Três tipos de carvão ativado foram testados, sendo dois deles de origem vegetal (obtidos do côco de dendê e do côco de babaçú) e um de origem animal (carvão de osso). Os biossorventes testados foram obtidos a partir da semente, casca da semente e vagem da MO *in natura*.

Com os resultados dos ensaios preliminares de biossorção, o biossorvente com maior percentual de remoção do fármaco foi submetido a dois tipos de modificação química: tratamento ácido utilizando HCl e tratamento básico utilizando NaOH. Dentre os adsorventes testados, foram escolhidos para dar sequência aos estudos de adsorção um carvão ativado e um material biossorvente.

4.2 Preparação dos adsorventes

4.2.1 Carvão ativado

O preparo do carvão ativado foi realizado de acordo com a metodologia adaptada de Álvarez-Torrellas (2016).

Os carvões ativados utilizados foram fornecidos pela empresa Purific, localizada na cidade de Maringá-PR. Os adsorventes foram lavados sucessivamente, a fim de remover as impurezas do interior dos poros e retirar o carvão de menor densidade, e posteriormente secos em estufa a 110⁰C por 24 horas. Os adsorventes obtidos dessa etapa provenientes do carvão de côco de dendê, de côco de babaçú e do carvão de osso foram denominados CD, CB e CO, respectivamente.

4.2.2 *Moringa oleifera* Lam.

Os frutos da *Moringa oleifera* Lam. foram colhidos na cidade de Aracajú-SE. O preparo da semente, vagem e casca utilizados como bioissorvente na remoção de diclofenaco é escrito a seguir.

4.2.2.1 *Semente*

O preparo da semente foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Sharma et al. (2006) com adaptações.

Inicialmente, as sementes foram descascadas, lavadas com água destilada, para a remoção das sujidades, e secas em estufa por 65⁰C por 24 horas. Em seguida, foram trituradas em liquidificador e peneiradas a 32 mesh para a padronização granulométrica. O material obtido dessa etapa foi denominado SM.

4.2.2.2 *Vagem e casca*

A vagem e a casca foram preparadas de acordo com a metodologia adaptada de Kumar e Gaur (2011). Inicialmente, foram lavadas separadamente com água destilada a 60⁰C até que a água de lavagem ficasse visualmente límpida. Os materiais foram, então, secos em estufa a 60⁰C até massa constante, triturados em liquidificador e peneirados para padronização granulométrica de 32 mesh. As vagens e as cascas provenientes dessa etapa foram denominadas VM e CM, respectivamente.

4.2.2.3 *Vagem quimicamente tratada*

O tratamento químico aplicado na vagem in natura foi realizado segundo metodologia de Tavares (2016) adaptada de Kumar e Gaur (2011). Como agentes de tratamento, foram utilizadas soluções de HCl como agente ácido e NaOH como agente básico, ambas a 0,1 mol L⁻¹.

Para o preparo dos bioissorventes, a vagem (VM) foi adicionada ao agente de tratamento a uma proporção de 1:3 (massa de adsorvente/volume de solução) e mantida a uma agitação de 80 rpm por 30 min a 25⁰C. O material foi filtrado, lavado com água ultrapura até a estabilização do pH da água de lavagem, e seco em estufa a 60⁰C até massa constante. Os

biossorventes obtidos após modificação química da vagem com tratamento ácido e básico foram denominados VA e VB, respectivamente.

4.3 Distribuição granulométrica – carvão ativado

Para a distribuição granulométrica, utilizou-se 100 g de carvão ativado e um conjunto de peneiras com Tyler 20, 28, 35 e 48, que permaneceram em um sistema vibratório até que a massa retida em cada peneira permanecesse constante. A fração de sólidos ($\Delta\phi$) foi calculada a partir da Eq.16.

$$\Delta\phi = \frac{\text{massa de CA retida na peneira (g)}}{\text{massa de CA total retida no conjunto de peneiras (g)}} \quad (\text{Eq. 16})$$

Os diâmetros de abertura das peneiras utilizadas na separação estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Abertura das peneiras para a distribuição granulométrica.

Diâmetro da peneira (mesh)	Diâmetro de abertura (mm)
20	0,833
28	0,589
35	0,417
48	0,295

4.4 Preparo da solução de Diclofenaco

No estudo, as soluções de diclofenaco de potássio (pureza > 98%) foram preparadas a uma concentração de 50 mg L⁻¹ em água destilada, ajustadas em pH 7, e mensuradas em um espectrofotômetro UV-VIS (HACH DR 5000) a um comprimento de onda de 276 nm, segundo curva de calibração. O pH foi ajustado com auxílio de um pHmetro (ThermoScientific®, modelo Orion Versa Star), utilizando soluções de NaOH e HCl, ambas a 0,1 mol L⁻¹.

4.5 Caracterização dos adsorventes escolhidos

Após a escolha dos adsorventes a serem utilizados, a caracterização dos mesmos foi realizada a fim de analisar as suas características e como elas influenciam no processo de adsorção.

As características morfológicas de superfície foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com auxílio de um microscópio Superscan SS550. Para essa análise as amostras foram recobertas com ouro a uma espessura de aproximadamente 30 nm.

A espectroscopia vibracional na região infravermelha via Transformada de Fourier foi utilizada para determinar os grupos funcionais presentes nos adsorventes. Para a análise, as amostras de carvão e moringa foram misturadas em KBr a uma proporção de 1:100 e 1:500 (massa de amostra/massa de KBr), respectivamente, e moldadas em forma de pastilhas. Os espectros de FTIR foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} em um espectrofotômetro Vertex 70v (Bruker), para as amostras antes e após a adsorção de diclofenaco.

Os adsorventes também foram caracterizados pela determinação do ponto de carga zero (PCZ). O PCZ é considerado o pH em que a densidade de cargas elétricas da superfície são iguais a zero (BACCAR et al., 2012). A sua determinação foi realizada segundo metodologia adaptada de Regalbuto e Robles (2004) chamada “experimento dos 11 pontos”. O procedimento consistiu em adicionar 50 mg de adsorvente em 50 mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial (2 - 12), e medir o pH após 24 horas de equilíbrio sob agitação à temperatura ambiente (25 ± 2) °C. As amostras foram ajustadas com soluções de HCl e NaOH, ambas a 0,1 mol L^{-1} . Através do gráfico de pH_{final} vs $\text{pH}_{\text{inicial}}$, o PCZ é determinado através da faixa em que o pH_{final} se mantém constante independente do $\text{pH}_{\text{inicial}}$.

4.6 Metodologia de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata e a partir do contato de 50 mL de solução de diclofenaco, em pH 7, com o adsorvente, mantidos em banho termostático (Banho Dubnoff, QUIMIS) em temperatura e agitação controladas.

Os parâmetros temperatura, massa de adsorvente, velocidade e tempo de agitação foram alterados de acordo com o objetivo do ensaio. Após a agitação, as amostras foram filtradas e suas concentrações mensuradas. Para a adsorção em carvão ativado, as amostras foram filtradas em papel filtro. Enquanto para a biossorção foram utilizadas membrana de 0,45 μm .

4.7 Ensaios de adsorção

A fim de determinar as melhores condições para o estudo cinético e de equilíbrio, foram realizados ensaios de adsorção analisando o efeito da massa de adsorvente e da velocidade de agitação. Para tanto, os ensaios de adsorção foram realizados a 25 °C durante 6 horas, utilizando uma solução de diclofenaco a 50 mg L⁻¹ em pH 7.

As capacidades de adsorção foram obtidas, q_t (mg g⁻¹), e as eficiências de remoção de DCF, %R, foram calculadas de acordo com a Eq.17 e 18, respectivamente.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{m} \quad (\text{Eq.17})$$

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) 100 \quad (\text{Eq.18})$$

Em que C_0 é a concentração de DCF inicial em solução (mg L⁻¹), C_t é a concentração de DCF em solução no tempo t (mg L⁻¹), V o volume de solução aquosa (L) e m a massa de adsorvente (g).

4.7.1 Efeito da velocidade de agitação

Inicialmente, ensaios avaliando o efeito da velocidade de agitação foram realizados. Em todos os testes, a adsorção foi conduzida utilizando 0,1 g de adsorvente, analisando o percentual de remoção do fármaco em três velocidades de agitação: 100, 150 e 200 rpm.

4.7.2 Efeito da massa de adsorvente

Após a determinação do efeito da velocidade de adsorção, ensaios para avaliar a influência do efeito da massa de adsorvente foram realizados a partir das seguintes dosagens: 0,025, 0,050, 0,100, 0,150, 0,200 e 0,300 g de adsorvente. As melhores condições foram obtidas baseando-se nos valores de capacidade de adsorção encontrados para cada adsorvente.

4.7.3 Estudo cinético de adsorção

Após avaliados os efeitos de velocidade de agitação e massa de adsorvente, avaliou-se também o efeito do tempo de contato. Nos ensaios cinéticos, as amostras foram mantidas em

agitação de 150 rpm a 25^oC. Amostras foram tomadas em intervalos de tempo pré-determinados, até que o equilíbrio fosse alcançado, ou até que não houvesse variação significativa de concentração da solução.

Para a biossorção, o ensaio foi realizado tomando amostras no intervalo de tempo de 5 a 1440 min. Para a adsorção em carvão ativado, o ensaio foi realizado durante 48 horas, tomando amostras no intervalo de 5 a 2880 min.

4.7.4 Estudo do equilíbrio de adsorção

A fim de estudar o equilíbrio da adsorção, bem como o efeito da temperatura no processo, isotermas de equilíbrio foram obtidas em quatro temperaturas distintas (25, 35, 45 e 55 °C). O experimento foi conduzido variando a concentração de DCF de 20 a 200 mg L⁻¹, e fixando, rotação de 150 rpm e pH 7. Para a adsorção em carvão ativado fixou-se a massa de adsorvente de 0,05 g e tempo de contato de 30 horas. Já para a biossorção, a adsorção foi conduzida fixando 0,1 g de adsorvente e tempo de contato de 6 horas.

4.8 Ensaio de dessorção

Os ensaios de dessorção foram conduzidos de acordo com a metodologia adaptada de Pouretedal e Sadegh (2014).

Inicialmente, o processo de adsorção foi realizado fixando os seguintes parâmetros: concentração inicial de 50 mg L⁻¹ em pH 7 e 0,1 g de adsorvente. Após o tempo de contato, as amostras foram filtradas e o adsorvente seco em estufa por 80^oC por 12 horas. Posteriormente o adsorvente foi pesado e utilizado no processo de dessorção. Nesse processo, a capacidade de recuperação dos adsorventes foi avaliada utilizando água destilada e soluções de NaOH e HCl, ambas a 0,5 mol L⁻¹, como eluentes. Os ensaios de dessorção foram conduzidos durante 6 horas, tomando amostras nos intervalos de 1h, 2h, 4h e 6h, a 25^oC e velocidade de agitação de 150 rpm. As amostras foram filtradas e suas concentrações mensuradas.

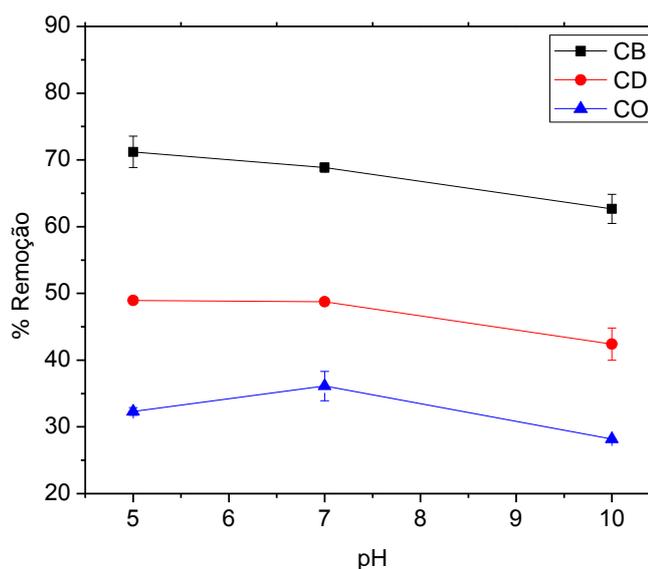
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Seleção dos adsorventes

A fim de determinar o adsorvente com as melhores características para a remoção de diclofenaco, uma seleção entre diferentes carvões ativados e materiais biossorventes obtidos do fruto da MO foi realizada.

As Figuras 6, 7 e 8 mostram as remoções obtidas em três diferentes pHs (5, 7 e 10) para os três tipos de carvão ativado (CB, CD e CO), para os biossorventes sem tratamento (SM, CM e VM) e para a vagem após tratamento químico (VA e VB), respectivamente.

Figura 6 – Remoção de diclofenaco por CB, CD e CO em função do pH da solução à 25°C, 150 rpm, 0,1g de adsorvente e 50 mg L⁻¹ de diclofenaco durante 6 horas.



Analisando a Figura 6, verifica-se que o carvão ativado de babaçú obteve a maior remoção do fármaco em toda a faixa de pH analisada. Logo, CB foi escolhido para dar continuidade ao estudo de adsorção.

Os resultados representados nas Figuras 7 e 8 permitem comparar as remoções para os distintos biossorventes testados. Entre os biossorventes analisados, com e sem tratamento, a remoção de DCF obtida utilizando a vagem de moringa após modificação química com HCl foi superior às demais em todas as condições de pH analisadas. Assim, a VA foi o biossorvente escolhido para dar seguimento aos estudos.

Figura 7 – Remoção de diclofenaco por SM, CM e VM em função do pH da solução à 25°C, 150 rpm, 0,1g de adsorvente e 50 mg L⁻¹ de diclofenaco durante 6 horas.

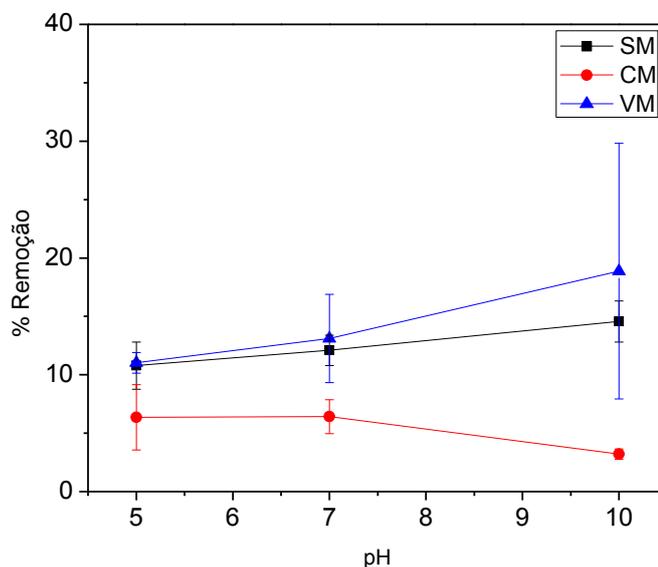
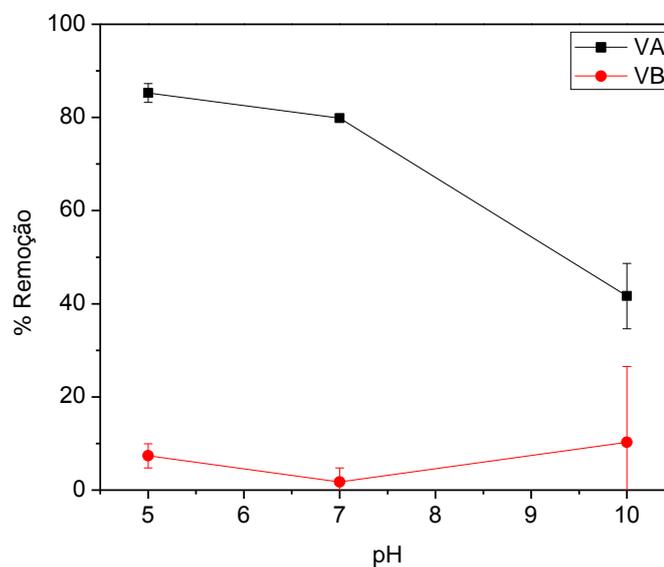


Figura 8 – Remoção de diclofenaco por VA e VB em função do pH da solução à 25°C, 150 rpm, 0,1g de adsorvente e 50 mg L⁻¹ de diclofenaco durante 6 horas.



Foram observados desvios consideráveis nos ensaios de adsorção em pH básico utilizando os materiais biossorventes, em especial, os obtidos pela vagem de moringa sem tratamento (VM) e pela vagem de moringa após tratamento básico (VB). Esse desvio pode ser explicado pela composição do biossorvente de aproximadamente 11,1% de lignina (AKHTAR et al., 2007).

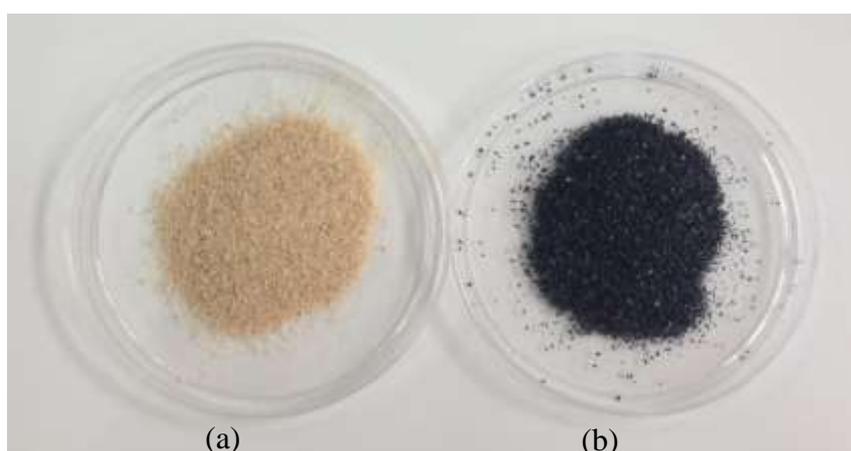
A lignina é um polímero aromático com estrutura molecular complexa, sendo um dos três principais componentes das paredes celulares secundárias das plantas, contribuindo para uma rigidez estrutural (ZHAO et al., 2010). De acordo com Saliba et al. (2001), no processo de produção de papel e celulose, a lignina é extraída da polpa de celulose na etapa de digestão da madeira. O processo de digestão ocorre em meio básico e em elevadas temperaturas, condições nas quais a lignina se torna altamente solúvel.

Diante disso, provavelmente em pH 10, uma pequena parte da lignina presente no biossorvente se solubilizou e interferiu na leitura de absorbância, visto que a lignina é lida em um comprimento de onda de 280 nm (FUKUSHIMA et al., 2000). Devido à concentração das soluções utilizadas nos ensaios ser baixa, o mínimo de interferência ocasionada por essa solubilização acarretou em uma aleatoriedade dos resultados e, como consequência, desvios significativos.

Apesar de os desvios obtidos para alguns biossorventes não permitir a análise precisa da remoção do fármaco em diferentes pHs, a VA ainda se mostrou como o biossorvente com a maior remoção, apresentando um comportamento padrão e suscetível de repetição sem variações significativas de remoção, mesmo em pH básico.

Os adsorventes escolhidos para o estudo estão ilustrados na Figura 9.

Figura 9 – Adsorventes utilizados: VA (a) e CB (b).

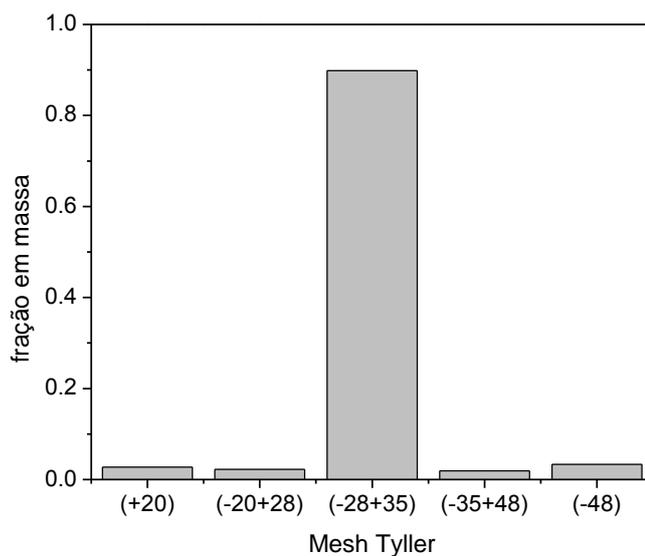


O efeito do pH da solução na adsorção de DCF será descrito com maiores detalhes na seção 5.4.1. Após a escolha dos adsorventes utilizados no estudo, a caracterização dos mesmos foi realizada, a fim de obter um melhor entendimento sobre as suas propriedades e, dessa forma, corroborar os resultados e elucidar o mecanismo da adsorção.

5.2 Distribuição granulométrica - carvão ativado

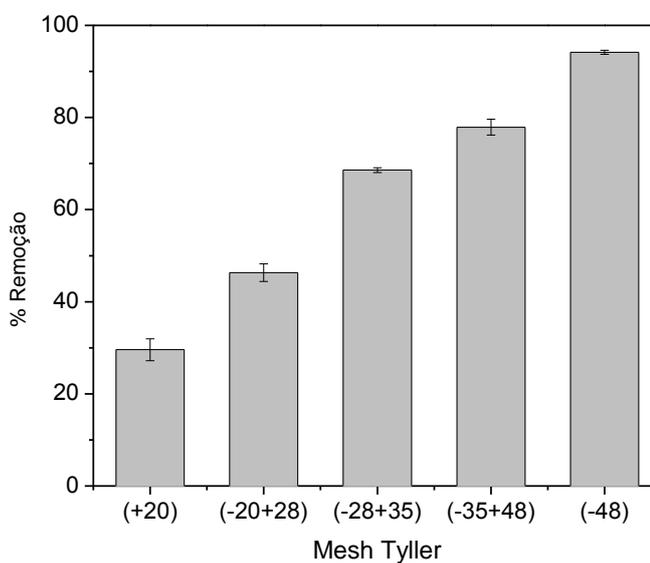
A análise granulométrica do CB resultou na distribuição apresentada na Figura 10, que apresenta a fração em massa retida em cada peneira que compõe o sistema.

Figura 10 – Distribuição granulométrica do carvão ativado.



A adsorção foi realizada utilizando o carvão ativado retido em cada faixa granulométrica a fim de analisar o efeito da granulometria do adsorvente na remoção de DCF. Os percentuais de remoção em cada faixa granulométrica estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 – Efeito da granulometria do carvão ativado na adsorção de diclofenaco.



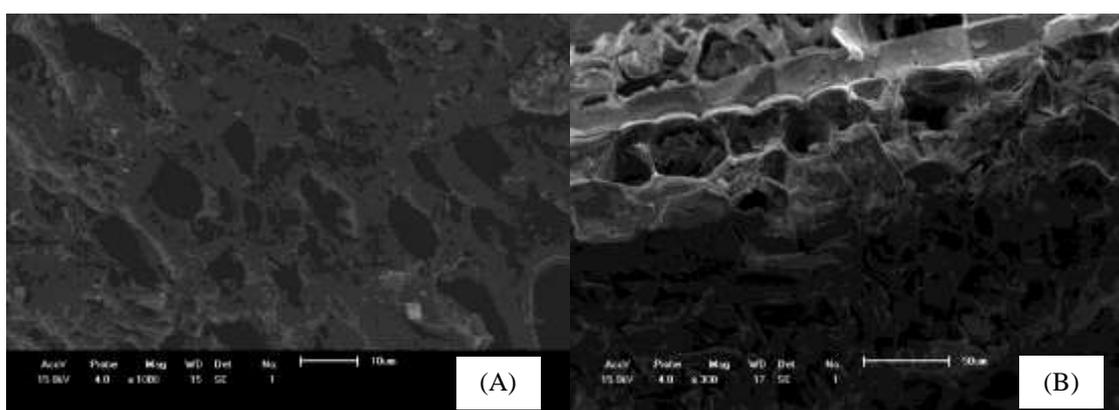
Quanto menor a granulometria do adsorvente, maior a remoção de DCF da solução. Dessa forma, deixa-se claro que a granulometria afeta diretamente na adsorção. Contudo, tem-se que a maior quantidade em massa presente no carvão (89,3%) apresenta diâmetro entre 0,417 e 0,589 mm (retido entre as peneiras de mesh 28 e 35), e para as demais faixas granulométricas, a fração mássica retida em cada peneira foi inferior a 0,05. Visto que a faixa predominante apresentou uma eficiência de remoção de 68,57%, e que a adsorção realizada com o CB sem distribuição granulométrica apresentou remoção de 68,84% (Figura 6), optou-se por utilizar o carvão em sua totalidade e não haver desperdício de adsorvente, já que a diferença obtida não foi significativa nos resultados.

5.3 Caracterização dos adsorventes

Após a escolha dos adsorventes a serem utilizados, a caracterização dos mesmos foi realizada a fim de analisar suas propriedades e obter um melhor entendimento do processo.

As micrografias obtidas na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o carvão ativado (CB) e para a vagem de moringa (VA) estão apresentadas na Figura 12.

Figura 12 – Micrografias obtidas por MEV de magnitude de 1000x para o carvão ativado (A) e magnitude de 300x para a vagem de Moringa (B).

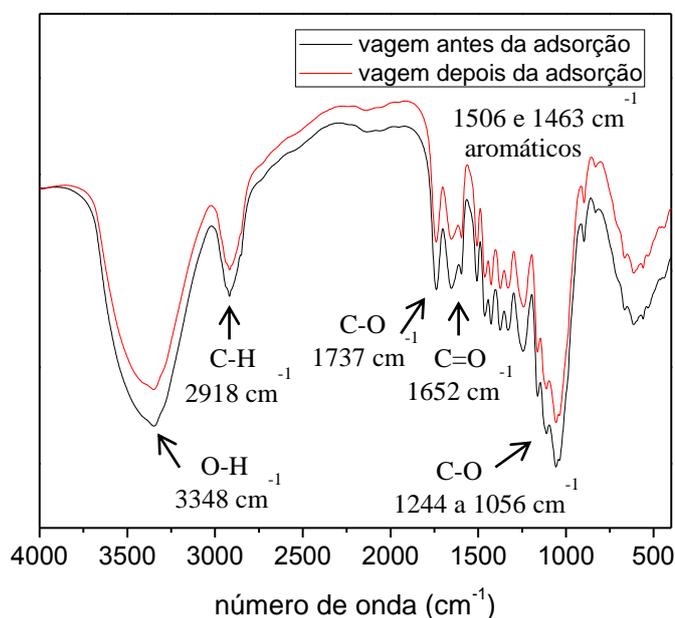


A partir da micrografia obtida para o carvão ativado, é possível perceber uma superfície altamente porosa, o que pode oferecer uma elevada área específica, favorecendo a adsorção. Para a microscopia obtida para a vagem de moringa após tratamento ácido, observa-se que a biomassa apresenta uma característica fibrosa associada à constituição química do biossorvente, que é composto grande parte por lignina, celulose e fibra bruta (AKHTAR et al.,

2007). Nota-se poros assimétricos e uma superfície heterogênea, devido à variedade de componentes em sua composição química, o que também favorece o processo de adsorção.

A análise de FTIR foi usada para determinar os grupos funcionais dos adsorventes CB e VA e identificar os principais grupos responsáveis pela adsorção de DCF. Os espectros foram obtidos para as amostras de adsorvente antes e depois da adsorção do fármaco, e estão apresentados nas Figuras 13 e 14 para o CB e VA, respectivamente.

Figura 13- Espectros obtidos por FTIR da vagem de MO antes e depois da adsorção de diclofenaco.

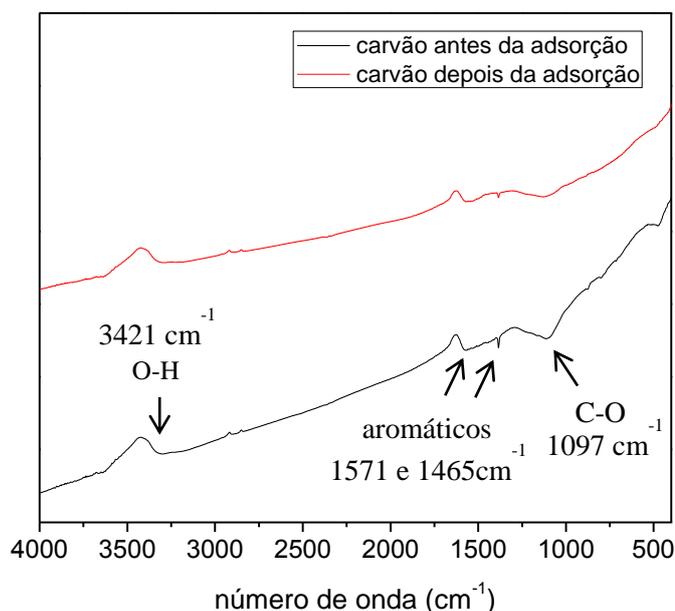


A Figura 13 mostra a presença de muitos grupos funcionais, indicando a natureza complexa do biossorvente. A banda larga em 3348 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de vibrações O-H, característica de grupos hidroxila (ALVAREZ-TORRELLAS et al., 2016b). Para Han et al. (2010), essa banda ocorre devido à vibração de grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$), grupos hidroxilas presentes na celulose e lignina, e também à água adsorvida na superfície do material. A banda em 2918 cm^{-1} é assimilado estiramento assimétrico de grupos C-H₂ (VAGHETTI et al., 2009; CARDOSO et al., 2011a). A banda estreita em 1737 cm^{-1} está associada a grupos carbonilas de ácidos carboxilílicos ou seus ésteres (LIANG et al., 2009; REDDY et al., 2010a). A banda em 1652 cm^{-1} é devido ao estiramento assimétrico de vibração de C=O em grupos carboxilicos iônicos (COO^-) (FARINELLA; MATOS; ARRUDA, 2007; LIANG et al., 2009). As bandas fracas em 1506 e 1463 cm^{-1} indicam a

presença de grupos aromáticos (FARINELLA; MATOS; ARRUDA, 2007; HAN et al., 2010). Bandas estreitas em 1244, 1161 e 1110 cm^{-1} , bem como a banda intensa em 1056 cm^{-1} referem-se ao estiramento C-O de compostos fenólicos encontrados na lignina (VAGHETTI et al., 2009; CARDOSO et al., 2011a).

Analisando o espectro do bioissorvente após a adsorção, nota-se que apenas algumas bandas apresentaram alterações em seus comprimentos de onda (3348 – 3350 cm^{-1} ; 1737 – 1739 cm^{-1} ; 1161 – 1163 cm^{-1} e 1056 – 1063 cm^{-1}). Isso mostra que as interações entre o DCF e o bioissorvente devem ocorrer através do grupo O-H de fenóis e álcoois presentes na estrutura da lignina, bem como através do grupo carboxilato, como já reportado na literatura por Cardoso et al. (2011a) e Alencar et al. (2012a) ao utilizarem Cupuassu e semente de *Mangifera indica* (mango), respectivamente, na bioissorção de corantes.

Figura 14 - Espectros obtidos por FTIR do carvão ativado antes e depois da adsorção de diclofenaco.



Nota-se pelo espectro obtido para o carvão ativado a natureza menos complexa do adsorvente. A banda em 3421 cm^{-1} indica o estiramento O-H, indicando a presença de grupos hidroxila. As bandas em 1571 e 1465 cm^{-1} estão associadas ao estiramento de anéis aromáticos (PRADHAN; SANDLE, 1999). A banda em 1097 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de grupos O-H de estruturas fenólicas e/ou a vibrações de estiramento C-O em

carboxilatos ou ésteres (ALVAREZ-TORRELLAS, et al., 2016a; ALVAREZ-TORRELLAS et al., 2016b)

O deslocamento das bandas encontrados para a análise do carvão ativado após a adsorção ($3421 - 3423 \text{ cm}^{-1}$; $1465 - 1452 \text{ cm}^{-1}$ e $1097 - 1124 \text{ cm}^{-1}$) mostraram que a maioria dos grupos funcionais encontrados participam das interações entre adsorvato/adsorvente.

Adicionalmente, o PCZ dos adsorventes foi determinado a fim de obter um melhor entendimento sobre a densidade de cargas elétricas da superfície da partícula e como varia com o pH do meio. O ponto de carga zero pode ser interpretado por meio do gráfico pH final vs pH inicial, como mostrado na Figura 15 para o carvão ativado e Figura 16 para a vagem de MO.

Figura 15 – Ponto de carga zero do carvão ativado.

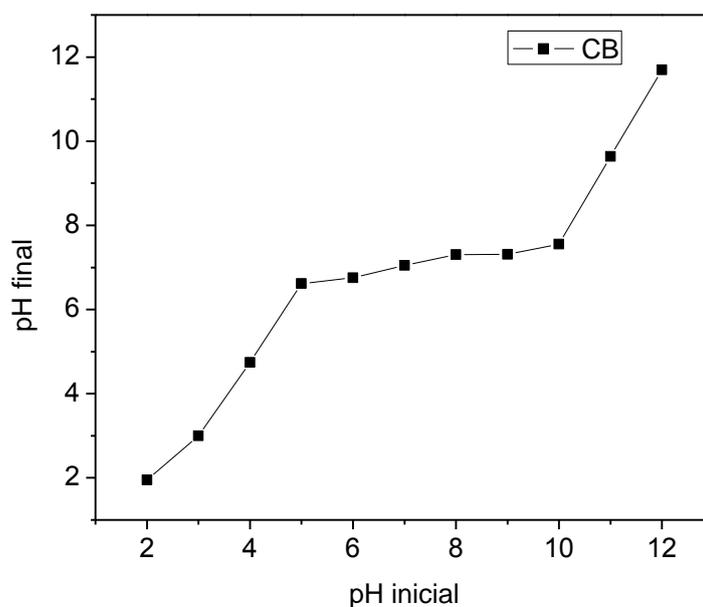
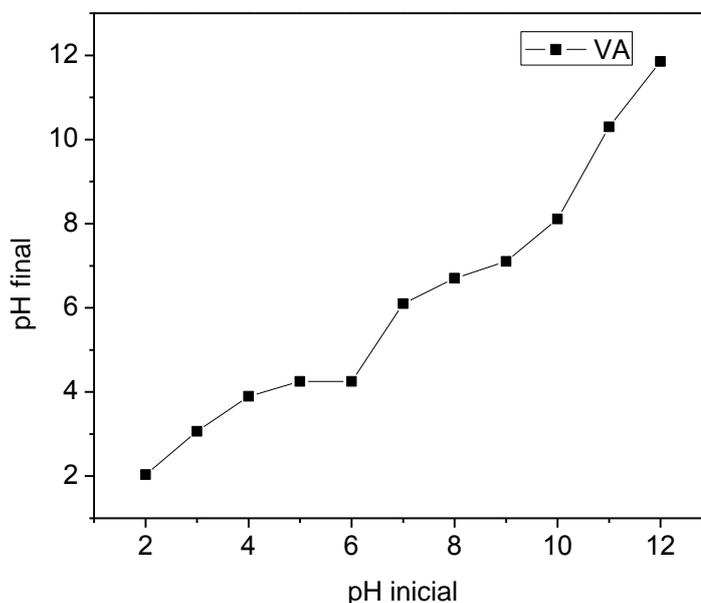


Figura 16 – Ponto de carga zero da vagem de Moringa.



Ao analisar as Figuras 15 e 16, observa-se que para os valores de pH inicial entre 8 – 9, o carvão ativado comportou-se como um tampão, mantendo o pH final em aproximadamente 7,3. Para a vagem de MO, o mesmo comportamento foi observado para o intervalo de pH inicial entre 5 – 6, que manteve o pH final em aproximadamente 4,3. Sendo assim, 7,3 e 4,3 são os valores de pH para os quais as cargas elétricas da superfície do CB e da VA se anulam (PCZ).

Os grupos funcionais presentes no adsorvente podem sofrer dissociação mediante a variação do pH do meio. Dessa forma, o pH influencia diretamente na densidade de cargas elétricas das partículas. Se o pH do meio estiver abaixo do PCZ, a superfície da partícula estará carregada positivamente. Isso ocorre devido à protonação de alguns grupos funcionais na presença de íons H^+ em condições ácidas e à predominância de grupos funcionais presentes em suas formas não dissociadas. Se o pH do meio estiver acima do PCZ encontrado, a superfície da partícula estará carregada negativamente devido aos grupos funcionais estarem, em sua maioria, em suas formas dissociadas (POURETEDAL; SADEGH, 2014).

Em pHs maiores que 7,3 para o CB e maiores que 4,3 para a VA, espera-se que a adsorção de espécies carregadas positivamente seja favorecida em virtude da carga negativa das partículas sólidas. Por outro lado, as espécies carregadas negativamente serão adsorvidas preferencialmente em pHs menores que 7,3 para o CB e 4,3 para a VA devido à carga positiva das partículas (REDDY et al., 2012).

Diante do exposto, torna-se claro que o conhecimento das propriedades químicas de superfície é fundamental para o entendimento das possíveis interações intermoleculares entre adsorvente/adsorvato e elucidar o mecanismo de adsorção.

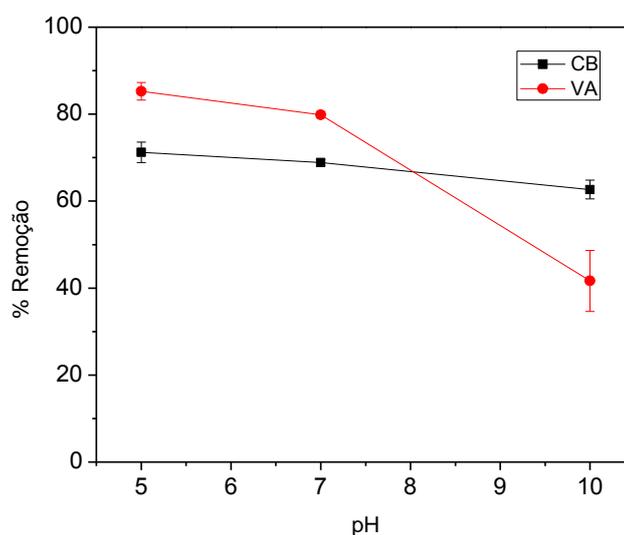
5.4 Ensaios de adsorção

5.4.1 Efeito do pH e o mecanismo de interação

O pH é um fator pronunciado no processo de adsorção e que afeta diretamente a remoção do fármaco (MENEGHEL et al., 2013; ROVANI et al., 2014; SAUCIER et al., 2015).

Como apresentado na Tabela 1, o diclofenaco é um fármaco com características ácidas cujo pKa é 4,15. Para valores de pH abaixo do pKa, as moléculas de DCF se encontram em sua forma neutra e a solubilidade em água diminui (ANTUNES et al., 2012). Dessa forma, a remoção foi avaliada a partir de pH 5. Os dados de remoção obtidos para CB e VA já foram apresentados nas Figura 6 e 8, mas podem ser analisados em destaque na Figura 17.

Figura 17 – Influência do pH na adsorção de DCF em carvão ativado e vagem de moringa 0,1 g, à 25 °C, 150 rpm e 50 mg L⁻¹ de diclofenaco durante 6 horas.



Para ambos os adsorventes, a eficiência de remoção diminui com o aumento do pH. Esse comportamento ocorre devido à variação do grau de ionização do fármaco e dissociação dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente com a mudança de pH do meio. Como visto na determinação do PCZ, o carvão ativado se encontra carregado positivamente

em pHs menores que 7,3 e carregado negativamente para pHs maiores que esse valor. Analogamente, a vagem de moringa se torna carregada positivamente em pHs abaixo de 4,3 e carregada negativamente em pHs acima desse valor.

Como já mencionado, em pHs abaixo do pKa ($\text{pH} < 4,15$), o fármaco está presente em sua forma neutra, de forma que a sua interação com os adsorvente ocorre via ligações de hidrogênio (BUI E CHOI, 2009). Em pHs acima do pka ($\text{pH} > 4,15$), o diclofenaco possui cargas negativas devido à sua dissociação. Portanto, em pHs maiores que 4,3 na adsorção em VA, ocorre uma repulsão eletrostática entre as negativas cargas do adsorvente e do adsorvato (BUI E CHOI, 2009). Consequentemente, a adsorção se torna cada vez mais desfavorecida com o aumento do pH devido ao aumento da repulsão. Da mesma forma, em CB, para $4,15 < \text{pH} < 7,3$, há uma atração eletrostática entre as cargas negativas do DCF e as cargas positivas do adsorvente. No entanto, com a diminuição do pH de 7 para 5, essa atração se torna levemente mais intensa em decorrência do aumento das cargas positivas do carvão, favorecendo a adsorção. Para pHs superiores a 7,3, a adsorção é desfavorecida devido à repulsão eletrostática das cargas negativas do adsorvato e do carvão, diminuindo a remoção do fármaco.

A influência do pH na adsorção de fármacos com características ácidas já foi discutida em trabalhos apresentados por Cuerda-Correa et al. (2010) e Bhadra, Seo e Jung (2016). Em ambos os estudos, a remoção dos compostos farmacêuticos diminuiu com o aumento do pH devido às interações eletrostáticas e não eletrostáticas.

De acordo com o parágrafo 1º do Art. 39 da Portaria nº 2914/2011, recomenda-se que, no sistema de distribuição, o pH da água seja mantido na faixa de 6,0 a 9,5. Diante do exposto, para os dois adsorventes em estudo, a diferença entre a eficiência de remoção em meio ácido e em meio neutro não foi significativa de forma a justificar a correção do pH. Dessa forma, os ensaios posteriores foram conduzidos em pH 7.

5.4.2 Efeito da velocidade de agitação

Nos ensaios de rotação, a eficiência de remoção de diclofenaco em CB e VA mediante variações na velocidade de agitação pode ser observada nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

Figura 18 – Efeito da velocidade de agitação na adsorção de DCF em carvão ativado 0,1 g, 25 °C, 50 mg L⁻¹ de diclofenaco em pH 7 durante 6 horas.

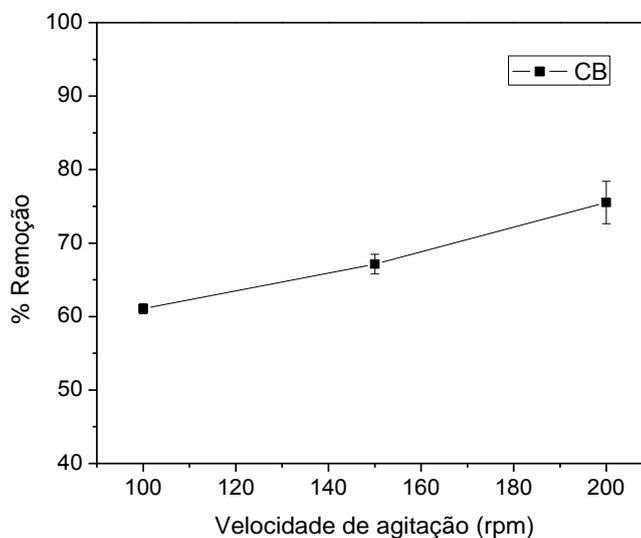
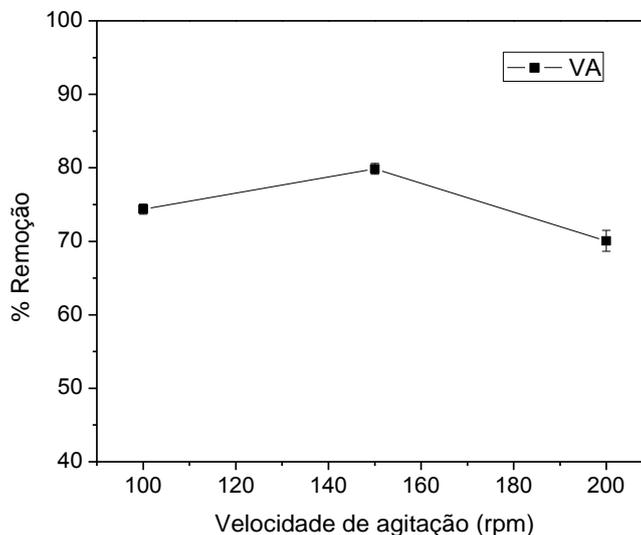


Figura 19 – Efeito da velocidade de agitação na adsorção de DCF em vagem de moringa 0,1 g, 25 °C, 50 mg L⁻¹ de diclofenaco em pH 7 durante 6 horas.



Analisando a Figura 18, verifica-se que a eficiência de remoção do fármaco em CA apresentou um aumento significativo (61,05 – 75,52%) com o aumento da velocidade de agitação (100 – 200 rpm). Esse efeito pode ser explicado pela diminuição da espessura da camada limite ao redor do adsorvente com o aumento da velocidade de agitação (HO; MCKAY, 1998; AKSU, 2005). Adicionalmente, em uma velocidade mais baixa, as partículas de carvão ativado podem não estar totalmente suspensas em solução, de forma que alguns

sítios ativos se tornem indisponíveis (HO; MCKAY, 1998). De forma geral, velocidades de rotação superiores a 200 rpm são encontradas nos trabalhos que envolvem adsorção em carvão ativado, como nos estudos apresentados por Sotelo et al. (2014), Alvarez-Torrellas et al. (2016b), Torrellas *et al.* (2015), Bhadra, Seo e Jung (2016) e Larous e Meniai (2016).

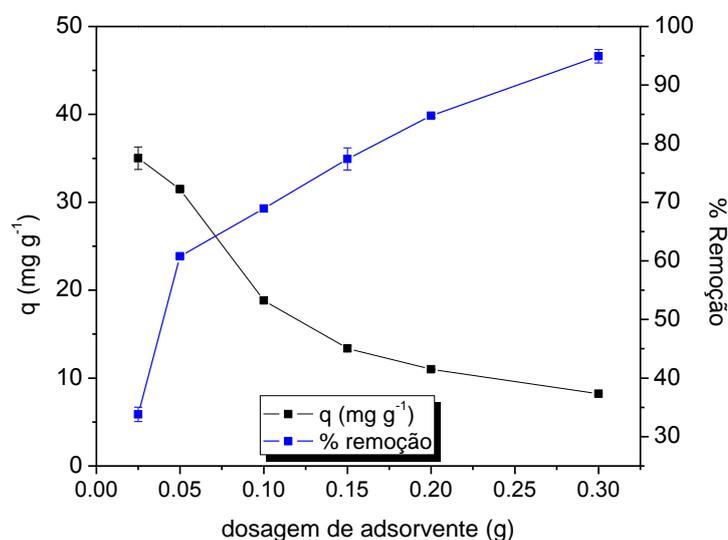
Na biossorção, o aumento da remoção do fármaco também foi observado ao aumentar a velocidade de agitação de 100 para 150 rpm (74,39 – 79,86%). Contudo, a eficiência do processo diminuiu significativamente no ensaio conduzido a 200 rpm. Esse comportamento a uma alta velocidade de agitação pode ser atribuído a possível dessorção das moléculas adsorvidas que apresentam interações fracas com o adsorvente, ou ainda, uma possível fragilização estrutural da biomassa devido à alta velocidade de agitação. Resultados semelhantes foram observados por Aregawi e Mengistie (2013), ao avaliar a adsorção de Ni (II) em *Moringa stenopetala*.

Para os ensaios posteriores, optou-se por conduzi-los nas mesmas condições de agitação para ambos os adsorventes para fins comparativos. Dessa forma, a velocidade de 150 rpm foi escolhida para dar continuidade aos ensaios, visto que houve uma queda significativa na remoção do fármaco no processo de biossorção a 200 rpm.

5.4.3 Efeito da dosagem de adsorvente

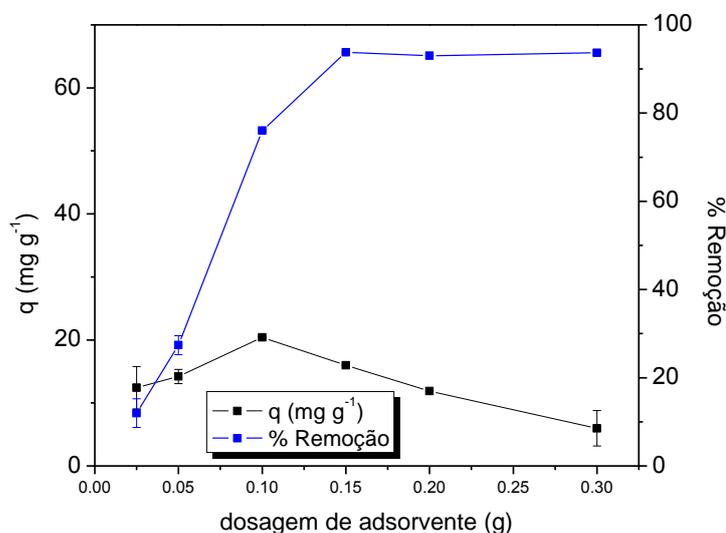
A dosagem de adsorvente desempenha um importante papel no processo de adsorção, visto que a quantidade utilizada afeta diretamente a eficiência de remoção e principalmente a capacidade de adsorção. Ambos os parâmetros foram calculados ao variar a dosagem de adsorvente e os resultados podem ser observados nas Figuras 20 e 21 para o CB e para a MO, respectivamente.

Figura 20 – Efeito da dosagem de carvão ativado na adsorção de diclofenaco 0,025 – 0,30 g, à 25 °C, 150 rpm e 50 mg L⁻¹ de diclofenaco em pH 7 durante 6 horas.



Para a adsorção em carvão ativado, houve um aumento na eficiência de remoção com o uso crescente da dosagem de adsorvente, o que já era esperado, pois a adição contínua de adsorvente leva ao aumento da quantidade de fármaco adsorvido. Contudo, sendo o parâmetro de interesse a capacidade de remoção do adsorvente, ou seja, a quantidade adsorvida de fármaco em relação à massa de adsorvente utilizado, observa-se um comportamento inverso ao da eficiência de remoção. Os resultados demonstraram que a capacidade de adsorção apresentou uma queda acentuada ao se utilizar dosagens superiores a 0,05 g. Comportamentos similares a estes utilizando carvão ativado já foram explanados na literatura, como nos trabalhos de Ayyappan et al. (2005), Alvarez-Torrellas, et al. (2016a) e Nam et al. (2014).

Figura 21 – Efeito da dosagem de vagem de moringa na adsorção de diclofenaco 0,025 – 0,30 g, à 25 °C, 150 rpm e 50 mg L⁻¹ de diclofenaco em pH 7 durante 6 horas.



De acordo com a Figura 21, a maior eficiência de remoção do fármaco foi obtida utilizando 0,15 g de bioadsorvente (93,76%). Para as dosagens superiores a este valor, a percentagem de remoção praticamente não apresentou variações. Isso ocorre, possivelmente, devido à insaturação dos sítios de adsorção, já que os ensaios foram realizados a partir de soluções aquosas com concentração inicial e volume de solução constantes. O aumento na remoção de DCF utilizando dosagens de adsorvente até 0,15 g pode ser atribuído ao aumento na superfície do adsorvente e aumento dos sítios disponíveis para a adsorção (CALVETE et al., 2009). Contudo, uma quantidade excessiva de adsorvente pode acarretar em uma diminuição da adsorção do fármaco por grama de adsorvente. A redução na capacidade de adsorção após a dosagem de 0,1 g pode ser atribuída à agregação das partículas de bioadsorvente resultante da elevada quantidade de material presente, diminuindo a área disponível para a adsorção e acarretando no aumento do caminho difusional do fármaco, como já reportado nos trabalhos de CARDOSO et al. (2011a) e Da Silva et al. (2011).

Diante dos resultados, a fim de maximizar a capacidade de adsorção de ambos os adsorventes, as dosagens foram fixadas em 0,05 g para a adsorção em carvão ativado e 0,1 g para a bioadsorção.

5.4.4 Estudo cinético de adsorção

O estudo cinético avalia a evolução da capacidade de adsorção em relação ao tempo. De acordo com Shan et al. (2015), entender a cinética de adsorção é fundamental no estudo da remoção de poluentes. Nesse contexto, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram ajustados aos dados experimentais a partir das suas formas não lineares e utilizados para analisar a cinética do processo. Os ajustes dos modelos são apresentados nas Figuras 22 e 23 para a adsorção em CB e VA respectivamente.

Figura 22 – Cinética de adsorção do diclofenaco em carvão ativado 0,05 g, 150 rpm, 50 mg L⁻¹ de diclofenaco em pH 7 à 25°C. Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula aos dados experimentais.

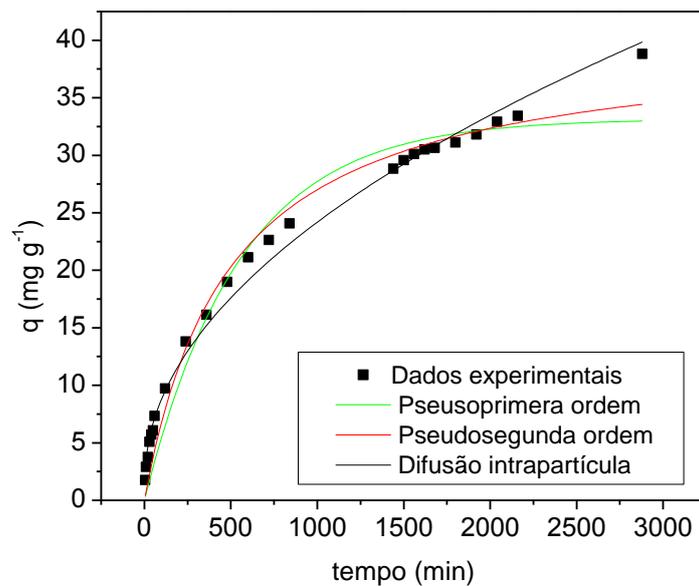
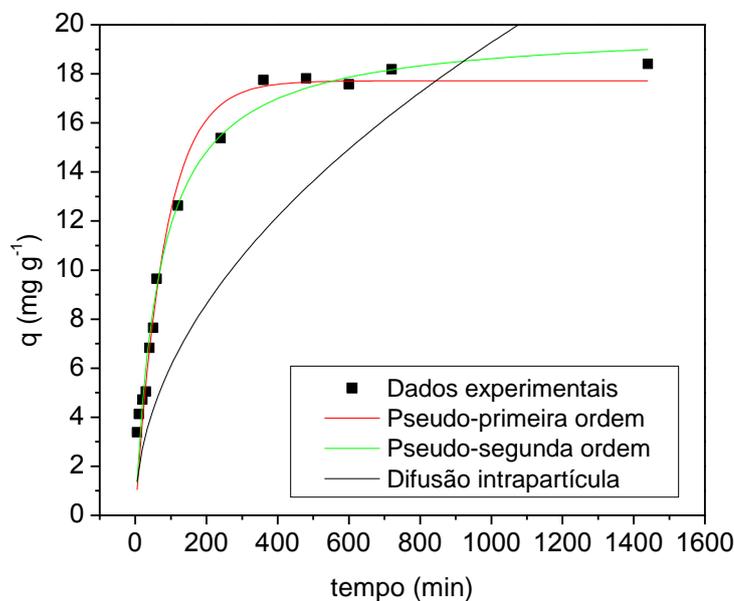


Figura 23 – Cinética de adsorção do diclofenaco em vagem de moringa 0,1 g, 150 rpm, 50 mg L⁻¹ de diclofenaco em pH 7 à 25°C. Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula aos dados experimentais.



Ao observar a Figura 22, nota-se que a capacidade de adsorção do carvão ativado aumenta rapidamente no início do processo, demonstrando a elevada disponibilidade de sítios ativos nesse período (FAN et al., 2016). Com o passar do tempo, o fármaco continua sendo removido da solução aquosa, de forma a não alcançar o equilíbrio no período avaliado (48 horas). Isso indica a elevada área específica no interior das partículas devido a grande quantidade de poros existentes no carvão, claramente observados na micrografia obtida na análise de MEV (Figura 12).

Por meio da Figura 23 é possível observar que, na fase inicial do processo, a capacidade de adsorção também aumenta rapidamente com o tempo, e em seguida, a remoção do fármaco prossegue a uma taxa mais lenta. Após 6 horas (360 minutos), não há variação significativa na remoção de DCF, caracterizando um estado de equilíbrio. Nesse tempo, as capacidades de ambos os adsorventes são próximas (17,75 mg g⁻¹ e 16,13 mg g⁻¹ para o VA e CB, respectivamente), demonstrando o alto desempenho do biossorvente.

Os parâmetros obtidos no ajuste dos modelos utilizados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3– Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Difusão intrapartícula		
	q_e (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	K (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	C_p (mg g ⁻¹)	R^2
CA	33,159	0,002	0,959	40,311	132,941	0,977	0,710	1,721	0,992
VA	17,717	0,012	0,966	19,891	115,323	0,976	0,507	4,369	0,809

Por meio da Figura 22 é possível notar claramente que o modelo de difusão intrapartícula se ajustou melhor aos dados cinéticos obtidos para o carvão ativado, além de obter o maior coeficiente de correlação ($R^2 > 0,99$), indicando que a difusão dentro dos poros do adsorvente é relevante na cinética de adsorção. Para a vagem de moringa, o baixo valor do coeficiente de correlação, bem como a discrepância dos dados experimentais com os obtidos pelo modelo de Weber-Morris demonstram que o modelo de difusão intrapartícula não pode ser utilizado para descrever a cinética de adsorção. Ao analisar a Figura 23 e os coeficientes de correlação obtidos para os demais ajustes, é possível inferir que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais representativo aos dados experimentais obtidos para a VA, sugerindo a quimiossorção como a etapa limitante do processo de adsorção de DCF (LAROUS; MENIAI, 2016).

A resistência à transferência de massa na camada limite desempenha um importante papel no mecanismo de adsorção. Dessa forma, o modelo descrito por Weber-Morris (1963) foi utilizado a fim de estudar o mecanismo de adsorção e determinar as etapas que controlam o processo. Os gráficos de capacidade de adsorção, (q_t) vs $t^{0,5}$, estão representados pelas Figuras 24 e 25 para o CB e a VA, respectivamente.

Figura 24 – Validação da Equação de Weber-Morris para adsorção de diclofenaco em carvão ativado.

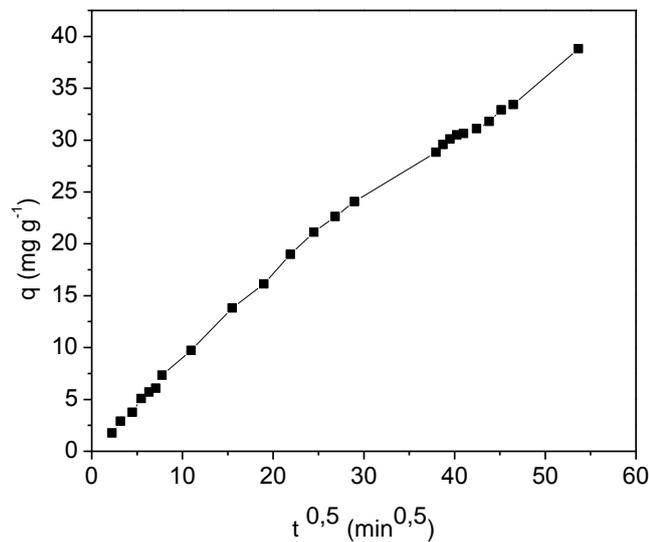
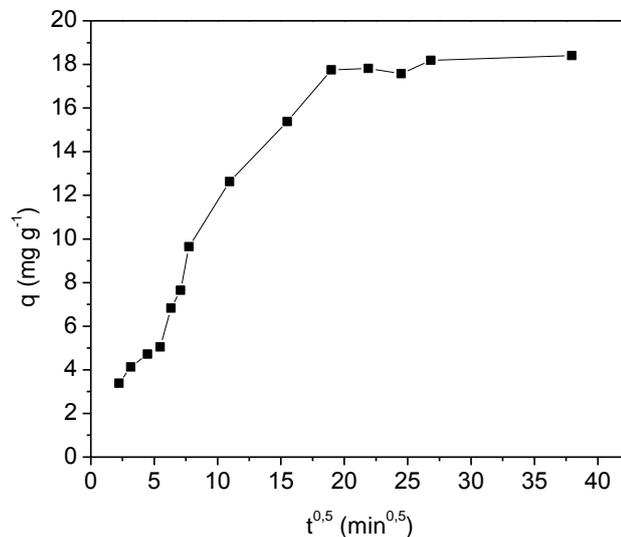


Figura 25 – Validação da Equação de Weber-Morris para adsorção de diclofenaco em vagem de moringa.



Por meio da Figura 24, nota-se que o gráfico consiste em uma única seção linear, cuja extrapolação intercepta o eixo das abscissas muito próximo a origem. Esse comportamento indica que a difusão na camada limite da partícula (difusão externa) ocorre rapidamente, de maneira que pouco influencia na velocidade de adsorção. Esses efeitos de difusão externa podem ser ainda minimizados aumentando a velocidade de agitação, como sugerido na seção

5.4.2. Pode-se, então, concluir que o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartícula (FAN et al., 2016).

A Figura 25 apresenta um gráfico que consiste em três seções lineares cuja extrapolação não intercepta a origem, o que é indicativo da presença da camada limite. Isso implica que o processo de adsorção envolve mais que uma etapa de sorção e que a difusão intrapartícula não é o único mecanismo de controle (ALENCAR et al., 2012b; ALVAREZ-TORRELLAS et al., 2016b; FAN et al., 2016). A etapa inicial representa a resistência externa à transferência de massa envolvendo a superfície das partículas, a qual ocorre nos primeiros 30 minutos. A segunda etapa é uma adsorção mais gradual, característica do transporte do adsorvato na superfície interna no adsorvente. Já a terceira etapa representa um estado equilíbrio na adsorção (ALENCAR et al., 2012b). Resultados similares também foram obtidos por Da Silva et al. (2011) e Alvarez-Torrellas et al. (2016b).

5.4.5 Estudo do equilíbrio de adsorção

As isotermas de equilíbrio são muito importantes para um melhor entendimento sobre o mecanismo de adsorção. Adicionalmente, a temperatura é um fator pronunciado e que afeta diretamente a capacidade de adsorção. Dessa forma, os dados de equilíbrio obtidos a diferentes temperaturas se tornam essenciais para a análise termodinâmica do processo. Nesse contexto, isotermas de equilíbrio foram obtidas em quatro temperaturas, no intervalo de 25 a 55 °C, e os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin foram ajustados aos dados de equilíbrio experimentais. As isotermas estão apresentadas no Apêndice 1, e os parâmetros obtidos para as equações ajustadas estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin para a adsorção em carvão ativado e vagem de moringa.

Carvão ativado				
Modelos	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Langmuir				
q_m (mg g ⁻¹)	47,152±2,607	48,710±2,451	58,761±3,992	59,879±2,263
K_L (L mg ⁻¹)	0,112±0,034	0,239±0,085	10,684±5,227	0,672±0,199
R^2	0,854	0,826	0,676	0,892
Freundlich				
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/nF})	14,241±1,129	19,114±1,065	35,483±2,547	29,064±1,981
n_F	4,124±0,311	4,988±0,326	7,564±1,031	5,019±0,597
R^2	0,972	0,980	0,926	0,955
Sips				
q_m (mg g ⁻¹)	9,5. 10 ² ±1,5.10 ⁴	1,6. 10 ² ±2,0.10 ²	2,6.10 ³ ±1,5.10 ⁵	80,1±13,1
K_S (L mg ⁻¹)	5,7.10 ⁻⁸ ±4,2.10 ⁻⁶	4,1.10 ⁻⁸ ±3,0.10 ⁻³	1,3.10 ⁻¹⁴ ±5,9.10 ⁻¹²	0,2±0,2
n_S	3,974±2,391	3,811±1,482	7,438±7,157	2,415±0,608
R^2	0,966	0,977	0,911	0,974
Temkin				
K_T (L mg ⁻¹)	2,510±1,046	8,537±3,359	1,608.10 ³ ±2,425.10 ³	36,148±14,045
b_T (J mol ⁻¹)	315,166±27,317	361,154±23,432	500,492±70,813	357,610±18,415
R^2	0,950	0,975	0,882	0,982
Vagem de moringa				
Modelos	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
Langmuir				
q_m (mg g ⁻¹)	42,566± 3,901	53,940±0,783	84,615±9,629	75,291±8,832
K_L (L mg ⁻¹)	2,103± 1,805	0,0671± 0,004	0,015±0,003	0,020±0,005
R^2	0,624	0,937	0,959	0,951
Freundlich				
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/nF})	22,045± 1,857	11,337±0,659	3,640±0,586	4,482±0,739
n_F	5,196± 0,652	3,100± 0,139	1,730±0,115	1,886±0,140
R^2	0,951	0,992	0,977	0,977
Sips				
q_m (mg g ⁻¹)	1,3.10 ⁴ ± 2,9.10 ⁶	1,2.10 ⁴ ±9,2.10 ⁵	6,4.10 ³ ±5,1.10 ⁵	6,6.10 ³ ±4,7.10 ⁵
K_S (L mg ⁻¹)	4,7.10 ⁻¹⁵ ± 5,7.10 ⁻¹²	4,9.10 ⁻¹⁰ ±1,2.10 ⁻⁷	2,6.10 ⁻⁶ ±3,6.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻⁶ ±1,6.10 ⁻⁴
n_S	5,183± 2,862	3,091±0,670	1,721±0,726	1,877±0,686
R^2	0,941	0,990	0,973	0,974
Temkin				
K_T (L mg ⁻¹)	536,187± 767,301	4,247±2,666	0,160±0,030	0,312±0,091
b_T (J mol ⁻¹)	570,379± 96,178	339,021±43,189	138,321±12,274	178,418±19,292
R^2	0,827	0,893	0,940	0,926

Para ambos os adsorventes, o modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. Contudo, analisando os coeficientes de correlação, verifica-se que o modelo de Sips também apresentou um bom ajuste, sobrepondo-se à curva obtida pelo modelo de Freundlich na maioria dos casos (Apêndice 1). Ambos os modelos podem ser aplicados à adsorção em sistemas heterogêneos, corroborando com os resultados obtidos na análise de microscopia eletrônica de varredura obtida, onde essa característica é visualizada principalmente para o biossorvente (Figura 12).

Por meio das isotermas obtidas, nota-se que a capacidade de adsorção aumenta continuamente com o aumento da concentração de DCF, não assumindo valores limitados de sorção e saturação do adsorvente, indicando uma adsorção em multicamadas (IBRAHIM; JAMIL; HEGAZY, 2010; YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011). Os valores de $1/n_F$ menores que 1 indicam que a adsorção em CB e VA foi favorável em todas as condições (FERNANDES et al., 2011). Os valores de $1/n_F$ obtidos também inferem que a intensidade de adsorção aumenta com a temperatura para o CB e o inverso ocorre para a VA (COSTA; ROGEZ; PENA, 2015).

Comportamentos similares ao obtido neste estudo já foram reportados na literatura, como nos trabalhos de Rakić et al. (2015) e Bui e Choi (2009) ao estudar a adsorção de fármacos em carvão ativado e sílica, respectivamente.

5.4.6 Análise Termodinâmica do processo de adsorção

A partir dos dados de equilíbrio, foi possível determinar a variação da constante de equilíbrio (k_0) com a temperatura, e assim, obter os valores para a variação de entalpia padrão (ΔH°), variação de entropia padrão (ΔS°) e a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) para o processo de adsorção em ambos os adsorventes.

A determinação dos parâmetros termodinâmicos foi realizada de acordo com a metodologia reportada por Huang et al. (2007), apresentada na seção 3.3.3. Os gráficos $\ln(q_e/C_e)$ vs q_e para cada temperatura e $\ln K_0$ vs $1/T$ estão apresentados no Apêndice 2. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Como observado nas Figuras 1.1 a 1.4, para o processo de adsorção em carvão ativado, o aumento na temperatura acarreta no aumento da eficiência de remoção do fármaco. Isso também pode ser observado pelo avanço crescente dos valores das constantes de equilíbrio com a temperatura, como apresentado na Tabela 5. Esse resultado demonstra que o

processo de adsorção tem natureza endotérmica, como comprovado pela variação de entalpia padrão calculada no processo ($\Delta H^\circ = 14,802 \text{ kJ mol}^{-1}$). Esse fato pode ser explicado pelo fortalecimento das forças adsortivas entre os sítios ativos do adsorvente e a espécie adsorvida e entre as moléculas adjacentes presentes na fase sólida (PIGATTO et al., 2013). Os valores negativos e cada vez maiores em sua magnitude obtidos para a energia livre de Gibbs ($-2,944$ - $-4,349 \text{ kJ mol}^{-1}$) indicam que a adsorção se torna mais espontânea e favorecida com aumento da temperatura (SURIYANON; PUNYAPALAKUL; NGAMCHARUSSRIVICHAI, 2013; RIBAS et al., 2014). A variação de entropia padrão encontrada ($\Delta S^\circ = 0,060 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) sugere um aumento da aleatoriedade na interface adsorvente-adsorvato durante a adsorção (LI et al., 2009; ADEBAYO et al., 2014).

Comportamentos similares foram observados por SURIYANON; PUNYAPALAKUL; NGAMCHARUSSRIVICHAI (2013) ao estudar a adsorção de DCF e CBZ em materiais porosos a base de sílica, e por Pouretedal e Sadegh (2014) ao estudar a remoção de fármacos em nanopartículas de carvão ativado.

Tabela 5 – Parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção em carvão ativado e em vagem de moringa.

	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	k_0	ΔG° (kJ mol^{-1})	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	R^2
CB	25	3,280	-2,944	14,802	0,060	0,970
	35	4,323	-3,629			
	45	4,843	-3,911			
	55	6,094	-4,349			
VA	25	10,021	-5,713	-64,181	-0,196	0,999
	35	4,584	-3,901			
	45	2,013	-1,851			
	55	0,949	0,142			

Por outro lado, na adsorção de DCF em vagem de moringa, os valores da constante de equilíbrio diminuem com o avanço da temperatura. Dessa forma, a capacidade de adsorção do fármaco diminui e ocorre uma liberação de calor durante o processo, caracterizando uma adsorção de natureza exotérmica ($\Delta H^\circ = -64,181 \text{ kJ mol}^{-1}$). Os valores encontrados para a energia livre de Gibbs demonstram que a adsorção conduzida entre 25 e 45 $^\circ\text{C}$ é espontânea ($\Delta G^\circ < 0$). Para a temperatura de 55 $^\circ\text{C}$, de acordo com o ΔG° encontrado (0,142 kJ mol^{-1}), a adsorção de DCF é caracterizada pela não espontaneidade. Adicionalmente, o valor negativo

obtido para o ΔS^0 indica que a aleatoriedade na interface sólido-líquido diminui durante a adsorção.

Resultados semelhantes também foram obtidos por Antunes et al. (2012) ao avaliar a adsorção de DCF em bagaço de uva Isabel, e Saucier et al. (2015) ao estudar a adsorção de DCF e NM em carvão obtido da casca de cacau ativado via micro-ondas.

Para Hill (2014), é possível distinguir entre uma adsorção física ou química baseando-se em evidências experimentais, de tal modo que a variação de entalpia no processo é o critério mais importante para determinar o tipo de adsorção ocorrida. A variação de entalpia em um processo envolvendo adsorção química é significativamente maior que um processo envolvendo adsorção física, geralmente apresentando valores entre 10 e 50 kcal mol⁻¹. Onal, Akmil-Basar e Sarici-Ozdemir (2007), Antunes et al. (2012) e Saucier et al. (2015) corroboram essa afirmação, sugerindo que a quimiossorção ocorre para $\Delta H^0 > 40$ kJ mol⁻¹.

Dessa forma, devido a variação de entalpia obtida ser inferior a 40 kJ mol⁻¹, sugere-se que a adsorção em carvão ativado seja de natureza física. Analogamente para a biossorção, tem-se que a variação de entalpia envolvida é superior ao valor limite, caracterizando uma quimiossorção.

5.5 Ensaios de dessorção

Os ensaios de dessorção foram realizados em apenas 1 ciclo de adsorção/dessorção, cuja adsorção foi conduzida nas seguintes condições operacionais: $C_0 = 50$ mg L⁻¹, pH 7, 150 rpm e 0,1 g de adsorvente durante 30 horas para o CB e 6 horas para a VA.

Os percentuais de regeneração para os eluentes testados estão apresentados na Tabela 6 para o CB e na Tabela 7 para a VA.

Tabela 6 – Percentuais de regeneração do carvão ativado nos eluentes testados.

	$q_{ads} = 22,03$ mg g ⁻¹					
	H ₂ O		HCl (0,5 M)		NaOH (0,5 M)	
	q (mg g ⁻¹)	Regeneração (%)	q (mg g ⁻¹)	Regeneração (%)	q (mg g ⁻¹)	Regeneração (%)
1 h	21,91	0,53	22,01	0,11	18,01	18,22
2 h	21,76	1,22	22,00	0,12	17,79	19,22
4 h	21,42	2,74	22,00	0,12	17,44	20,82
6 h	21,28	3,39	21,95	0,34	17,10	22,34

Por intermédio da Tabela 6 nota-se que, para os três eluentes utilizados, a regeneração do adsorvente ocorre de maneira lenta, em concordância ao observado na cinética de adsorção, em que a difusão dentro dos poros controla a velocidade do processo. Para o carvão ativado a máxima regeneração foi obtida utilizando a solução de NaOH no tempo de 6 horas (22,34%), evidenciando que, apesar da baixa velocidade de dessorção, o adsorvente se regenera gradativamente com o tempo. Com isso, é possível que, ao longo de muitas horas, uma maior regeneração do adsorvente seja obtida, tendo em vista as fracas interações entre o adsorvato e o carvão ($\Delta H^\circ = 14,802 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Tabela 7 – Percentuais de regeneração da vagem de moringa nos eluentes testados.

	$q_{\text{ads}} = 22,00 \text{ mg g}^{-1}$					
	H_2O		HCl (0,5 M)		NaOH (0,5 M)	
	$q \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	Regeneração (%)	$q \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	Regeneração (%)	$q \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	Regeneração (%)
1 h	18,59	15,50	21,73	1,22	-	-
2 h	18,36	16,53	21,68	1,42	-	-
4 h	18,30	16,81	21,69	1,38	-	-
6 h	18,28	16,89	21,37	2,86	-	-

Para o biossorvente, o maior percentual de regeneração foi obtido utilizando água como eluente (16,89%) no tempo de 6 horas. Porém, observa-se que logo na primeira hora de dessorção, a concentração no sólido já não apresentava variações significativas. Devido às fortes interações entre o adsorvato e a VA ($\Delta H^\circ = -64,181 \text{ kJ mol}^{-1}$), sugere-se que nesse período, a dessorção ocorreu somente com as moléculas de DCF que estavam adsorvidas por interações fracas, de forma que as moléculas adsorvidas por interações químicas permaneceram ligadas ao biossorvente, justificando o baixo potencial de recuperação alcançado. Os ensaios utilizando a solução de NaOH foram inconclusivos em virtude dos altos desvios encontrados. Como já apresentado na seção 5.1, a lignina presente no biossorvente é solúvel em pH básico, se solubilizando no meio e influenciando na leitura de absorbância das amostras. Essa interferência foi potencializada em virtude da alta concentração de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), a qual proporcionou um meio extremamente básico.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, a remoção de diclofenaco foi investigada utilizando carvão ativado e vagem de *Moringa oleifera* Lam. após modificação química como adsorventes.

A partir da caracterização realizada, foi possível notar para o carvão ativado uma superfície altamente porosa, porém com poucos grupos funcionais presente. A análise do ponto de carga zero indicou que em pH 7,5 a superfície do carvão encontra-se eletricamente neutra. Para o biossorvente, foi observada uma superfície complexa, bastante heterogênea e com característica fibrosa. Notou-se, também, a presença de uma grande variedade de grupos funcionais, e uma superfície eletricamente neutra em pH 4,5.

Nos ensaios de adsorção, observou-se que o pH é um fator pronunciado no processo, sobretudo, para o biossorvente, em que esse parâmetro influencia na dissociação dos grupos funcionais presente. No carvão ativado, o pH foi um fator menos relevante na remoção de DCF, devido a menor complexidade de sua superfície. Para ambos, as melhores remoções foram obtidas em meio ácido. A velocidade de agitação também apresentou influência no processo, sendo diretamente proporcional à remoção obtida para o carvão ativado. Para a vagem de moringa, a melhor remoção foi encontrada no ensaio conduzido a 150 rpm. A dosagem de adsorvente também foi um fator significativo na capacidade de adsorção. Para o carvão ativado, as menores dosagens proporcionaram maiores capacidades de adsorção. Para o biossorvente, a capacidade de adsorção foi maximizada na dosagem de 0,1 g.

No estudo cinético, o carvão ativado apresentou uma remoção contínua de DCF, de forma que o equilíbrio não foi alcançado no período avaliado. A difusão externa pouco influenciou na velocidade da adsorção, sendo a difusão dentro dos poros a etapa limitante do processo. Na biossorção, o equilíbrio foi atingido em 6 horas, e o modelo de pseudo-segunda ordem o mais adequado para representar os dados experimentais, sugerindo que a quimiossorção controlou a velocidade do processo.

No estudo do equilíbrio, Freundlich foi o modelo que melhor representou os dados experimentais, sugerindo que a adsorção ocorreu em uma superfície heterogênea, em multicamadas, não assumindo valores limitados de sorção. Para o carvão ativado, a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da temperatura, indicando um processo endotérmico. Por outro lado, o aumento da temperatura não favoreceu a remoção de DCF no biossorvente, indicando um processo exotérmico. Por meio dos parâmetros termodinâmicos, foi possível inferir que a adsorção em carvão ativado foi um processo espontâneo e com

aumento de entropia nas condições analisadas. Já a biossorção foi considerada espontânea apenas na faixa de temperatura de 25 a 45°C e com diminuição de entropia.

Os ensaios de dessorção indicaram uma capacidade de regeneração insatisfatória para ambos os adsorventes no período de 6 horas para os três eluentes testados. Notou-se que o carvão ativado se regenera de forma lenta, porém, progressiva, indicando uma possível recuperação utilizando a solução de NaOH como eluente ao longo de muitas horas. A máxima capacidade de regeneração encontrada para o biossorvente foi atingida em menos de 1 hora ao utilizar água como eluente, caracterizando um processo rápido e de baixo custo, apesar da baixa eficiência.

Por meio dos ensaios cinéticos, de equilíbrio e de dessorção, é possível inferir que o processo de adsorção em carvão ativado ocorre somente por interações físicas entre o DCF e o adsorvente. Já na biossorção, os resultados indicaram um processo com interações físicas e químicas entre o fármaco e o biossorvente, sendo possível apenas a regeneração parcial da biomassa.

REFERÊNCIAS

- ABDOLALI, A. et al. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 57-66, 2014.
- ACUNA, V. et al. Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example. **Environment International**, v. 85, p. 327-333, 2015.
- ADEBAYO, M. A. et al. Adsorption of Procion Blue MX-R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminium and manganese. **Journal of Hazardous Materials**, v. 268, p. 43-50, 2014.
- AKHTAR, M. et al. Sorption potential of *Moringa oleifera* pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 546-556, 2007.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 997-1026, 2005.
- ALENCAR, W. S. et al. Application of *Mangifera indica* (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 577-588, 2012a.
- ALENCAR, W. S. et al. Application of Aqai Stalks as Biosorbents for the Removal of the Dye Procion Blue MX-R from Aqueous Solution. **Separation Science and Technology**, v. 47, n. 3, p. 513-526, 2012b.
- ALSHARAA, A. et al. Removal of haloethers, trihalomethanes and halo ketones from water using *Moringa oleifera* seeds. **Int. J. Environ. Sci. Technol**, v. 13, p. 2609-2618, 2016.
- ALVAREZ-GUTIERREZ, N. et al. Kinetics of CO₂ adsorption on cherry stone-based carbons in CO₂/CH₄ separations. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 249-257, 2017.
- ALVAREZ-TORRELLAS, S. et al. Synthesis of a mesoporous carbon from peach stones for adsorption of basic dyes from wastewater: kinetics, modeling, and thermodynamic studies. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 18, n. 4, p. 1085-1096, 2016a.
- ALVAREZ-TORRELLAS, S. et al. Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 936-947, 2016b.
- ANTUNES, M. et al. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 114-121, 2012.
- AREGAWI, B. H.; MENGISTIE, A. A. Removal of Ni(II) from aqueous solution using leaf, bark and seed of *Moringa stenopetala* adsorbents. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 27, n. 1, p. 35-47, 2013.

ASUQUO, E. et al. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 679-698, 2017.

ATTIA, A. A.; GIRGIS, B. S.; FATHY, N. A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 1, p. 282-289, 2008.

AYYAPPAN, R. et al. Removal of Pb (II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1293-1299, 2005.

BACCAR, R. et al. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. **Chemical Engineering Journal**, v. 211, p. 310-317, 2012.

BEHERA, S. K. et al. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4351-4360, 2011.

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.

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

BJORKMAN, D. Nonsteroidal anti-inflammatory drug-associated toxicity of the liver, lower gastrointestinal tract, and esophagus. **The American Journal of Medicine**, v. 105, n. 5, Supplement 1, p. 17S-21S, 1998.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy-metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, n. 12, p. 1501-1507, 1984.

BUI, T. X.; CHOI, H. Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2-3, p. 602-608, 2009.

CABRITA, I. et al. Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 249-255, 2010.

CALVETE, T. et al. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution-Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 627-636, 2009.

CALVETE, T. et al. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 8, p. 1695-1706, 2010.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. **Water Research**, v. 39, n. 19, p. 4790-4796, 2005.

CARDOSO, N. F. et al. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 4, p. 1237-1247, 2011a.

CARDOSO, N. F. et al. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**, v. 269, n. 1-3, p. 92-103, 2011b.

COSTA, T. D.; ROGEZ, H.; PENA, R. D. Adsorption capacity of phenolic compounds onto cellulose and xylan. **Food Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 314-320, 2015.

CUERDA-CORREA, E. M. et al. On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 1046-1053, 2010.

DA SILVA, L. G. et al. Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 620-628, 2011.

DAIEM, M. M. A. et al. Single, competitive, and dynamic adsorption on activated carbon of compounds used as plasticizers and herbicides. **Science of the Total Environment**, v. 537, p. 335-342, 2015.

DAS, D. et al. Diclofenac is toxic to the Himalayan Vulture *Gyps himalayensis*. **Bird Conservation International**, v. 21, n. 1, p. 72-75, 2011.

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

FAN, H.-T. et al. Adsorption of antimony(III) from aqueous solution by mercapto-functionalized silica-supported organic-inorganic hybrid sorbent: Mechanism insights. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 128-138, 2016.

FARINELLA, N. V.; MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 10, p. 1940-1946, 2007.

FARROKHZADEH, H. et al. Effectiveness of *Moringa oleifera* powder in removal of heavy metals from aqueous solutions. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 22, n. 5A, p. 1516-1523, 2013.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006.

FERNANDES, A. N. et al. Remoção dos hormônios 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. **Quim. Nova**, v.34, p. 1526-1533, 2011.

FOCAZIO, M. J. et al. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources. **Science of The Total Environment**, v. 402, n. 2–3, p. 201-216, 2008.

FOSBØL et al. Cause-specific cardiovascular risk associated with non-steroidal anti-inflammatory drugs among healthy individuals. **Circulation: Cardiovascular Quality and Outcomes**, v. 3, n. 4, p. 395-405, 2010.

FUKUSHIMA, R. S. et al. Extração da Lignina e Emprego da Mesma em Curvas de Calibração para a Mensuração da Lignina em Produtos Vegetais. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 25, n. 5, p. 1302-1311, 2000.

GHAEDI, M. et al. Equilibrium, Thermodynamic, and Kinetic Studies on Lead (II) Biosorption from Aqueous Solution by *Saccharomyces cerevisiae* Biomass. **Clean-Soil Air Water**, v. 38, n. 9, p. 877-885, 2010.

GIMENO, S. et al. Demasculinisation of sexually mature male common carp, *Cyprinus carpio*, exposed to 4-tert-pentylphenol during spermatogenesis. **Aquatic Toxicology**, v. 43, n. 2–3, p. 93-109, 1998.

GRACIA-LOR, E. et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. **Chemosphere**, v. 87, n. 5, p. 453-462, 2012.

GUARDABASSI, L.; WONG, D.; DALSGAARD, A. The effects of tertiary wastewater treatment on the prevalence of antimicrobial resistant bacteria. **Water Research**, v. 36, n. 8, p. 1955-1964, 2002.

GUERRA, P. et al. Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. **Science of The Total Environment**, v. 473–474, p. 235-243, 2014.

GUPTA, V. K. et al. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. **Water Research**, v. 45, n. 13, p. 4047-4055, 2011.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Adsorption kinetics of 4-chlorophenol onto granular activated carbon in the presence of high frequency ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. 1, p. 15-22, 2009.

HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 2, p. 235-244, 2008.

HAN, R. P. et al. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1140-1149, 2010.

HASAN, Z.; KHAN, N. A.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal-organic frameworks. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1406-1413, 2016.

HENRY, D. et al. Variability in risk of gastrointestinal complications with individual non-steroidal anti-inflammatory drugs: Results of a collaborative meta-analysis. **British Medical Journal**, v. 312, n. 7046, p. 1563-1566, 1996.

HILL JR, C. G.; ROOT, T. W. **Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design**. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998.

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

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems. **Water Air and Soil Pollution**, v. 141, n. 1-4, p. 1-33, 2002.

HUANG, Y. H. et al. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) onto waste iron oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1-2, p. 406-411, 2007.

IBRAHIM, H. S.; JAMIL, T. S.; HEGAZY, E. Z. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metals: II. Isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1-3, p. 842-847, 2010.

KANG, I. J. et al. Effect of 17 beta-estradiol on the reproduction of Japanese medaka (*Oryzias latipes*). **Chemosphere**, v. 47, n. 1, p. 71-80, 2002.

KHAN, A. A.; SINGH, R. P. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn(IV) arsenosilicate in H⁺, Na⁺ and Ca²⁺ forms. **Colloids and Surfaces**, v. 24, n. 1, p. 33-42, 1987.

KLEYWEGT, S. et al. Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada — Occurrence and treatment efficiency. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 8, p. 1481-1488, 2011.

KRAJIŠNIK, D. et al. Investigation of adsorption and release of diclofenac sodium by modified zeolites composites. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 322-326, 2013.

KUMAR, D.; GAUR, J. P. Metal biosorption by two cyanobacterial mats in relation to pH, biomass, concentration, pretreatment and reuse. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2529- 2535, 2011

KUMMERER, K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. **Chemosphere**, v. 45, n. 6-7, p. 957-969, 2001.

- LABIDI, A. et al. Adsorption of copper on chitin-based materials: Kinetic and thermodynamic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 65, p. 140-148, 2016.
- 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.
- LI, K. Q. et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of 2-nitroaniline onto activated carbon prepared from cotton stalk fibre. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 213-220, 2009.
- LI, Z. et al. Occurrence and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products and endocrine disrupting chemicals in reclaimed water and receiving groundwater in China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 119, p. 74-80, 2015.
- LIANG, S. et al. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb²⁺ from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 425-429, 2009.
- LIU, G. F. et al. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 1275-1280, 2009.
- LIU, Y.; LIU, Y.-J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 3, p. 229-242, 2008.
- LIU, Y.; SHEN, L. A general rate law equation for biosorption. **Biochemical Engineering Journal**, v. 38, n. 3, p. 390-394, 2008.
- LOGANATHAN, S. et al. CO₂ adsorption kinetics on mesoporous silica under wide range of pressure and temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 1-8, 2014.
- LONAPPAN, L. et al. Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review. **Environment International**, v. 96, p. 127-138, 2016.
- LUO, Y. L. et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473, p. 619-641, 2014.
- MACEDO, J. D. et al. Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, n. 2, p. 515-522, 2006.
- MACHADO, F. M. et al. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1122-1131, 2011.
- MADRONA, G. S. et al. Evaluation of extracts of moringa oleifera lam seeds obtained with nacl and their effects on water treatment. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 34, n. 3, p. 289-293, 2012.

MANSOURI, H. et al. Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 449, p. 252-260, 2015.

MATOUQ, M. et al. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 775-784, 2015.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5th ed. Singapore: McGraw-Hill, 1993.

MCGETTIGAN, P; HENRY, D. Cardiovascular Risk with Non-Steroidal AntiInflammatory Drugs: Systematic Review of PopulationBased Controlled Observational Studies . **Plos Med**, v. 8, e1001098, 2011.

MCGETTIGAN, P; HENRY, D. Use of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs That Elevate Cardiovascular Risk: An Examination of Sales and Essential Medicines Lists in Low-, Middle-, and HighIncome Countries. **Plos Med**, v. 10, e1001388, 2013

MENEGHEL, A. P. et al. Biosorption of Cadmium from Water Using Moringa (*Moringa oleifera* Lam.) Seeds. **Water Air and Soil Pollution**, v. 224, n. 3, p. 13, 2013.

MESTRE, A. S. et al. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K_2CO_3 : Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 8253-8260, 2011.

MESTRE, A. S. et al. Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p. 408-417, 2014.

MILENKOVIC, D. D.; BOJIC, A. L.; VELJKOVIC, V. B. Ultrasound-assisted adsorption of 4-dodecylbenzene sulfonate from aqueous solutions by corn cob activated carbon. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 3, p. 955-962, 2013.

MIMURA, A. M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Quim. Nova**, Vol. 33, No. 6, 1279-1284, 2010.

NAM, S-W. et al. Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 136, p. 20-26, 2015.

NDABIGENGESERE, A.; SUBBA NARASIAH, K. Quality of water treated by coagulation using Moringa oleifera seeds. **Water Research**, v. 32, n. 3, p. 781-791, 3/1/ 1998.

ONAL, Y.; AKMIL-BASAR, C.; SARICI-OZDEMIR, C. Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 727-734, 2007.

PAL, A. et al. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 24, p. 6062-6069, 2010.

PIGATTO, G. et al. Chitin as biosorbent for phenol removal from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering and Processing**, v. 70, p. 131-139, 2013.

POSTAI, D. L. et al. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. **Alexandria Engineering Journal**, v. 55, n. 2, p. 1713-1723, 2016.

POURETEDAL, H. R.; SADEGH, N. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. **Journal of Water Process Engineering**, v. 1, p. 64-73, 2014.

PRADHAN, B. K.; SANDLE, N. K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. **Carbon**, v. 37, n. 8, p. 1323-1332, 1999.

PRITCHARD, M. et al. A study of the parameters affecting the effectiveness of *Moringa oleifera* in drinking water purification. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 35, n. 13-14, p. 791-797, 2010a.

PRITCHARD, M. et al. A comparison between *Moringa oleifera* and chemical coagulants in the purification of drinking water – An alternative sustainable solution for developing countries. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 35, n. 13–14, p. 798-805, 2010b.

RAKIĆ, V. et al. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 141-149, 2015.

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

REDDY, D. H. K. et al. Biosorption of Pb(II) from aqueous solutions using chemically modified *Moringa oleifera* tree leaves. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 626-634, 2010a.

REDDY, D. H. K. et al. Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 831-838, 2010b.

REDDY, D. H. K. et al. Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. **Desalination**, v. 268, n. 1-3, p. 150-157, 2011.

REDDY, D. H. K. et al. Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 3, p. 1077-1086, 2012.

REGALBUTO, J.; ROBLES, J. The engineering of Pt/carbon catalyst preparation. **University of Illinois, Chicago**, 2004.

RIBAS, M. C. et al. Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 315-326, 2014.

RODRIGUEZ, L. A. G. et al. NSAID Use Selectively Increases the Risk of Non-Fatal Myocardial Infarction: A Systematic Review of Randomised Trials and Observational Studies. **Plos One**, v. 6, n. 2, 2011.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S. et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river. **Water Research**, v. 69, p. 234-242, 2015.

ROVANI, S. et al. Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 271, p. 311-320, 2014.

RUIZ, B. et al. Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 17, p. 5171-5175, 2010.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SALIBA, E. O. S et al. Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SAUCIER, C. et al. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p. 18-27, 2015.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicação a Engenharia Química**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Editora Synergia, 2009.

SECONDES, M. F. N. et al. Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 264, p. 342-349, 2014.

SERRANO, J. L. S. et al. Cardiovascular risk associated with the use of non steroidal anti-inflammatory drugs, cases and controls study in a health care area in Spain. **International Journal of Pharmacology**, v. 12, n. 6, p. 612-616, 2016.

SHAN, R-R. et al. Adsorption of Cd(II) by Mg–Al–CO₃- and magnetic Fe₃O₄/Mg–Al–CO₃-layered double hydroxides: Kinetic, isothermal, thermodynamic and mechanistic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 42-49, 2015.

SHARMA, P. et al. Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleífera* Lam. Seed powder. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 299-305, 2006

- SHARMA, P. Removal Of Cd (II) And Pb (II) From Aqueous Environment Using Moringa Oleifera Seeds As Biosorbent: A Low Cost And Ecofriendly Technique For Water Purification. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 61, n. 2-3, p. 107-110, 2008.
- SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- SOTELO, J. L. et al. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 443-453, 2014.
- SUN, J. et al. Occurrences of pharmaceuticals in drinking water sources of major river watersheds, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 117, p. 132-140, 7// 2015.
- SURIYANON, N.; PUNYAPALAKUL, P.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 208-218, 2013.
- TAGGART, M. A. et al. Diclofenac disposition in Indian cow and goat with reference to Gyps vulture population declines. **Environmental Pollution**, v. 147, n. 1, p. 60-65, 2007.
- TAVARES, F. O. **Utilização do fruto de *Moringa oleifera* Lam. no processo de biossorção de chumbo (II) de águas contaminadas**. 2016. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016.
- TORRELLAS, S. A. et al. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 788-798, 2015.
- VAGHETTI, J. C. P. et al. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 1, p. 270-280, 2009.
- VIEIRA, A. M. S. et al. Use of Moringa oleifera Seed as a Natural Adsorbent for Wastewater Treatment. **Water Air and Soil Pollution**, v. 206, n. 1-4, p. 273-281, 2010.
- VIENO, N.; SILLANPAA, M. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review. **Environment International**, v. 69, p. 28-39, 2014.
- VIJAYARAGHAVAN, K. et al. Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1-3, p. 304-308, 2006.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 266-291, 2008.
- VILLAESCUSA, I. et al. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of pi-pi interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Desalination**, v. 270, n. 1-3, p. 135-142, 2011.

WANG, C. A. et al. Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Water Research**, v. 45, n. 4, p. 1818-1828, 2011.

XIAOFENG, X. F.; LIAN, G.; JING, S. Thermodynamic study on aniline adsorption on chemical modified multi-walled carbon nanotubes. **Colloids and Surfaces a-hysicochemical and Engineering Aspects**, v. 308, n. 1-3, p. 54-59, 2007.

XIN, H. A.; GAO, N. Y.; MANG, Q. L. Thermodynamics and kinetics of cadmium adsorption onto oxidized granular activated carbon. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 11, p. 1287-1292, 2007.

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

YU, H. et al. Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments. **Water Research**, v. 47, n. 5, p. 1909-1918, 2013.

YU, J. G. et al. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes. **Science of the Total Environment**, v. 482, p. 241-251, 2014.

YU, Z. R.; PELDSZUS, S.; HUCK, P. M. Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound - Naproxen, carbamazepine and nonylphenol - on activated carbon. **Water Research**, v. 42, n. 12, p. 2873-2882, 2008.

ZAFAR, M. N. et al. Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of Ni(II). **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 46, p. 82-88, 2015.

ZHANG, D. et al. Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: A review. **Environmental Pollution**, v. 184, p. 620-639, 2014.

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

ZHAO, Q. A. et al. Syringyl lignin biosynthesis is directly regulated by a secondary cell wall master switch. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 107, n. 32, p. 14496-14501, 2010.

APÊNDICES

Apêndice 1: Ajuste dos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips aos dados experimentais de equilíbrio.

Figura 1.1 – Ajuste dos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips aos dados experimentais de equilíbrio para a adsorção em carvão ativado à 25 °C.

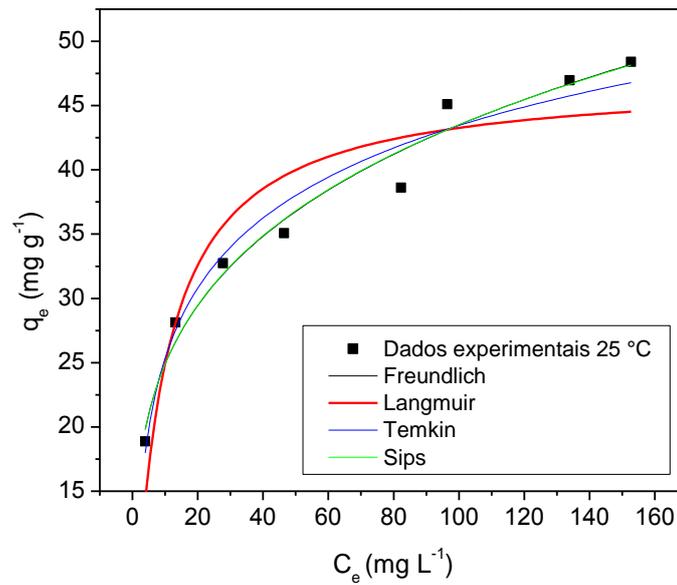


Figura 1.2 – Ajuste dos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips aos dados experimentais de equilíbrio para a adsorção em carvão ativado à 35 °C.

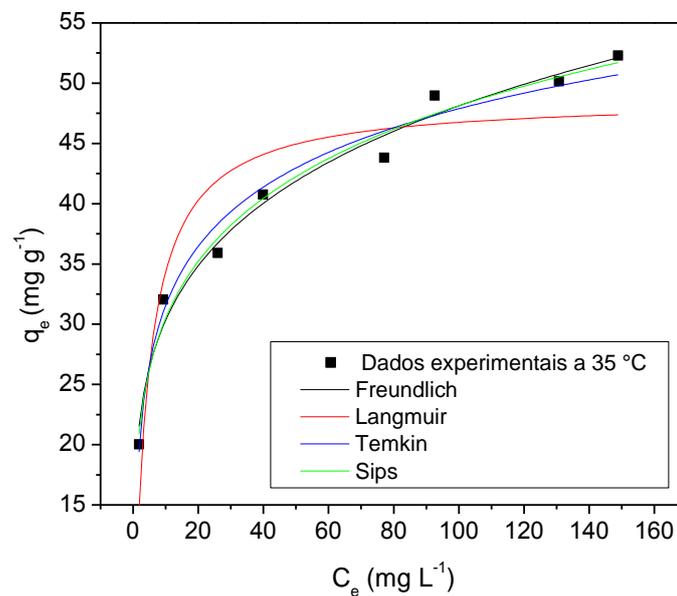


Figura 1.3 – Ajuste dos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips aos dados experimentais de equilíbrio para a adsorção em carvão ativado à 45 °C.

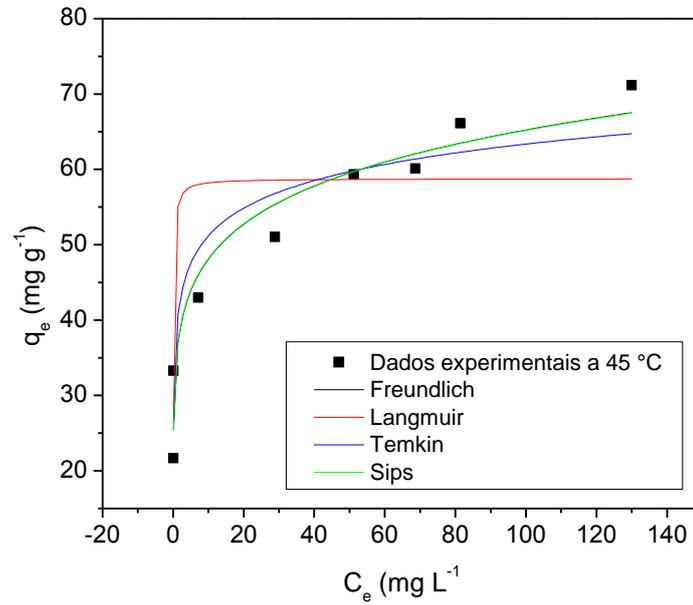


Figura 1.4 – Ajuste dos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips aos dados experimentais de equilíbrio para a adsorção em carvão ativado à 55 °C.

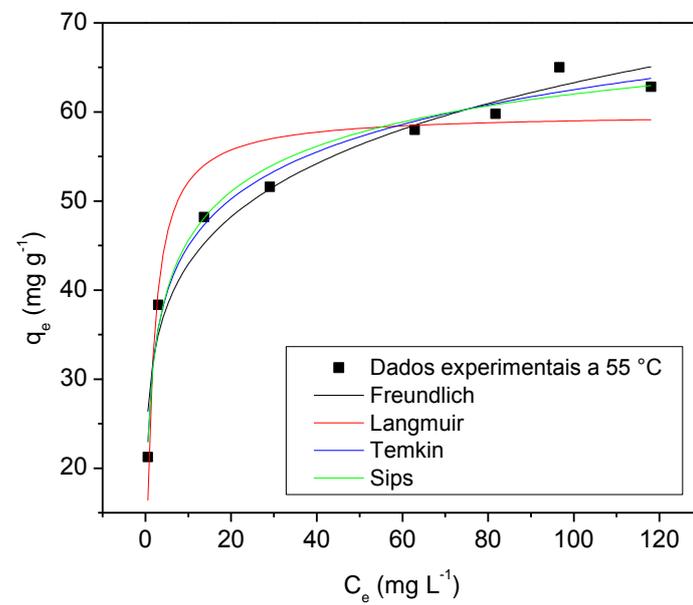


Figura 1.5 – Ajuste dos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips aos dados experimentais de equilíbrio para a adsorção em vagem de moringa à 25 °C.

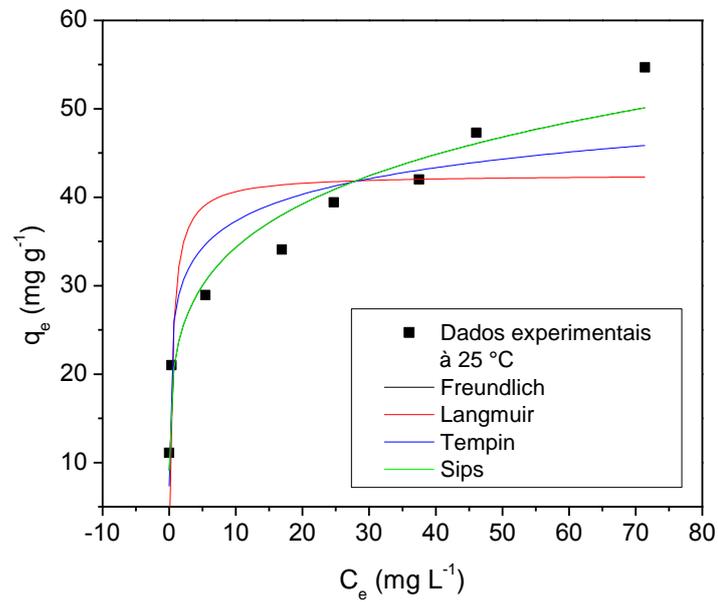


Figura 1.6 – Ajuste dos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips aos dados experimentais de equilíbrio para a adsorção em vagem de moringa à 35 °C.

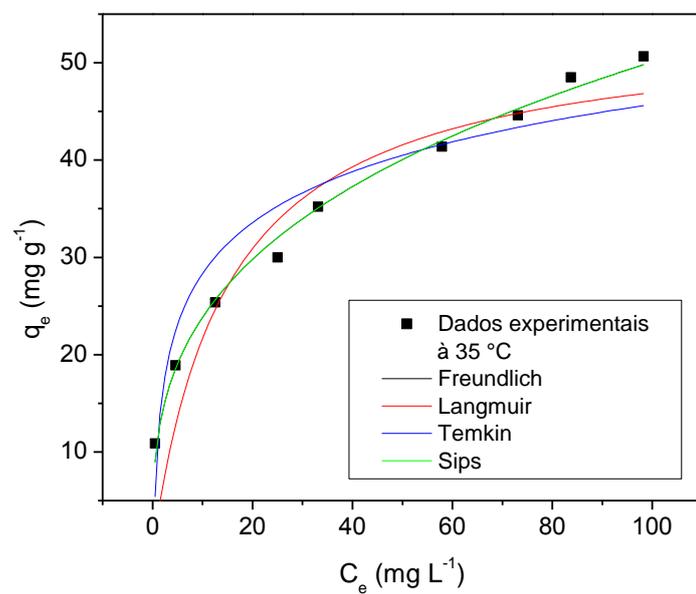


Figura 1.7 – Ajuste dos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips aos dados experimentais de equilíbrio para a adsorção em vagem de moringa à 45 °C.

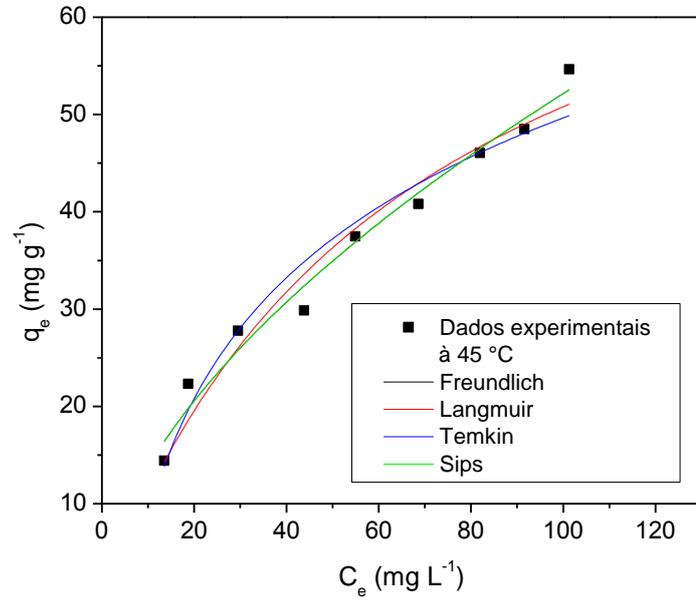
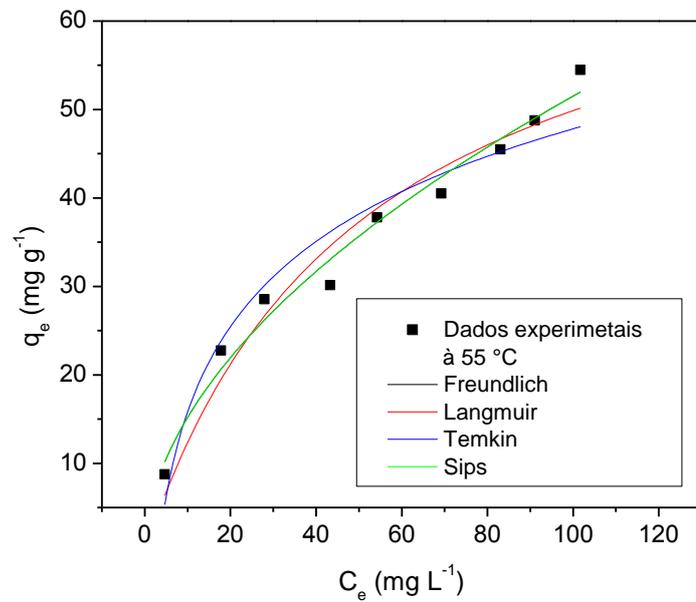


Figura 1.8 – Ajuste dos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e Sips aos dados experimentais de equilíbrio para a adsorção em vagem de moringa à 55 °C.



Apêndice 2: Gráficos para a estimação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção para o carvão ativado e vagem de moringa.

Figura 2.1 – Gráfico de $\ln (q_e/C_e)$ vs q_e para a adsorção em carvão ativado à 25°C.

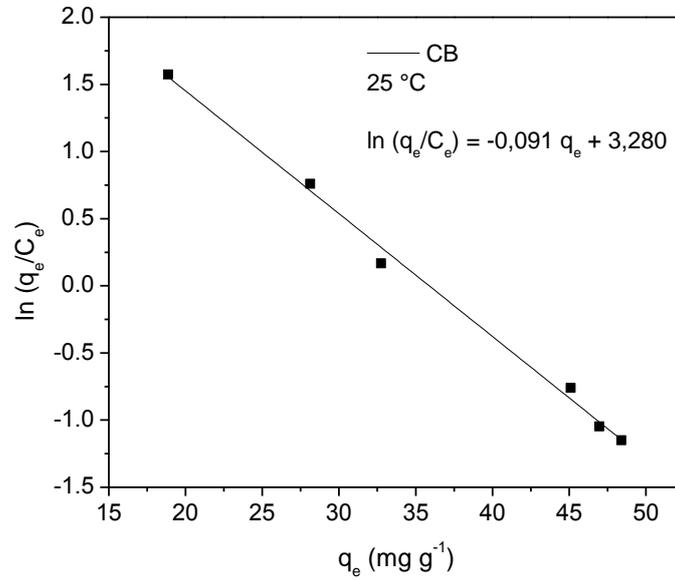


Figura 2.2 – Gráfico de $\ln (q_e/C_e)$ vs q_e para a adsorção em carvão ativado à 35°C.

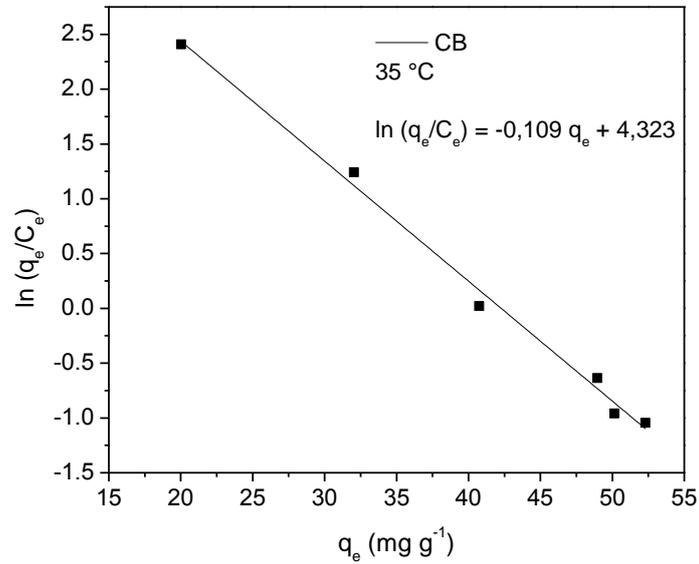


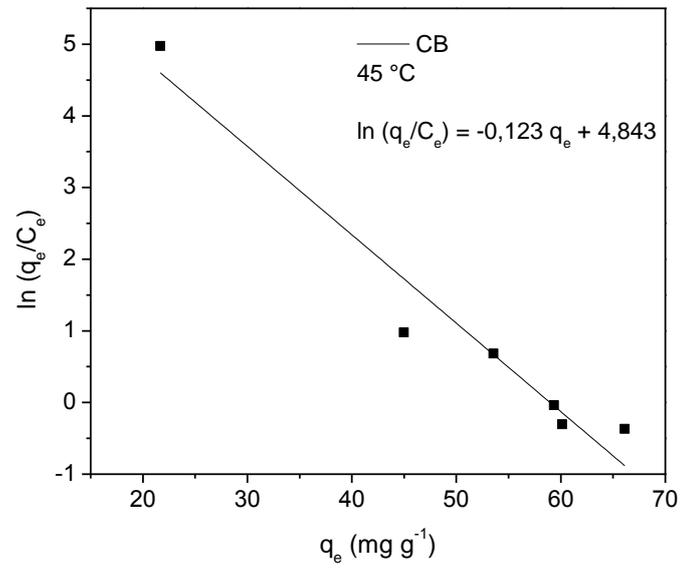
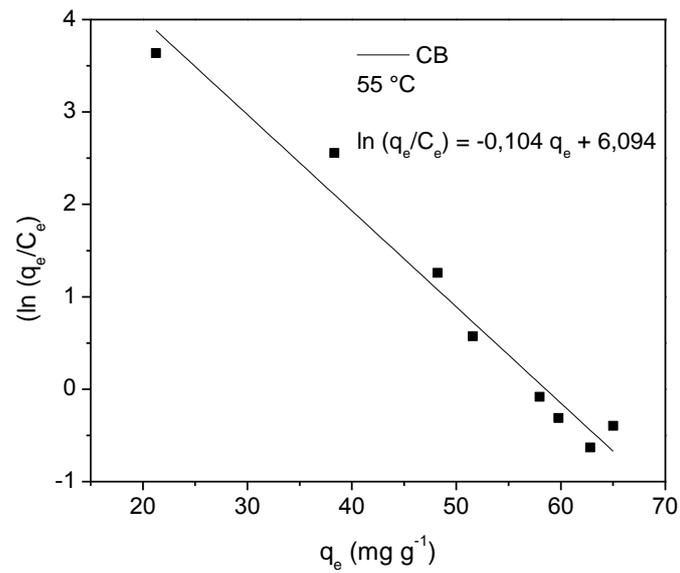
Figura 2.3 – Gráfico de $\ln (q_e/C_e)$ vs q_e para a adsorção em carvão ativado à 45°C.Figura 2.4 – Gráfico de $\ln (q_e/C_e)$ vs q_e para a adsorção em carvão ativado à 55°C.

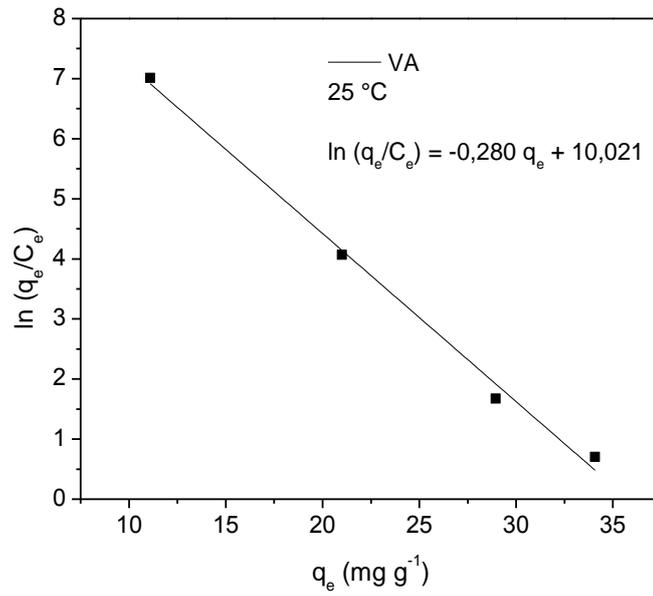
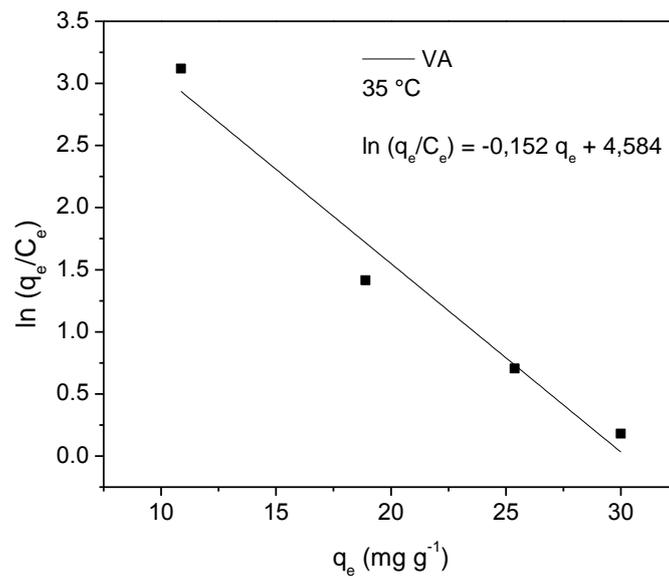
Figura 2.5 – Gráfico de $\ln (q_e/C_e)$ vs q_e para a adsorção em vagem de moringa à 25°C.Figura 2.6 – Gráfico de $\ln (q_e/C_e)$ vs q_e para a adsorção em vagem de moringa à 35°C.

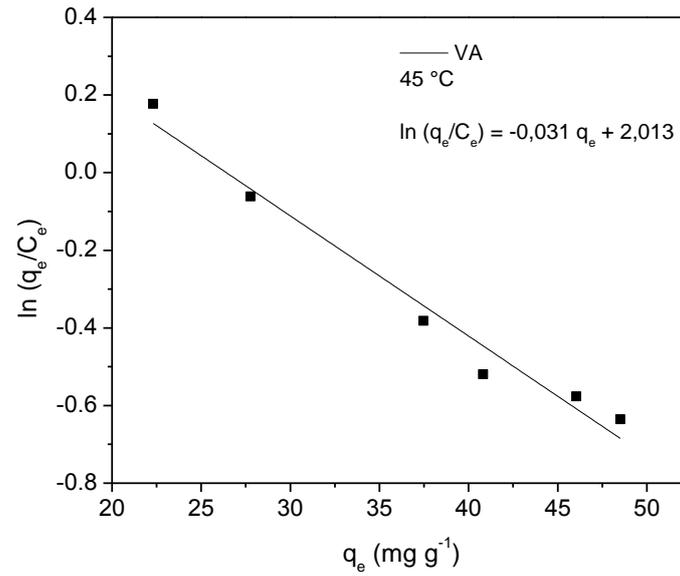
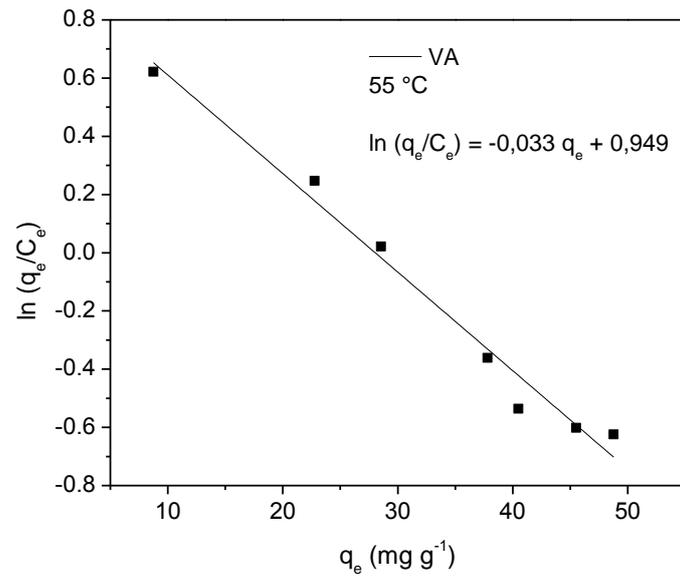
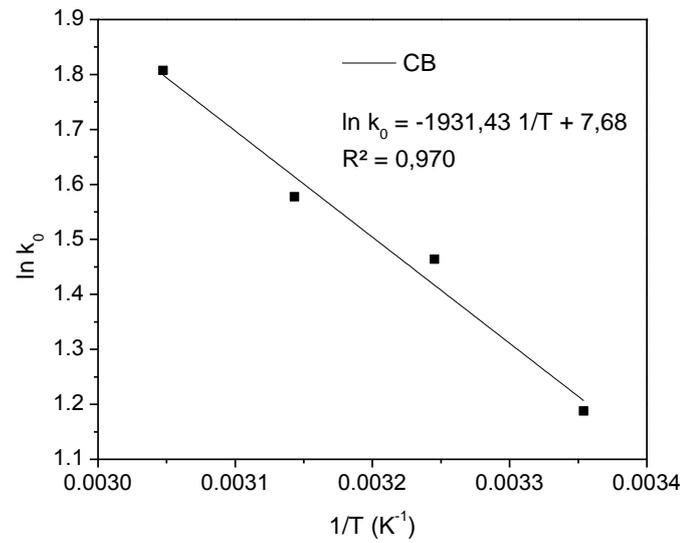
Figura 2.7 – Gráfico de $\ln (q_e/C_e)$ vs q_e para a adsorção em vagem de moringa à 45°C.Figura 2.8 – Gráfico de $\ln (q_e/C_e)$ vs q_e para a adsorção em vagem de moringa à 55°C.

Figura 2.9 – Gráfico de $\ln k_0$ vs $1/T$ para a adsorção em carvão ativado.Figura 2.10 – Gráfico de $\ln k_0$ vs $1/T$ para a adsorção em vagem de moringa.