



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

GLAUBER DA ROCHA MEDEIROS

**ADSORÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO POR ÓXIDO DE
GRAFENO, CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO E GRANULADO**

**Natal
2021**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Medeiros, Glauber da Rocha.

Adsorção de diclofenaco sódico por óxido de grafeno, carvão ativado pulverizado e granulado / Glauber da Rocha Medeiros. - 2021.

62 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Natal, RN, 2021.

Orientador: Juliana Delgado Tinôco.

Coorientador: José Heriberto Oliveira do Nascimento.

1. Micropoluente - Dissertação. 2. Adsorção - Dissertação. 3. Nanopartículas - Dissertação. 4. Óxido de Grafeno - Dissertação. 5. Carvão ativado pulverizado - Dissertação. 6. Carvão ativado granulado - Dissertação. I. Tinôco, Juliana Delgado. II. Nascimento, José Heriberto Oliveira do. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.081.3

GLAUBER DA ROCHA MEDEIROS

**ADSORÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO POR ÓXIDO DE
GRAFENO, CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO E GRANULADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Juliana Delgado Tinôco

Co-Orientador: Prof. Dr. José H. O. do Nascimento

Natal
2021

ADSORÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO POR ÓXIDO DE GRAFENO, CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO E GRANULADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Profa. Dra. Juliana Delgado Tinôco – Orientadora

Prof. Dr. José Heriberto Oliveira do Nascimento – Co-orientador

Prof. Dr. Paulo Eduardo Vieira Cunha – Examinador Interno

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine – Examinador Externo – UFC

DEDICATÓRIA

À memória do meu pai José Carlos Medeiros que sempre estará comigo e em meus pensamentos.

A minha mãe Guiomar, pelo carinho e dedicação dispensados todos os dias a mim, meus irmãos e sobrinhos.

Ao destino que me presenteou com a melhor orientadora.

AGRADECIMENTOS

À professora Juliana Delgado Tinôco por ter aceito ser minha orientadora e guiar meus estudos durante o mestrado. Obrigado por ter se aventurado juntamente comigo em novos horizontes. Agradeço também pela confiança e compreensão durante o tempo que compartilhamos. À todas as broncas, risadas, dores e por todas as vezes que sua palavra fez clarear meus caminhos e pensamentos. A Sra. é uma referência como profissional, educadora e amiga.

Ao meu co-orientador professor Heriberto por ter me apresentado o mundo das nanopartículas e ter me feito enxergar uma infinidade de soluções para o futuro do tratamento de água. Obrigado pela confiança e por todas as contribuições que fez para tornar possível o desenvolvimento do meu trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental (PPgESA) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) que me proporcionou um ensino de excelência, e a todo o corpo docente por serem verdadeiramente comprometidos com o papel de formação.

À minha turma do PPgESA que desmistificou a Pós-graduação e tornou o ambiente acadêmico mais leve. Em especial a Maurício, Fernanda Jucá e Mariana por todas as conversas e desabafos nos corredores do Complexo Tecnológico de Engenharia.

A todos os funcionários e técnicos que mantém o Laboratório de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental em pleno funcionamento. A Pedro que foi prestativo em todas as ocasiões. Aos técnicos Sandro e Nilton que me salvaram quando tive problemas no laboratório, inclusive quando a osmose reversa parou de funcionar durante a pandemia.

Aos departamentos e laboratórios de Engenharia Ambiental, Têxtil, Materiais, Química e Física que proporcionaram infraestrutura para o desenvolvimento do trabalho. Agradeço a Radmilla que me acolheu no laboratório de Qualidade da Água, ensinou a utilizar todos os equipamentos necessários para pesquisa e me deu assistência durante a pandemia.

Ao Prof. Morisson da Universidade Feevale por ter se prontificado a realizar análises dos materiais mesmo durante a pandemia.

À todas as vezes que por acaso eu me senti sozinho e pensei em desistir, as horas que eu não dormi, aos dias que eu fiquei no laboratório até tarde, as semanas intermináveis de síntese, aos meses de quarentena em que me senti angustiado e frustrado por não poder terminar minha pesquisa, enfim, a todos os momentos que serviram de aprendizado para eu chegar até aqui.

À Adison que repassou todo o seu conhecimento sobre a síntese do óxido de grafeno e me ajudou no dia-a-dia. Aos dias que chegamos muito cedo ao laboratório para acompanhar o procedimento de agitação da mistura por um período de doze horas, pelas vezes que ficávamos incrédulos devido a filtração da massa de óxido de grafeno durar mais de uma semana, e também por inúmeras das vezes que vagamos entre os laboratórios da UFRN a procura de equipamentos e análises.

Aos companheiros e amigos de laboratório, Danilo, Ygo, Patrícia, Clécio e Arthur por todas as ajudas no laboratório, por todas as palavras e por todo o tempo que de alguma forma dedicaram a mim e a pesquisa.

À minha família, em especial minha mãe Guiomar por sua dedicação imensurável, apoio e conselho. Aos meus irmãos, Gleice e Gleydson que sempre estiveram ao meu lado e me ajudaram. Aos meus sobrinhos Gabriel, Giovanna e Theo que trazem alegria para nossa casa.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO DE LITERATURA	12
2.1. INDÚSTRIA FARMACÊUTICA E FÁRMACOS	12
2.2. OCORRÊNCIA DE FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE	13
2.3. TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE FÁRMACOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
3.1. PRIMEIRA ETAPA	15
3.1.1. Características dos materiais adsorventes e adsorbato	15
3.1.2. Síntese do OG.....	16
3.1.3. Caracterização dos materiais	16
3.2. SEGUNDA FASE	17
3.2.1. Ensaios de adsorção em sistema de batelada.....	17
3.2.1.1. Preparo das soluções, procedimentos experimentais e metodologia de análise do DS.....	17
3.2.1.2. Delineamento experimental para ensaios de adsorção em sistema de batelada	17
3.2.1.3. Estudo de perturbação dos fatores no ponto central	19
3.2.1.4. Investigação da superfície de resposta por combinação de fatores	19
3.3. TERCEIRA ETAPA	20
3.3.1. Cinética de adsorção.....	20
3.3.2. Isotermas de adsorção	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	22
4.1.1. DRX.....	22
4.1.2. FTIR-ATR	23
4.1.3. TGA-DTG	24
4.1.4. PCZ	26
4.2. ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA.....	27
4.2.1. Resposta da capacidade de adsorção de DS em OG, CAP e CAG	27
4.2.2. Estudo de perturbação dos fatores na capacidade de adsorção.....	31
4.2.3. Superfícies de resposta para capacidade de adsorção do DS.....	31
4.2.3.1. Análise da capacidade de adsorção do DS em OG	31
4.2.3.2. Análise da capacidade de adsorção do DS em CAP.....	33
4.2.3.3. Análise da capacidade de adsorção de DS em CAG	33
4.2.4. Efeito da combinação de fatores na capacidade de adsorção	35
4.2.5. Resposta de remoção de DS por OG, CAP e CAG.....	36
4.2.6. Estudo de perturbação dos fatores na remoção de adsorbato	40
4.2.7. Superfícies de resposta para remoção de DS por OG, CAP e CAP	40
4.2.7.1. Análise da remoção de DS por adsorção em OG.	40
4.2.7.2. Análise da remoção de DS por adsorção em CAP.....	41
4.2.7.3. Análise da remoção de DS por adsorção em CAG	43
4.2.8. Efeito da combinação dos fatores na resposta de remoção de adsorbato	44
4.3. MODELAGEM DA CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	46
4.3.1. Cinética de adsorção do DS em OG, CAP e CAG	46
4.3.2. Isotermas de adsorção para DS em OG, CAP e CAG	51
5. CONCLUSÃO.....	54
REFERÊNCIAS.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Oxidação química da grafite para obtenção do óxido de grafeno.	16
Figura 2 – Espectros de difração de raios-x para OG, CAP e CAG.	22
Figura 3 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e refletância total atenuada.	23
Figura 4 – Termogravimetria e termogravimetria diferencial para OG, CAP e CAG.	24
Figura 5 – Ponto de carga zero do OG, CAP e CAG.	26
Figura 6 – Valor previsto versus real para OG, CAP e CAG.	27
Figura 7 – Perturbação causada pelos fatores em torno do ponto central para capacidade de adsorção.	31
Figura 8 – Capacidade de adsorção do diclofenaco sódico em OG.	32
Figura 9 – Capacidade de adsorção do diclofenaco sódico em CAP.	33
Figura 10 – Capacidade de adsorção do diclofenaco sódico em CAG.	34
Figura 11 – Valor previsto versus real para OG, CAP e CAG.	36
Figura 12 – Perturbação causada pelos fatores em torno do ponto central para remoção de adsorbato.	40
Figura 13 – Remoção de diclofenaco sódico por adsorção em OG.	41
Figura 14 – Remoção de diclofenaco sódico por adsorção em CAP.	42
Figura 15 – Remoção de diclofenaco sódico por adsorção em CAG.	43
Figura 16 – Configurações para obter máxima remoção de DS por CAG.	44
Figura 17 – Configurações para obter máxima remoção de DS por CAP.	45
Figura 18 – Cinética de adsorção.	47
Figura 19 – Modelo de difusão intra-partícula fragmentado para OG, CAP e CAG.	49
Figura 20 – Isotermas de adsorção.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos materiais adsorventes e adsorbato.	15
Tabela 2 – Metodologia de caracterização dos materiais adsorventes.	16
Tabela 3 – Matriz de dados.	17
Tabela 4 – Modelos de cinética e difusão de adsorção.	21
Tabela 5 – Modelos de equilíbrio de adsorção.	21
Tabela 6 – Dados experimentais e estatísticos para os adsorventes OG, CAP e CAG.	28
Tabela 7 – ANOVA aplicada aos modelos de capacidade de adsorção desenvolvidos.	30
Tabela 8 – Influência dos fatores no ponto central.	31
Tabela 9 – Máxima capacidade de adsorção obtida em sistema de batelada para OG, CAP e CAG.	35
Tabela 10 – Variação do Tc e pH sobre a máxima capacidade de adsorção para OG, CAP e CAG.	35
Tabela 11 – Dados experimentais e estatísticos para os adsorventes OG, CAP e CAG.	37
Tabela 12 – ANOVA aplicada aos modelos de remoção desenvolvidos.	39
Tabela 13 – Influência dos fatores no ponto central para resposta de remoção de adsorbato.	40
Tabela 14 – Configurações para obter máxima remoção.	44
Tabela 15 – Melhor combinação de fatores para obter máxima remoção de adsorbato.	44
Tabela 16 – Combinação ótima de fatores para diferentes concentrações de diclofenaco sódico.	45
Tabela 17 – Dados experimentais e estatístico das corridas de confirmação.	46
Tabela 18 – Parâmetros da cinética de adsorção.	48
Tabela 19 – Parâmetros de difusão intra-partícula.	49
Tabela 20 – Parâmetros das isotermas de diclofenaco sódico adsorvido em OG, CAP e CAG.	53

ADSORÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO POR ÓXIDO DE GRAFENO, CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO E GRANULADO

RESUMO

Estudos recentes desenvolvidos em diferentes países revelam a presença de fármacos em corpos aquáticos. Dentre os principais fármacos detectados, o anti-inflamatório diclofenaco sódico (DS) é considerado de elevada ecotoxicidade e foi incluído na lista de substâncias prioritárias para monitoramento no domínio da política da água pela Diretiva 39/2013 da União Europeia. Entre os processos de tratamento de água disponíveis, a adsorção é uma alternativa eficaz sob os aspectos técnicos e econômicos. Neste contexto, este trabalho teve o objetivo de avaliar, em escala de bancada, a eficiência de remoção do DS em três distintos adsorventes: óxido de grafeno (OG), carvão ativado pulverizado (CAP) e carvão ativado granulado (CAG). A adsorção do DS foi analisada através do delineamento composto central (DCC), utilizando-se de quatro fatores: concentração de diclofenaco sódico (C_{DS}), concentração de adsorvente (C_{ADS}), tempo de contato (T_c) e pH. Os resultados subsidiaram a modelagem de respostas para capacidade de adsorção, remoção de adsorbato, cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem (PSO) e difusão intra-partícula (DIP), isotermas de Langmuir e Freundlich. De uma forma geral, os três adsorventes demonstraram afinidade pela adsorção de DS. As máximas capacidades de adsorção experimentais foram de: 669,50 mg.g⁻¹ para OG (C_{DS} de 450 mg.L⁻¹, C_{ADS} de 0,2 g.L⁻¹, T_c de 34,3 min e pH 5); 169,39 mg.g⁻¹ para CAP (C_{DS} de 331,64 mg.L⁻¹, C_{ADS} de 0,2 g.L⁻¹, T_c de 40,6 min e pH 5); 77,73 mg.g⁻¹ para CAG (C_{DS} de 450 mg.L⁻¹, C_{ADS} de 0,2 g.L⁻¹, T_c de 25 min e pH 9). A eficiência do OG se sobrepôs em 395% ao CAP e 861% ao CAG. Esses dados foram obtidos em bateladas de confirmação em duplicata e representam a média dos valores obtidos. Os dados dos modelos baseados no DCC apresentaram estimativas de eficiências médias de remoções que corroboram para preferência do OG em detrimento dos carvões testados. Para todas as condições aplicadas (C_{DS} de 50 a 450 mg.L⁻¹, C_{ADS} de 1,4 a 5 g.L⁻¹, T_c de 5 a 45 min e pH de 5 a 9), a remoção de DS por OG variou entre 97,59% a 99,95%. O CAP obteve remoção máxima prevista pelo modelo de até 100%, porém limitado para C_{DS} entre 50 e 150 mg.L⁻¹. Para o CAG, a remoção máxima prevista foi de 43,50% para C_{DS} de 50 mg.L⁻¹. Para todos os adsorventes, a cinética de PSO apresentou melhor adequação aos dados. O modelo de DIP indicou que os processos de adsorção foram controlados pela combinação de mecanismos intra-filme e intra-poro, sendo OG prioritariamente associado ao intra-filme e os carvões ao intra-poro. As isotermas do OG e CAG se adequaram ao modelo de Freundlich e o CAP ao de Langmuir. A adsorção de DS pelo OG foi caracterizada por quimissorção, enquanto que o CAP e CAG pela fisissorção. Em conclusão, o OG revelou-se um material eficiente e uma alternativa para remoção de DS, devendo-se avaliar futuramente aspectos dos custos envolvidos.

Palavras-chave: Micropoluentes. Adsorção. Nanopartículas. Óxido de Grafeno. Carvão Ativado Pulverizado. Carvão Ativado Granulado.

ADSORPTION OF DICLOFENAC SODIUM BY GRAPHENE OXIDE, PULVERIZED AND GRANULATED ACTIVATED CARBON

ABSTRACT

Recent studies developed in different countries reveal the presence of pharmaceuticals drugs in aquatic bodies. Among the main drugs detected, the anti-inflammatory sodium diclofenac (SD) is considered to be of high ecotoxicity and was included in the list of priority substances for monitoring in the field of water policy by Directive 39/2013 of the European Union. Among the available water treatment processes, an adsorption is an effective alternative from the technical and economic aspects. In this context, this work aimed to evaluate, on a bench scale, the efficiency of SD removal in three different adsorbents: graphene oxide (GO), pulverized activated carbon (PAC) and granulated activated carbon (GAC). SD adsorption was analyzed through the central composite design (CCD), using four factors: concentration of sodium diclofenac (C_{SD}), adsorbent concentration ($ADSc$), contact time (Ct) and pH. The results supported the modeling of responses for adsorption capacity, adsorbate removal, adsorption kinetics of pseudo-first order, pseudo-second order (PSO) and intra-particle diffusion (IPD), Langmuir and Freundlich isotherms. In general, the three adsorbents showed affinity for SD adsorption. The maximum experimental adsorption capacities were: 669.50 mg.g⁻¹ for GO (C_{SD} of 450 mg.L⁻¹, $ADSc$ of 0.2 g.L⁻¹, Ct of 34.3 min and pH 5); 169.39 mg.g⁻¹ for PAC (C_{SD} of 331.64 mg.L⁻¹, $ADSc$ of 0.2 g.L⁻¹, Ct of 40.6 min and pH of 5); 77.73 mg.g⁻¹ for GAC (C_{SD} of 450 mg.L⁻¹, $ADSc$ of 0.2 g.L⁻¹, Ct of 25 min and pH of 9). The efficiency of the GO overlaps by 395% to the PAC and 861% to the GAC. These data were obtained in confirmation batches in duplicate and represent the average of the values obtained. The data from the CCD-based models showed estimates of average removal efficiencies that corroborate the preference of the GO over the tested carbons. For all conditions applied (C_{SD} from 50 to 450 mg.L⁻¹, $ADSc$ from 1.4 to 5 g.L⁻¹, Ct from 5 to 45 min and pH from 5 to 9), the removal of SD by GO varied between 97.59% to 99.95%. The PAC obtained maximum removal foreseen by the model of up to 100%, but limited to C_{SD} between 50 and 150 mg.L⁻¹. For the GAC, the maximum removal expected was 43.50% for C_{SD} of 50 mg.L⁻¹. For all adsorbents, the PSO kinetics showed a better fit to the data. The IPD model indicated that the adsorption processes were controlled by the combination of intra-film and intra-pore mechanisms, with GO being primarily associated with the intra-film and the carbons with the intra-pore. The isotherms of the GO and GAC adapted to the Freundlich model and the PAC to that of Langmuir. SD adsorption by GO was characterized by chemisorption, while PAC and GAC by physisorption. In conclusion, the GO proved to be an efficient material and an alternative for removing SD, and aspects of the costs involved should be evaluated in the future.

Key words: Micropollutants. Adsorption. Nanosheets. Graphene Oxide. Powdered Activated Carbon. Granulated Activated Carbon.

ABREVIATURAS

AINE	- Anti-Inflamatório Não Esteroide
ANOVA	- Análise de Variância
CAG	- Carvão Ativado Granulado
C_{ADS}	- Concentração de Adsorvente
C_D	- Coeficiente de Difusão
C_{DS}	- Concentração de Diclofenaco Sódico
DIP	- Difusão Intra-Partícula
DS	- Diclofenaco Sódico
ETA	- Estação de Tratamento de Água
ETE	- Estação de Tratamento de Esgoto
OG	- Óxido de Grafeno
PPO	- Pseudo-Primeira Ordem
PSO	- Pseudo-Segunda Ordem
SQA	- Substância Quimicamente Ativa
T_c	- Tempo de Contato
UE	- União Europeia

1. INTRODUÇÃO

Desde os meados da década de 80, em conjunto com o avanço de técnicas analíticas e equipamentos, estudos desenvolvidos em todos os continentes demonstraram a presença de concentrações traço de fármacos, como, hormônios sintéticos, antibióticos, anti-inflamatórios não esteroides (AINE), β -bloqueadores, analgésicos, reguladores de metabolismo de lipídios, antidepressivos e antiepiléticos em mananciais superficiais, subterrâneos, águas de abastecimento público e esgotos (RICHARDSON e BOWRON, 1985; TERNES, 1998; KOLPIN et al., 2002; KIM et al., 2007; USEPA, 2009; JELIĆ et al., 2012; BIRCH et al., 2015; GONZÁLES-ALONSO et al., 2017; FEKADU et al., 2019).

A principal fonte de contaminação ambiental por estes elementos é através de esgotos domiciliares e hospitalares, sendo que este último, comparativamente, exibe maior concentração de compostos farmacêuticos (KÜMMERER, 2001; KOSMA, LAMBROPOULOU e ALBANIS, 2010; AQUINO, BRANDT e CHERNICHARO, 2013). Há também outras vias de poluição, como lixiviamento de áreas destinadas a resíduos sólidos, e drenagem de áreas superficiais agrícolas (TAYLOR e SENAC, 2014; LIMA et al., 2017). Essas disposições atingem estações de tratamento de água e esgoto (ETA e ETE), que muitas vezes não foram projetadas para a remoção destes micropoluentes (STASINAKIS et al., 2013; LIU e WONG, 2013; BLAIR et al., 2015; EVGENIDOU, KONSTANTINOU e LAMBROPOULOU, 2015).

Estes compostos trazem riscos à saúde humana quando presentes no meio ambiente, devido à bioacumulação no próprio organismo por consumo direto de água “contaminada”, ou pela alimentação, através de produtos expostos e/ou cultivados com lodos e águas de reúso, sem o devido tratamento (RAJAPAKSHA et al., 2014). Apesar dos compostos citados serem encontrados em baixas concentrações, a baixa eficiência de remoção nas ETA expõe diretamente a saúde da população consumidora, podendo manifestar efeitos adversos e desconhecidos a longo prazo (BOXALL et al., 2012).

Dentre os fármacos, o diclofenaco sódico (DS) configura-se como a 12^o substância mais consumida no mundo, sendo encontrado de forma persistente em matrizes aquáticas (LONAPPAN et al., 2016). É o AINE com maior ecotoxicidade e apresenta baixo índice de remoção em sistemas de tratamento de água (ÁLVAREZ et al., 2015). Devido à esta problemática emergente, o DS foi incluído na primeira lista de substâncias potencialmente perigosas da Diretiva 39/2013 da União Europeia (UE), a qual, exige uma abordagem estratégica de monitoramento do composto, e, cita como um de seus objetivos, o estímulo ao desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de água que objetivem a remoção de fármacos (EPC, 2013).

Atualmente existem algumas tecnologias *end-of-pipe* para remoção de fármacos em águas destinadas ao abastecimento público, como, ozonização catalítica, oxidação fotocatalítica, ultrafiltração, nanofiltração, adsorção, entre outros (WESTERHOFF et al., 2005; YOON et al., 2006; KRAJIŠNIK et al., 2013; SOTELO et al., 2014; RAKIĆ et al., 2015; RODRIGO, SCALDIONE e MARTINEZ-HUITLE, 2018). Mas devido à complexidade tecnológica de aplicação e custos envolvidos, a adsorção surge como uma alternativa técnica promissora, tanto pela possibilidade de recuperação do adsorvente, como também pela capacidade de não geração de subprodutos (AL-KATHEEB, ALMOTIRY e SALAM, 2014).

Uma variedade de adsorventes pode ser aplicada na remoção de compostos farmacêuticos dissolvidos na água, entretanto, os mais eficazes são os baseados em carbono (SURIYANON, PUNYAPALAKUL e NGAMCHARUSSRIVICHAI, 2013; NAM

et al., 2015). Atualmente, compostos sintéticos de carbono, principalmente grafeno, óxido de grafeno (OG), óxido de grafeno reduzido, foram empregados de forma eficiente na remoção de fármacos, como: diclofenaco (AINE), aspirina (analgésico), tetraciclina (antibiótico), carbamazepina (antiepilético), entre outros (SOPHIA et al., 2016). As estruturas destes materiais possuem tamanho nanométrico, além de ter textura favorável para o processo de adesão química, propiciando ótima interação adsorvente-adsorbato, conferindo alta cinética de adsorção, rápidas taxas de equilíbrio termodinâmico quando em contato com a solução, bem como alta capacidade de adsorção química, eficácia em amplos pH e temperatura, constituindo-se como um material apropriado para remoção de fármacos (AL-KATHEEB, ALMOTIRY e SALAM, 2014; CHOWDHURY e BALASUBRAMANIAN, 2014).

Estudo realizado por Saucier et al. (2015) avaliou a adsorção do DS por carvão ativado granulado (CAG) de fibra de cacau, obtendo capacidade máxima de 63,47 mg.g⁻¹ e condição ótima adsorptiva para uma concentração inicial de 150 mg.L⁻¹ de adsorbato, pH 7, temperatura de 25 °C e tempo de contato de 223 min. Reis et al. (2016) obteve capacidade máxima de adsorção para carvão ativado pulverizado (CAP) de 156,70 mg.g⁻¹ para pH 7, , temperatura de 25 °C, tempo de contato de 230 min para uma concentração de 50 mg.L⁻¹ de DS. Hiew et al. (2019) estudou o mecanismo de adsorção do DS por nanopartículas de OG, concluindo que o processo de adsorção ocorre de forma espontânea, atingindo valor máximo de 693,91 mg.g⁻¹, os experimentos foram realizados a partir de uma concentração inicial de 400 mg.L⁻¹, pH 6, temperatura de 40 °C e tempo de contato de 15 min. Estes estudos evidenciam uma disparidade de eficiência de adsorção de compostos fármacos entre materiais de base orgânica e de base sintética, tornando interessante estudos comparativos, visto que, diferentes eficiências e tempos de contato influenciam diretamente em unidades de tratamento, implicando em diferentes custos, dimensões e operação.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo avaliar comparativamente a adsorção do DS por OG, CAP e CAG, e a influência do tempo de contato, concentração inicial do adsorbato e massa de adsorvente no processo de remoção, bem como, analisar as eficiências através da elaboração de isotermas e investigação da cinética por meio de modelos matemáticos conhecidos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. INDÚSTRIA FARMACÊUTICA E FÁRMACOS

A origem da indústria farmacêutica moderna remonta ao ano de 1897 na Alemanha quando Felix Hoffman químico da Bayer sintetizou uma nova substância denominada ácido acetilsalicílico, conhecida como aspirina, substância com importantes propriedades analgésicas (SCHROR, 2009). Nos anos subsequentes, carreado pelo avanço tecnológico e investimentos em pesquisa, novos medicamentos foram desenvolvidos e comercializados, o que, fortaleceu e difundiu a distribuição e uso de fármacos pelo mundo.

Em 2020 o mercado farmacêutico atingirá vendas globais em medicamentos na ordem de 1,4 trilhões de dólares, e metade da população mundial consumirá ao menos uma dose de fármaco por dia, contra um terço do mundo em pouco mais de uma década, contabilizando 4,5 trilhões de doses por ano (IMS, 2015). O aumento das doses diárias consumidas concentra-se principalmente nos países desenvolvidos dado o fácil acesso a novos medicamentos, mas também impulsionado pela expansão do acesso a saúde via programas governamentais e/ou aumento da renda

populacional, principalmente em países emergentes como Brasil, Índia e China (IMS, 2015).

Na medicina moderna os compostos fármacos, drogas lícitas ou matérias-primas empregadas para – explorar ou modificar sistema fisiológico ou estado patológico humano ou animal – são consideradas substâncias químicas ativas (SQA), amplamente prescritas para diagnósticos, tratamento, alívio e prevenção de doenças (ANVISA, 2020). Tais substâncias são divididas em classes conforme sua aplicabilidade, sendo elas hormônios sintéticos, antibióticos, anti-inflamatórios não esteroides (AINE), β -bloqueadores, analgésicos, reguladores de metabolismo de lipídios, antidepressivos e antiepiléticos.

Na maioria dos países, dentre as classes dos SQA, os AINE são medicamento vendidos sem receita, o que, aumenta de forma direta as chances de consumo pela população. O diclofenaco sódico é o AINE mais comumente utilizado, conhecido como um dos analgésicos mais populares do mundo, com participação em vendas próxima ao ibuprofeno, naproxeno, celecoxibe, meloxicam, indometacina, piroxicam, etericoxibe e ácido mefenâmico, combinadas (MCGETTINGA e HENRY, 2013).

As SQA à princípio utilizadas para trazer efeitos clínicos benéficos a saúde dos pacientes a qual são administrados, combinado a medicamentos não prescritos e drogas ilícitas, tornaram-se um problema ambiental de ordem global. Estas substâncias são resistentes a degradação, apresentam eco toxicidade e persistem em corpos aquáticos em todo o mundo, tornando-se interesse dos ambientalistas à mitigação deste problema (LONAPPAN et al., 2016).

2.2. OCORRÊNCIA DE FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE

As rotas de contaminação ambiental por fármacos incluem à excreção humana ou de animais, efluentes de águas residuais, lodos de esgoto tratado, resíduos industriais, resíduos médicos de instalações de saúde humana e veterinária, lixiviados de aterros sanitários, dentre outros. Estas substâncias e seus metabólitos sofrem atenuação natural por diluição, degradação, absorção ou adsorção no meio ambiente, a depender de sua biodegradabilidade, hidrofobicidade e temperatura do meio (WHO, 2011).

No entanto, os fármacos são ecotóxicos e afetam uma variedade de organismos aquáticos como algas, invertebrados, peixes e plantas (CRANE, WATTS e BOUCARD, 2006). Há estudos que mostram tanto uma mudança no comportamento de peixes (MCCALLUM et al., 2017) até casos de bioacumulação (PUCKOWSKI et al., 2016; GRABICOVA et al., 2017). Entre as respostas analisadas, os autores observaram redução do crescimento, aumento da biomassa e aumento da população feminina no ecossistema, com base em experimentos de exposição à sedimentos em baixas concentrações com diferentes compostos fármacos.

As classes de fármacos mais detectadas em estudos de ocorrência de produtos farmacêuticos em matrizes aquáticas são: anti-inflamatórios e analgésicos (diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, paracetamol e ácido acetilsalicílico); antidepressivos (benzodiazepinas); antiepiléticos (carbamazepina); reguladores de lipídio (fibratos); β -bloqueadores (atenolol e propranolol); anti-histamínicos e anti-úlceras (ranitidina e famotidina); antibióticos (tetraciclinas, penicilinas, quinolonas, sulfonamidas e imidazol) e hormônios (17- α -etinilestradiol e 17- β -estradiol) (RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Um estudo conduzido por Beek et al. (2015) compilou dados de 1166 publicações acadêmicas que detectaram a ocorrência de 631 diferentes fármacos em

matrizes ambientais de 71 países. O DS foi a substância mais recorrente, sendo encontrada em cerca de 50 países em concentrações acima do recomendado por legislações internacionais.

Além disso, o DS é considerado o AINE mais ecotóxico e foi responsável pelo declínio da população de abutres na África (> 62%) e Ásia Meridional (> 95%) por meio de envenenamento das aves por consumo de carcaças de gado contaminadas (ÁLVAREZ et al., 2015; OGADA et al., 2016; OAKS et al., 2004). Este problema ambiental fez com que a Índia banisse o medicamento em 2006 e impôs-se novas restrições ao consumo no ano de 2008 (NEW DELHI, 2006). Seguido por Nepal, Paquistão e Bangladesh que proibiram o uso veterinário em 2010 (VENKATESHWARLU, 2011). Estes eventos levaram a UE a incluir o DS na primeira lista de substâncias potencialmente perigosas da Diretiva 39/2013 da União Europeia (UE), e por conseguinte adota-se concentração padrão de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ para avaliação de qualidade da água (EPC, 2013).

O DS configura como um dos AINE mais vendidos do mundo, ele possui baixa metabolização no corpo humano e sua excreção pode chegar até 39% da dose consumida em forma de SQA, enquanto que outros medicamentos como por exemplo o ibuprofeno essa taxa chega apenas a 5% (SANTOS et al., 2010).

Além disso, estes medicamentos são persistentes no meio ambiente, em especial o diclofenaco por não serem metabolizados por microrganismo (GOGOI et al., 2018; RIVERA-UTRILLA et al., 2013). A remoção dos anti-inflamatórios ibuprofeno, naproxeno e ketoprofeno foi estudada em ETE, e estes medicamentos atingiram taxas de 91,4%, 75,5% e 51,7% de remoção, respectivamente (TIJANI; FATOBA; PETRIK, 2013). No entanto o processo de remoção do DS é ineficaz e atinge apenas 35,8% por meio de processos de tratamento convencionais (TIJANI; FATOBA; PETRIK, 2013).

O uso extensivo dos AINE e sua característica hidrofílica faz com que estes medicamentos sejam comumente detectados em ETE e ETA em todo o mundo o que demonstra a baixa eficiência de remoção destas substâncias e expõe diretamente a saúde da população consumidora, podendo manifestar efeitos adversos e desconhecidos há longo prazo (BOXALL et al., 2012).

2.3. TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE FÁRMACOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA

A problemática crescente dos fármacos e a atualização das legislações ambientais induziram o desenvolvimento de tecnologias como, ozonização catalítica, oxidação fotocatalítica, radiação UV, ultrafiltração, nanofiltração, adsorção, entre outras, que são aplicadas ao tratamento de água com o objetivo de remover micropoluentes.

No entanto, os processos de oxidação fotocatalítica, ozonização e radiação UV, apesar de atingirem altas taxas de remoção, demandam alto investimento para implantação e operação, o que torna inviável (GOGOI et al., 2018; RIVERA-UTRILLA et al., 2013). Ainda assim, estes processos podem transformar os AINE em compostos mais tóxicos, como por exemplo compostos mono/di-clorados, hidroquinona, entre outros com efeitos ainda desconhecidos (CAO et al., 2016; LONAPPAN et al., 2016).

A ultra e nanofiltração, assim como os processos oxidativos, tem alto custo principalmente atrelado ao funcionamento e manutenção do sistema pelo uso contínuo de energia elétrica para garantir alta pressão, necessária para efetiva separação de micropoluentes por meio da passagem de água por membranas (PLUMLEE, STANFORD e DEBROUX, 2014)

Assim a adsorção surge como uma tecnologia promissora para remoção de fármacos devido sua baixa complexidade tecnológica e custo, além da possibilidade de recuperação do material adsorvente e capacidade de não geração de subprodutos (AL-KATHEEB, ALMOTIRY e SALAM, 2014). Na adsorção, vários materiais podem ser utilizados como carvões ativados, madeira, serragem, entre outros materiais de origem orgânica.

No entanto, recentemente com o desenvolvimento da nanotecnologia, compostos sintéticos baseados em carbono como, OG, OG reduzido, nanotubos de carbono, entre outros, estão sendo utilizados em processos avançados de tratamento de água por adsorção devido exibirem alta performance em relação a adsorventes comerciais, como por exemplo CAP e CAG (AL-KATHEEB, ALMOTIRY e SALAM, 2014). A grafite exibe características únicas para adsorção devido sua estrutura bidimensional e propriedades elétricas (KATSNELSON, 2007; BOLOTIN et al., 2008). Hiew et al. (2019) indica que o OG é um adsorvente promissor na remoção de DS em soluções aquosas. Banerjee et al. (2016) afirma que o OG é um adsorvente versátil para ser utilizado em larga escala para o tratamento de água contaminada por anti-inflamatórios, assim como é eficaz na adsorção competitiva entre medicamentos como por exemplo, diclofenaco e sulfametazina, Nam et al. (2015).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo experimental desta pesquisa foi dividido em três etapas: 1) síntese de OG e caracterização dos materiais adsorventes (OG, CAP e CAG); 2) ensaios de adsorção de DS em batelada, avaliando-se para cada material adsorvente, as principais variáveis que influenciam no processo: concentração de adsorbato (mg.L^{-1}), massa de adsorvente (g.L^{-1}), tempo de contato (min) e pH; 3) obtenção de cinética e isothermas de adsorção por modelagem.

3.1. PRIMEIRA ETAPA

3.1.1. Características dos materiais adsorventes e adsorbato

Tabela 1 – Características dos materiais adsorventes e adsorbato.

MATERIAL	CARACTERÍSTICAS	FONTE
OG	Produzido em laboratório através da metodologia descrita no item 2.1.2.	HUMMERS e OFFEMAN, 1958; NASCIMENTO et al., 2019
CAP	Vegetal, origem comercial, temperatura de autoignição 450°C , ponto de fusão 3500°C , perda por secagem de 8% e teor de pureza de 99,6%.	LABSYNTH, 2019
CAG	Endocarpo de coco, origem comercial, granulometria variando de 0,30 e 0,84 mm, tamanho efetivo $D_{10} = 0,35$ mm e coeficiente de desuniformidade $CD < 1,7$.	DUARTE, 2011
DS	É de grau analítico, fórmula molecular $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2$, visualmente apresenta-se como pó cristalino branco, possui ponto de fusão de $238,2^{\circ}\text{C}$, peso molecular de $318,1 \text{ g.mol}^{-1}$ e pureza de 99,3%.	HENAN DONGTAI, 2016

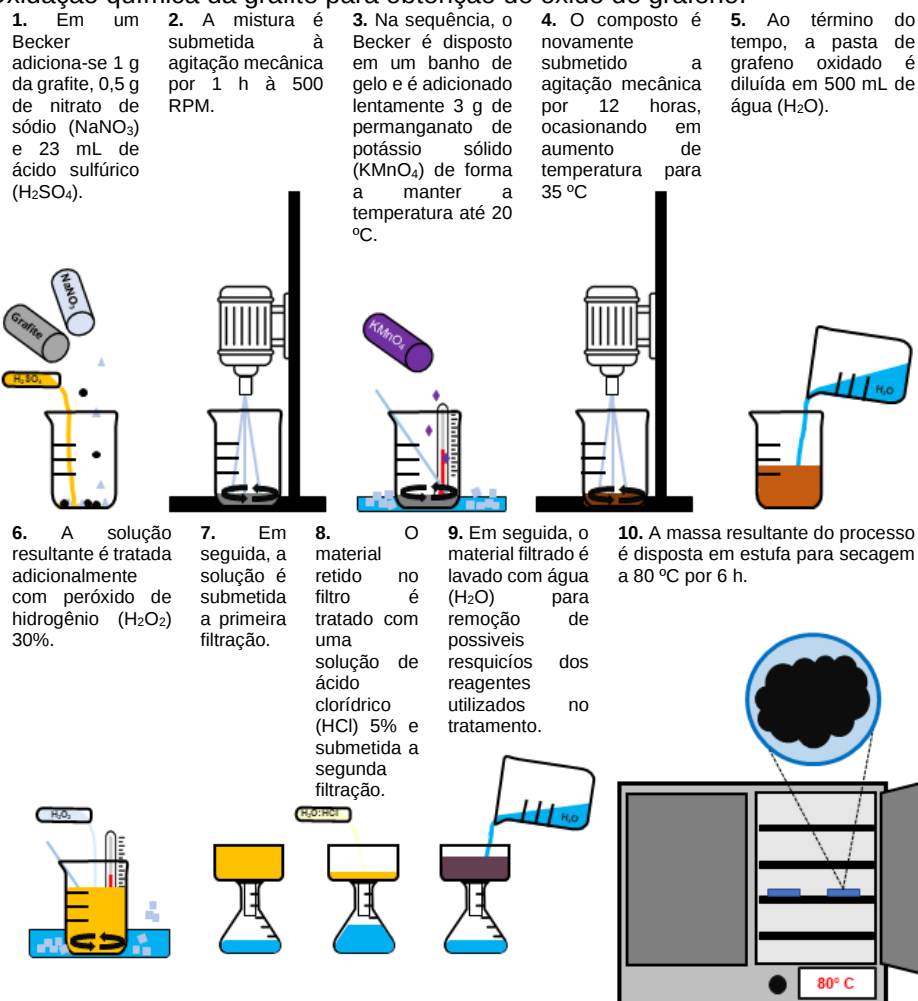
OG – óxido de grafeno; CAP – carvão ativado pulverizado; CAG – carvão ativado granulado; DS – diclofenaco sódico.

Fonte: Autor.

3.1.2. Síntese do OG

O OG foi sintetizado a partir da grafite natural purificada, de acordo com método de Hummers e Offeman (1958), modificado por Nascimento et al. (2019). O procedimento consiste na oxidação química da grafite conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Oxidação química da grafite para obtenção do óxido de grafeno.



Fonte: Autor.

3.1.3. Caracterização dos materiais

A caracterização dos materiais adsorventes foi realizada através de radiação eletromagnética, reações térmicas e ponto de carga zero (PCZ), conforme metodologias apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Metodologia de caracterização dos materiais adsorventes.

Características	Metodologia
Composição química	Difração de raios-X (DRX)
Grupos funcionais	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier e refletância total atenuada (FTI-ATR)
Reações térmicas	Análise térmica simultânea por termogravimetria (TGA) e termogravimetria diferencial (DTG)
Ponto de carga zero	Potenciometria de onze pontos (REGALBUTO e ROBLES, 2004)

Fonte: Autor.

3.2. SEGUNDA FASE

3.2.1. Ensaios de adsorção em sistema de batelada

3.2.1.1. Preparo das soluções, procedimentos experimentais e metodologia de análise do DS

Os ensaios de adsorção em batelada envolveram os três materiais adsorventes sob as mesmas condições experimentais, a saber: a) foi preparado uma solução estoque (500 mg.L⁻¹) de DS por meio da dissolução de 0,5035 g de DS em 1 L de água deionizada; b) os testes de adsorção ocorreram em frascos Erlenmeyers contendo 20 mL de solução em condições específicas de concentração de adsorbato, massa de adsorvente, pH e tempo de contato (ver Tabela 3); c) as soluções de DS em diferentes concentrações (50, 150, 250, 350 e 450 mg.L⁻¹) foram obtidas a partir da diluição da solução estoque; d) o ajuste de pH foi realizado por gotejamento de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH) em solução com água deionizada à 0,025N; e) os ensaios foram conduzidos sob temperatura ambiente e agitação em mesa agitadora a 200 rpm e f) ao término de cada ensaio, a amostra era filtrada em filtro qualitativo faixa branca 45µm. A concentração residual de DS foi determinada por espectrofotometria UV, no comprimento de onda de 274nm. As leituras foram realizadas em triplicata.

3.2.1.2. Delineamento experimental para ensaios de adsorção em sistema de batelada

Nesta fase, utilizou-se o delineamento estatístico de composição central (DCC). Trata-se de um modelo empírico com base em um método iterativo que avalia os efeitos individuais de cada variável visando a otimização de processos.

No referido planejamento, definiu-se um DCC de quatro fatores – concentração inicial de adsorbato (mg.L⁻¹), massa de adsorvente (g.L⁻¹), tempo de contato (minutos) e pH –; cinco níveis de variações e dupla resposta – capacidade de adsorção q (mg.g⁻¹) e remoção de adsorbato R (%) –. Os intervalos de cada fator e as corridas randomizadas constam na Tabela 3.

Tabela 3 – Matriz de dados.

Fatores	Níveis				
	-2	-1	0	+1	+2
C (mg.L⁻¹)	50	150	250	350	450
M (g.L⁻¹)	0,2	1,4	2,6	3,8	5
Tc (minutos)	5	15	25	35	45
pH	5	6	7	8	9

Corrida	Fatores			
	C _{DS} (mg.L ⁻¹)	C _{ADS} (g.L ⁻¹)	Tc (min)	pH
1	250	2,6	25	7
2	150	1,4	15	8
3	450	2,6	25	7
4	350	1,4	15	6
5	250	2,6	25	9
6	150	3,8	35	6
7	350	1,4	35	6
8	250	0,2	25	7

Corrida	Fatores			
	C _{DS} (mg.L ⁻¹)	C _{ADS} (g.L ⁻¹)	Tc (min)	pH
9	250	2,6	25	7
10	350	1,4	15	8
11	250	5,0	25	7
12	150	3,8	15	8
13	350	3,8	35	6
14	250	2,6	25	5
15	250	2,6	25	7
16	150	1,4	35	6
17	250	2,6	25	7
18	150	3,8	15	6
19	150	1,4	15	6
20	250	2,6	5	7
21	350	1,4	35	8
22	350	3,8	15	8
23	250	2,6	25	7
24	350	3,8	35	8
25	150	3,8	35	8
26	250	2,6	45	7
27	250	2,6	25	7
28	350	3,8	15	6
29	50	2,6	25	7
30	150	1,4	35	8

C_{DS} – Concentração de diclofenaco sódico; C_{ADS} – Concentração de adsorvente (g.L⁻¹); Tc – Tempo de contato (min).
 Fonte: Autor.

Para o cálculo das respostas q e %Remoção, foram aplicadas as equações 1 e 2, respectivamente.

$$q = \frac{(C_i - C_e)}{M} \times V \quad (1)$$

Em que:

- q : quantidade de adsorbato adsorvido na fase sólida (mg.g⁻¹);
- C_i : concentração inicial do adsorbato (mg.L⁻¹);
- C_e : concentração final do adsorbato (mg.L⁻¹);
- M : massa do sólido adsorvente (g);
- V : volume da solução (L).

$$\% \text{Remoção} = \frac{C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

Em que:

- q_e : quantidade de adsorbato adsorvido na fase sólida (mg.g⁻¹);
- C_i : concentração inicial do adsorbato (mg.L⁻¹).

As relações matemáticas entre os fatores independentes e as respostas foram estabelecidas ajustando os dados experimentais a uma equação polinomial de segunda ordem, de acordo com a Equação 3.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3)$$

Em que:

- Y: resposta prevista (mg.g⁻¹ ou %);
- X_i: fatores individuais;
- X_i²: efeitos quadráticos;
- X_iX_j: interação entre os fatores;
- β: efeito linear, quadrático e interativo;
- ε: erro da randomização.

A significância do modelo desenvolvido e de cada termo foi avaliado por análise de variância (ANOVA) com base na probabilidade valor (*Valor-p*) e valor do teste de Fisher (*Valor-F*) em um nível de confiança de $p < 0,05$. A precisão e previsibilidade do modelo também foram medidas usando o critério de falta de ajuste, coeficiente de correlação (R^2), R^2 ajustado, R^2 previsto, precisão adequada e normalização de resíduos.

3.2.1.3. Estudo de perturbação dos fatores no ponto central

A relação de cada fator no processo de resposta para os adsorventes foi descrita através da codificação dos modelos obtidos através da Equação 3. Os níveis testados para cada fator foram transformados em unidades codificadas por aproximação entre -1 e 1. O valor e o sinal acompanhado de cada termo revelaram o grau de influência de cada fator na resposta. O valor numérico evidenciou as relações de dominação dos fatores de maior sobre os de menor grau cardinal. Os sinais negativos revelaram efeitos antagônicos, enquanto os positivos são sinérgicos.

3.2.1.4. Investigação da superfície de resposta por combinação de fatores

Aplicou-se a função do índice de desejabilidade de Derringer e Suich (1980) modificado por Derringer (1994) para avaliar simultaneamente os resultados que compõem a superfície de resposta e, conseqüentemente, estabelecer a condição experimental mais eficiente em relação a diferentes pontos de interesse para as respostas q e R .

Na equação, os fatores são ponderados, e as respostas previstas pelo modelo $y_m(x)$, $m = 1, 2, 3, \dots, n$, são normalizadas como funções do tipo $d_m[y_m(x)]$, que assumem valores de imagem compreendidos entre 0 e 1 (DERRINGER e SUICH, 1980; DERRINGER, 1994).

As funções de desejabilidade individual (d_i) estão representadas nas Equações 4, 5 e 6.

$$d_i = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \text{se } y < L \\ \left(\frac{y - L}{T - L} \right)^s & \text{se } L \leq y \leq T \\ 1 & \text{se } y > T \end{array} \right\} \quad (4)$$

para buscar um valor máximo,

$$d_i = \begin{cases} 1 & \text{se } y > T \\ \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^t & \text{se } T \leq y \leq U \\ 0 & \text{se } y < T \end{cases} \quad (5)$$

para buscar um valor mínimo,

$$d_i = \begin{cases} 0 & \text{se } y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^s & \text{se } L \leq y \leq T \\ \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^t & \text{se } T \leq y \leq U \\ 1 & \text{se } y > U \end{cases} \quad (6)$$

para buscar um valor intermediário.

Em que:

- d_i : desejabilidade individual;
- y : variável dependente;
- L : valor mínimo;
- T : valor-alvo desejado;
- s : peso;
- U : valor máximo;
- t : peso.

As funções de d_i apresentadas são combinadas e dão origem a uma desejabilidade global, que é definida como a média geométrica da combinação de funções conforme Equação 7.

$$D = (d_1 \times d_2 \times d_3 \dots \times d_n)^{1/n} \quad (7)$$

Em que:

- D : desejabilidade global do sistema;
- d_n : desejabilidade individual;
- n : número de respostas individuais.

Quanto maior for o valor de D , melhor é a resposta em relação ao valor-alvo. É válido salientar que todos os valores fora da região de interesse são anulados e desconsiderados na média geométrica do índice global.

3.3. TERCEIRA ETAPA

Os dados otimizados pela função d_i foram ajustados e posteriormente confirmados através de novos ensaios realizados em duplicata. As respostas obtidas nas corridas de confirmação foram confrontadas com os limites bilaterais do Teste t de Student determinados em nível de confiança $p < 0,05$.

3.3.1. Cinética de adsorção

Para descrever a cinética de adsorção, os dados experimentais obtidos nos ensaios de batelada foram adequados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e difusão intra-partícula (DIP) através de métodos lineares e não-lineares. Nesta fase, a análise foi limitada para a condição da melhor combinação dos fatores (concentração de adsorbato, massa de adsorvente e pH), ou seja, melhor capacidade adsorptiva.

Os modelos utilizados foram:

Tabela 4 – Modelos de cinética e difusão de adsorção.

Modelo	Equação	Descrição	Referência
PPO	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$ (8)	Assume que a reação é reversível com equilíbrio estabelecido entre a fase líquida e sólida.	Lagergren, 1898
PSO	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$ (9)	Assume que a etapa limitante seja a adsorção química.	Ho e McKay, 1999
DIP	$q_t = k_i t^{1/2} + C_d$ (10)	Afirma que se o valor da interseção C_d for igual a zero, tem-se que a DIP é um fator determinante no processo e a adsorção varia de acordo com a raiz quadrada do tempo.	Webber e Morris, 1963

PPO – pseudo-primeira ordem; PSO – pseudo-segunda ordem; DIP – difusão intra-partícula; q_t – quantidade de adsorbato adsorvido no tempo t (mg.g⁻¹); q_e – quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio; t – tempo de contato (minutos); k_1 – taxa/velocidade de PPO (minutos⁻¹); k_2 – taxa/velocidade de PSO (g.mg⁻¹.min⁻¹); k_i – taxa/velocidade de DIP (mol.g⁻¹.min^{-1/2}); C_d – valor da interseção com o eixo q_t na cinética DIP (mg.g⁻¹).

Fonte: Autor.

Os modelos obtidos foram avaliados pelo coeficiente de determinação (R^2), erro médio (%) e teste qui-quadrado (χ^2).

3.3.2. Isotermas de adsorção

Nesta etapa foi avaliada a influência da variação da concentração do adsorbato (DS) em relação a massa de adsorvente, tempo de contato e pH. Da mesma forma estabelecida para o estudo de cinética, a análise foi limitada para a condição da melhor combinação dos fatores, que permaneceram fixos. A função do d_i também foi utilizada para estabelecer a condição experimental mais eficiente.

Os modelos utilizados foram:

Tabela 5 – Modelos de equilíbrio de adsorção.

Modelo	Equação	Descrição	Referência
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ (11)	Toma como base a ocorrência de uma única camada de adsorção, devido que os sítios de ligação têm a mesma energia e são finitos, ou seja, a quantidade adsorvida pode atingir um limite quando a camada estiver formada.	Langmuir, 1918
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$ (12)	Pressupõe que os sítios de adsorção têm energias diferentes e a quantidade adsorvida nunca atinge um valor máximo, visto que há diferentes interações entre as moléculas adsorvidas e superfícies heterogêneas. Quanto mais próximo o valor de n for de 1, mais favorável é o processo.	Freundlich, 1906

q_e – quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg.g⁻¹); $q_{\max}$ – quantidade máxima de adsorbato adsorvido (mg.g⁻¹); K_L – é a constante de adsorção de Langmuir (L.mg⁻¹); C_e – concentração de adsorbato em equilíbrio (mg.L⁻¹); K_F – constante de Freundlich (mgⁿ.g^{-1/n}.Lⁿ.mg^{-1/n}).

Fonte: Autor.

Dentro desse contexto, tais modelos foram ajustados aos dados experimentais por métodos lineares e não-lineares e posteriormente confrontados com as isotermas obtidas experimentalmente, assim revelando indícios da presença de fisissorção ou quimissorção.

Os modelos obtidos também foram avaliados pelo coeficiente de determinação (R^2), média do erro relativo (%) e teste qui-quadrado (X^2).

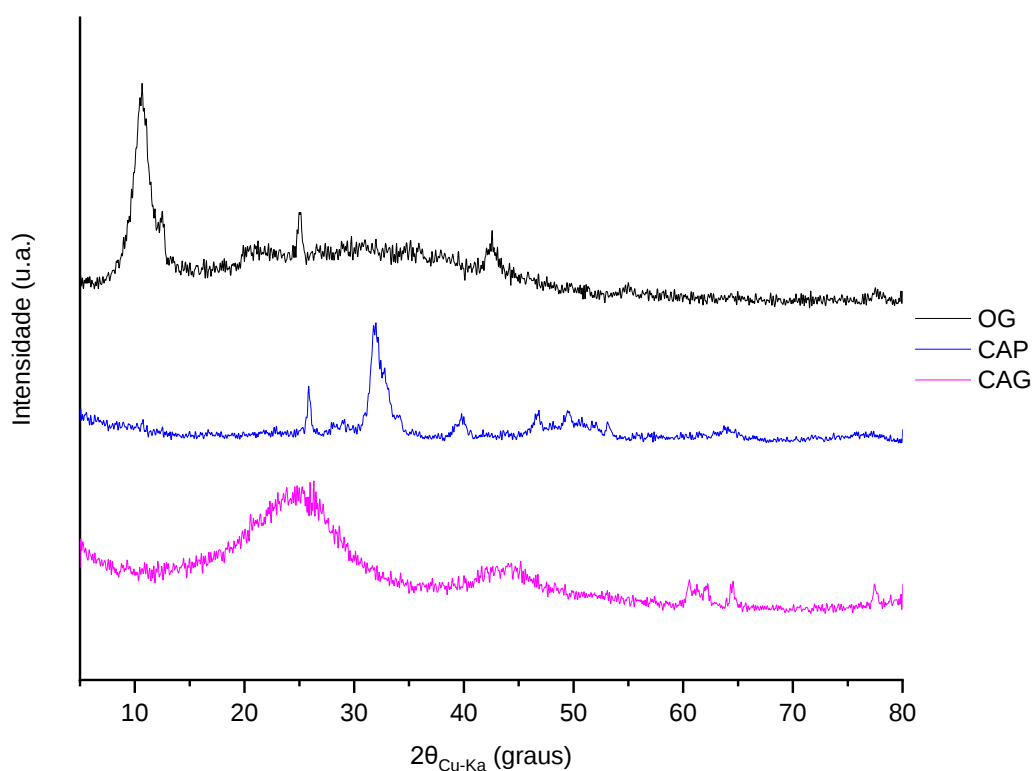
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1. DRX

A difração de raios-x para OG, CAG e CAP encontram-se na Figura 2.

Figura 2 – Espectros de difração de raios-x para OG, CAP e CAG.



Fonte: Autor.

O OG apresentou um pico principal em $2\theta = 10,64^\circ$ e picos secundários em $2\theta = 25,08^\circ$ e $2\theta = 42,60^\circ$. O pico principal evidencia a eficácia da síntese do OG e caracteriza a formação de fase cristalina, resultante da incorporação de oxigênio na estrutura da grafite (SINGH, KUMAR e SINGH, 2016). A fase cristalina demonstra que os átomos se organizaram de forma ordenada, com formação de maior área

superficial, situação favorável ao processo de adsorção. Os picos secundários estão relacionados a residuais de grafite e ao suporte de prata do difratômetro.

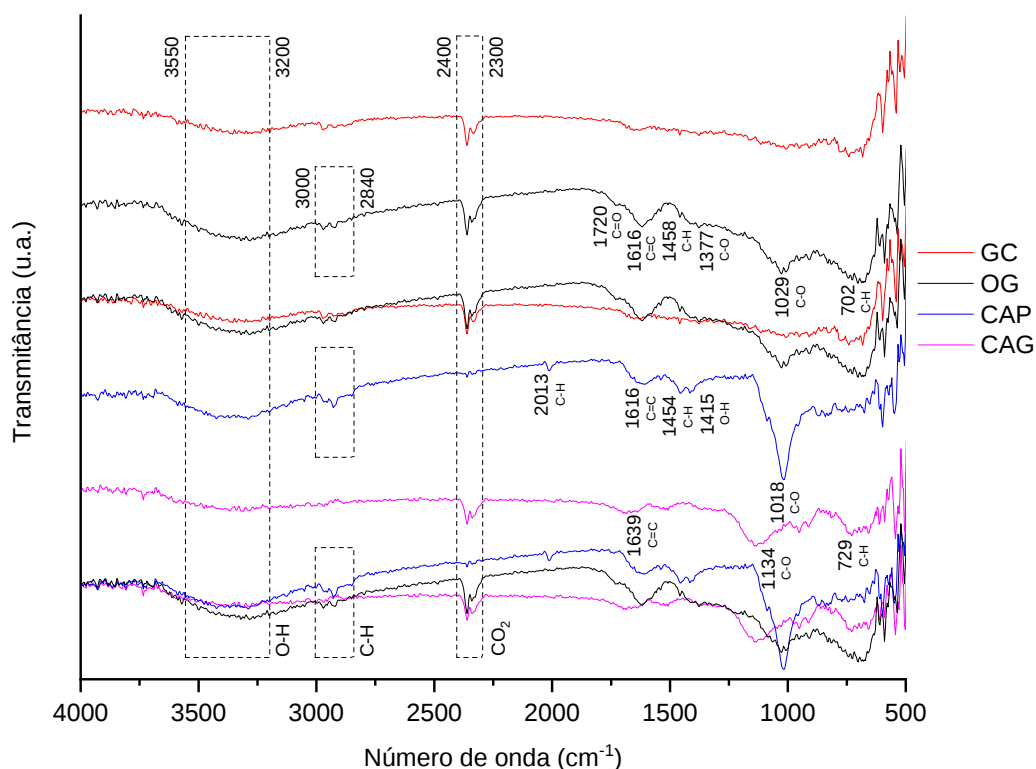
O CAP exibiu estrutura semi-cristalina com picos de $2\theta = 25,82^\circ$, $31,98^\circ$, $39,78^\circ$ e $45-55^\circ$ referentes a presença de compostos carbonatados de cálcio, sílica e alumínio. Provavelmente, esses elementos químicos poderão interferir negativamente no processo de adsorção, à medida que competem pelos sítios de adsorção

A difração do CAG demonstrou uma formação desordenada/amorfa, característica de materiais macroporosos, picos não-cristalinos localizados entre $2\theta = 20-30^\circ$ e $40-50^\circ$ referentes ao empilhamento de anéis aromáticos de carbono em sua superfície (YOSHIZAWA et al., 2000; IKHTIARBAKTI e GARESO, 2018). A estrutura amorfa das moléculas do adsorvente representa maior capacidade do material pela adsorção física em detrimento a adsorção química.

4.1.2. FTIR-ATR

Os grupos funcionais que constituem os materiais adsorventes estão apresentados na Figura 3.

Figura 3 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e refletância total atenuada.



Fonte: Autor.

Avaliando-se os espectros de onda absorvidos, os adsorventes OG, CAP e o CAG apresentaram bandas similares entre 3550 e 3200 cm^{-1} , correspondentes ao grupo funcional hidroxila. No entanto, o OG tem maior aprofundamento do pico na faixa correspondente, confirmando a incorporação de oxigênio a estrutura, bem como

maior concentração de O-H. O OG e o CAP exibiram dois números de onda na faixa de 3000 e 2840 cm^{-1} relacionados a hibridização sp^3 da ligação C-H. O OG e CAG apresentaram CO_2 as suas estruturas, identificadas através das bandas entre 2400 e 2300 cm^{-1} .

O OG contém grupos carboxílicos em 1720 cm^{-1} correspondente a ligação C=O, grupos epoxídicos em 1377 e 1029 cm^{-1} através de ligações C-O e anéis aromáticos em 1616 e 702 cm^{-1} , respectivamente ligações C=C e C-H (BARTLAM et al., 2018). O CAP possui grupo hidroxila (O-H) no número de onda 1414 cm^{-1} , epoxídicos (C-O) em 1018 cm^{-1} e anéis aromáticos em 2013, 1616 e 1454 cm^{-1} (IKHTIARBAKTI e GARESO, 2018). O CAG tem grupos epoxídicos em sua estrutura devido o número de onda 1134 cm^{-1} e anéis aromáticos em 1639 e 729 cm^{-1} , correspondentes as ligações C=C e C-H (YOSHIZAWA et al., 2000).

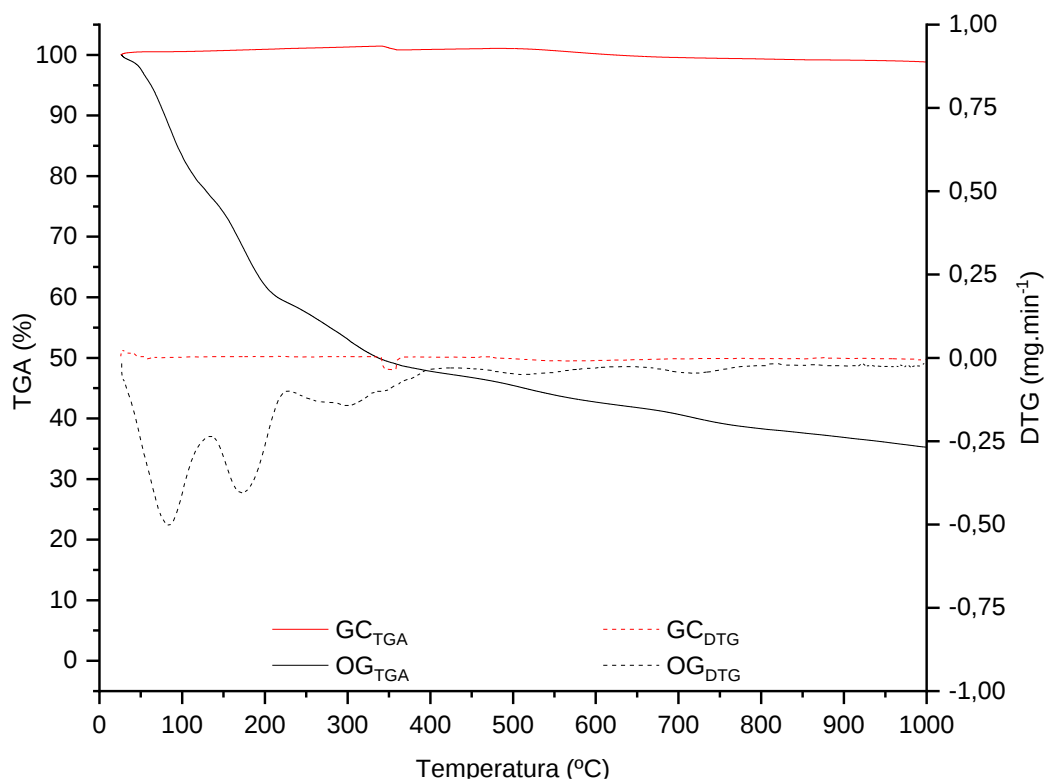
O OG contém maior concentração de grupos oxigenados, epoxídicos e aromáticos em relação aos carvões, bem como, maior definição e aprofundamento dos picos. O CAP tem mais grupos oxidados que o CAG, enquanto o CAG apresenta maior aprofundamento/presença de anéis aromáticos em relação ao CAP.

4.1.3. TGA-DTG

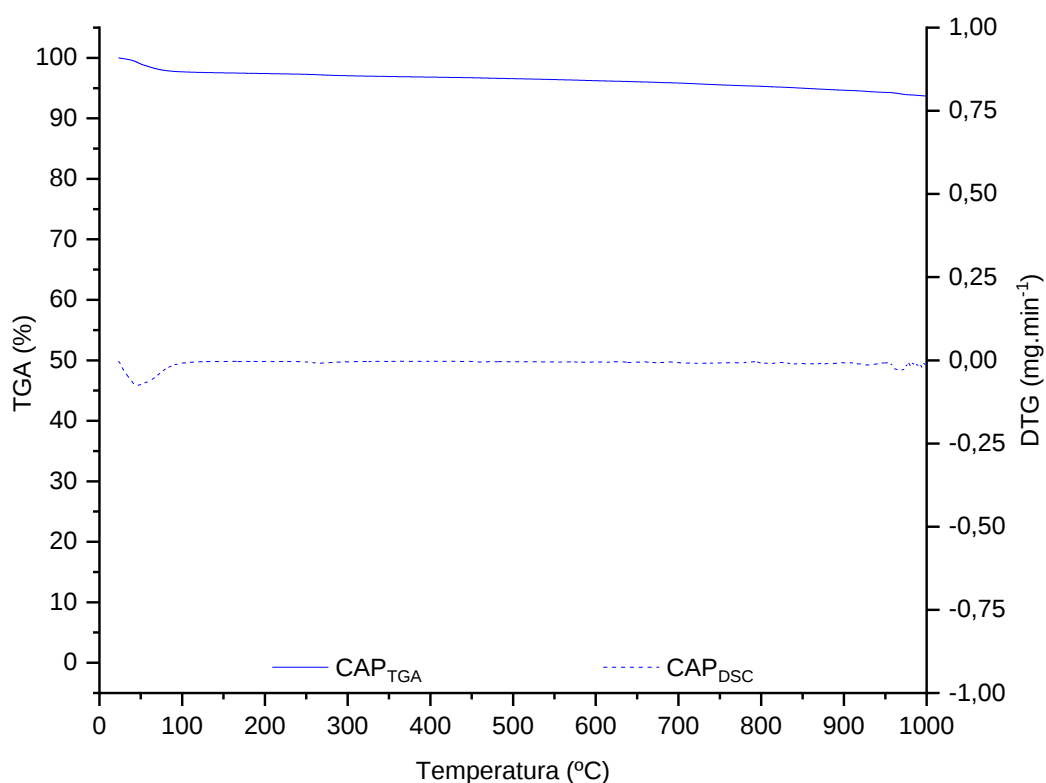
A análise térmica simultânea por TGA e DTG estão apresentados na Figura 4.

Figura 4 – Termogravimetria e termogravimetria diferencial para OG, CAP e CAG.

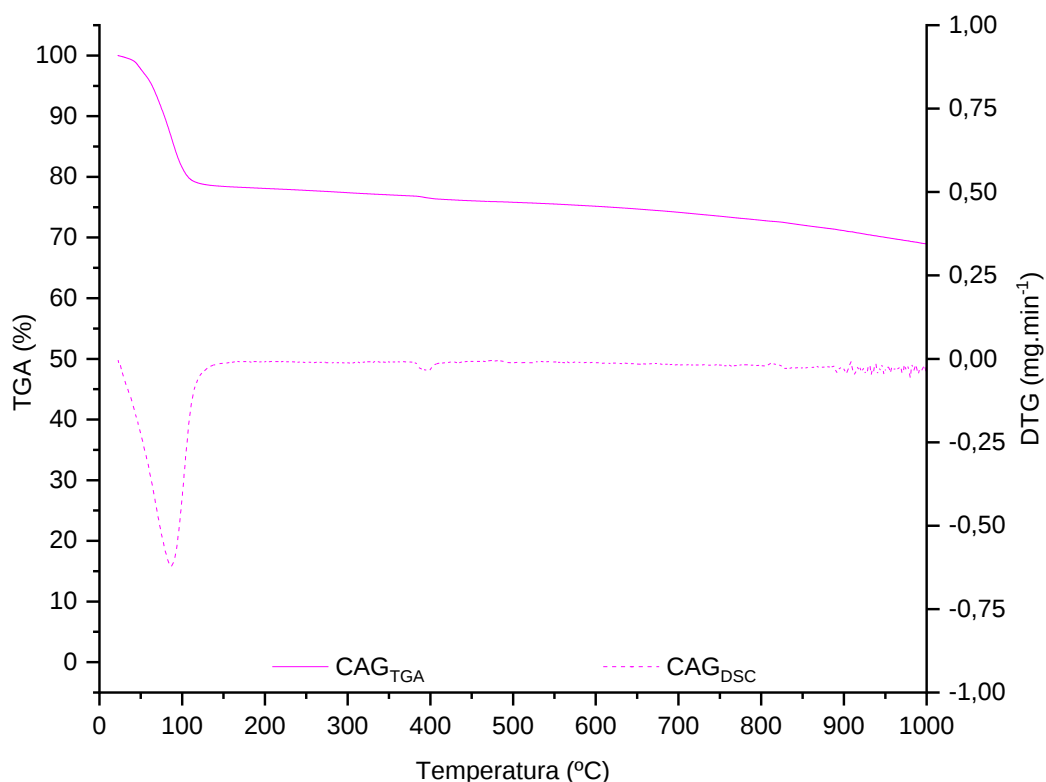
(a)



(b)



(c)



Fonte: Autor.

No geral todos os adsorventes apresentaram perda de massa por evaporação de água até a temperatura de 100 °C. Entre os materiais, o OG (23,16%) teve a maior perda de água em relação ao CAP (10,96%) e ao CAG (2,23%). Sendo o CAG o que demonstrou menos perda. Os carvões demonstraram ser mais hidrofóbicos devido sua composição com presença do grupo funcional hidroxila, considerado básico. Já o

óxido mostrou-se ser hidrofílico, característica relacionada a compostos ácidos, o que justifica a maior presença de água na amostra.

A grafite utilizada para produção do OG mostra ser estável e somente se degradou a partir de 341 °C, com perda de massa intermitente até a temperatura de 1000 °C, fenômeno atribuído a degradação da estrutura grafítica (WOJTONISZAK et al., 2012). A massa residual ao fim do ensaio foi de 98,84%, assim com relatado por Blaskiewicz et al., (2014). O OG teve perda na temperatura 153,66 - 200,58 °C e 258,27 - 351,26 °C relacionada a combustão de grupos oxigenados encontrados no FTIR-ATR (hidroxilas, carboxilas, entre outros) em um total de 27,89%. O material também teve perda de 9,17% na temperatura de 519,27 e 614,87 °C atribuída a degradação de anéis aromáticos. A massa residual do OG foi de 35,26% e confirma a incorporação de oxigênio na estrutura estável da grafite.

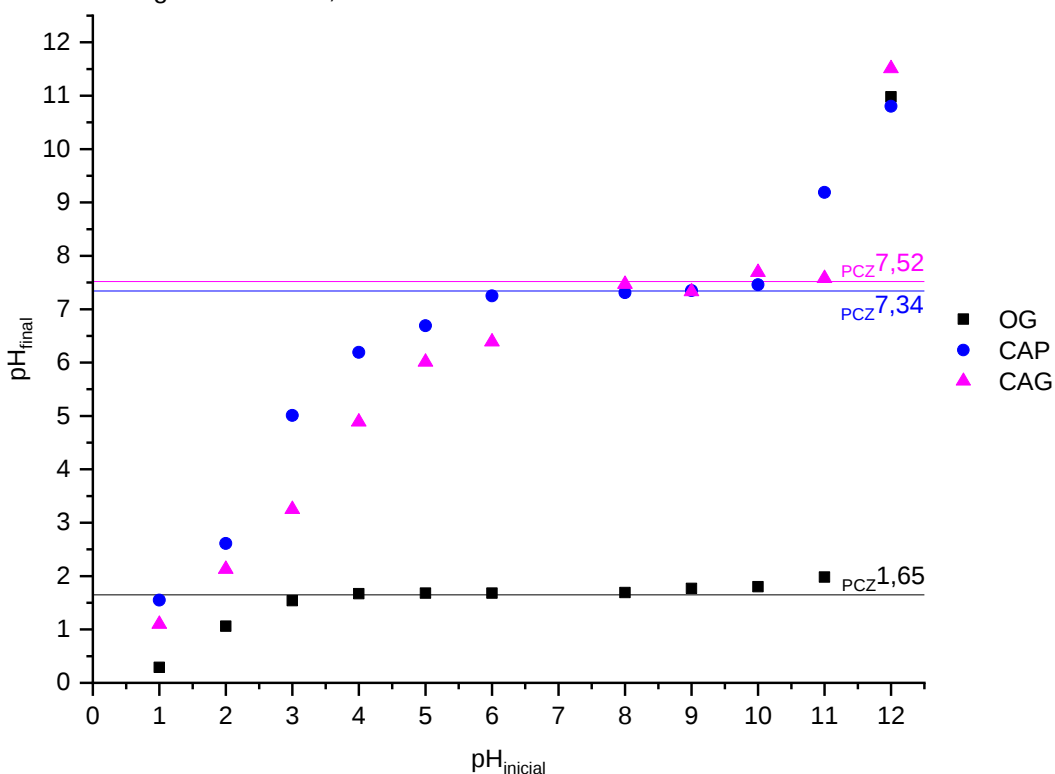
O CAP e o CAG são mais estáveis que o OG e apresentam perda sutil dos grupos funcionais até a temperatura em torno de 300 °C. O CAG apresenta degradação de anéis aromáticos na temperatura de 400 °C. Posteriormente, ambos apresentaram perda gradativa de massa até atingir a temperatura de 1000 °C, atribuída a degradação da estrutura grafítica. A massa residual do CAP foi de 93,70% e do CAG de 68,95%.

O DTG mostra que a remoção de água da estrutura dos adsorventes é confirmada pelo evento próximo da temperatura de 100 °C. O OG apresenta pico em 171,73 °C referente a decomposição das hidroxilas e carboxilas e de 292,59 °C para os grupos epóxi (KYZAS et al., 2013; VILLAR-RODIL et al., 2009).

4.1.4. PCZ

O PCZ dos materiais adsorventes está apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Ponto de carga zero do OG, CAP e CAG.



Fonte: Autor.

O ponto de carga zero é o pH em que a superfície do adsorvente adquire carga superficial nula, ou seja, propicia a mesma afinidade por ânions e cátions. Quando o pH da solução se encontra acima do PCZ, a superfície do material está carregada negativamente e exibe maior afinidade por cátions. Se o pH estiver abaixo do ponto nulo, a superfície apresenta-se carregada positivamente e tem maior atração por ânions. O DS estava ionizado em todos os testes de batelada, visto que seu pKa é 4,15 e a faixa de pH testado foi de 5 a 9.

Entre os materiais estudados, o OG demonstrou ser extremamente ácido, enquanto que o CAP e CAG levemente básicos. Os PCZ obtidos para OG, CAP e CAG foram de 1,65, 7,34 e 7,52, respectivamente (Figura 5). O PCZ revela que a presença de carboxilas no OG é predominante em relação as hidroxilas, enquanto que nos carvões a relação é inversa.

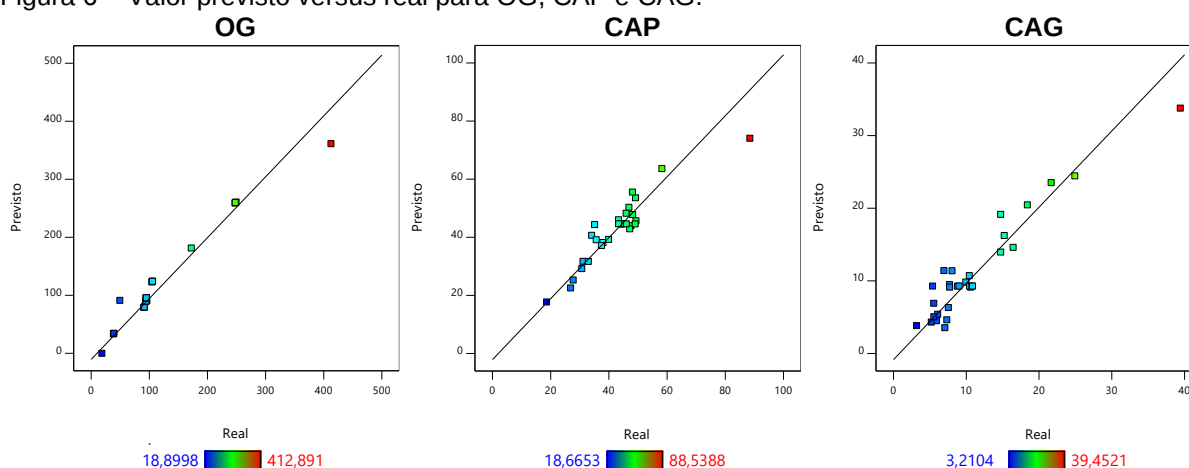
4.2. ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

4.2.1. Resposta da capacidade de adsorção de DS em OG, CAP e CAG

Os dados obtidos experimentalmente (q_{real}), as respostas previstas pelo modelo (q_{previsto}) e seus respectivos resíduos constam na Tabela 6.

Os dados previstos pelo modelo concordam de forma satisfatória com os dados experimentais, com o modulo dos resíduos variando aproximadamente de 0,02 a 40,62 mg.g⁻¹ para OG, 0,07 a 27,32 mg.g⁻¹ para CAP e 0,17 a 5,71 mg.g⁻¹ para CAG (Tabela 6). Além de apresentar homogeneidade na distribuição dos dados reais versus previstos, conforme visualizado na Figura 6.

Figura 6 – Valor previsto versus real para OG, CAP e CAG.



Fonte: Autor.

Os dados experimentais e modulados foram analisados pelo teste de falta de ajuste, obtendo-se valores de Fisher (Valor- F) = 6080,10 e significância (Valor- P) < 0,0001 para OG, Valor- F = 33,28 e Valor- P = 0,0006 para CAP e Valor- F = 11,61 e P = 0,4901 para CAG.

O OG e o CAP tiveram Valor- P significativa em relação ao erro puro, indicando presença de outliers e quebra de linearidade não balanceada nos valores experimentais, Figura 6, Tabela 6. para esses adsorventes, a diferença entre o valor real e previsto de q ocorreram nas corridas de número 8 e 11. Essa situação foi maior evidenciada corrida 8, provavelmente, pelo fato de ter se aplicado uma menor massa de adsorvente.

Tabela 6 – Dados experimentais e estatísticos para os adsorventes OG, CAP e CAG.

Corrida	OG			CAP			CAG		
	q _{real} (mg.g ⁻¹)	q _{previsto} (mg.g ⁻¹)	Resíduo	q _{real} (mg.g ⁻¹)	q _{previsto} (mg.g ⁻¹)	Resíduo	q _{real} (mg.g ⁻¹)	q _{previsto} (mg.g ⁻¹)	Resíduo
1	95,30	95,27	0,03	43,43	44,56	-1,13	5,41	9,25	-3,84
2	104,86	110,26	-5,40	35,72	48,20	-12,48	8,08	11,36	-3,28
3	172,60	172,52	0,08	47,25	36,74	10,51	16,47	14,58	1,89
4	248,42	256,75	-8,33	49,26	62,63	-13,37	18,44	20,43	-1,99
5	94,78	94,66	0,12	40,00	33,09	6,92	10,45	10,69	-0,23
6	39,31	36,36	2,95	31,20	28,60	2,60	5,56	6,88	-1,32
7	249,74	257,74	-8,00	58,31	72,69	-14,38	14,77	19,12	-4,36
8	412,89	372,27	40,62	161,60	116,61	44,99	39,45	33,74	5,71
9	95,26	95,27	-0,02	46,06	44,56	1,51	9,05	9,25	-0,20
10	247,98	255,80	-7,82	46,00	57,32	-11,33	24,96	24,42	0,54
11	49,75	64,93	-15,17	35,19	62,55	-27,36	6,97	11,38	-4,41
12	38,70	35,71	2,99	27,82	22,16	5,66	7,09	3,52	3,58
13	91,91	87,27	4,64	48,25	44,67	3,58	7,36	4,60	2,76
14	95,68	95,38	0,30	49,14	38,43	10,71	10,63	9,10	1,53
15	95,11	95,27	-0,16	44,79	44,56	0,23	10,50	9,25	1,25
16	106,09	111,68	-5,60	46,98	59,37	-12,39	14,77	13,93	0,84
17	95,11	95,27	-0,16	44,22	44,56	-0,34	10,89	9,25	1,65
18	38,89	35,79	3,10	26,95	19,43	7,52	7,57	6,30	1,27
19	105,30	110,68	-5,39	34,17	49,73	-15,55	7,73	9,46	-1,72
20	93,84	93,79	0,04	30,78	23,05	7,74	6,11	5,37	0,74
21	248,24	256,79	-8,54	48,20	64,62	-16,42	21,70	23,49	-1,79
22	91,17	86,40	4,77	37,52	34,03	3,49	7,75	9,11	-1,35
23	95,44	95,27	0,17	44,48	44,56	-0,07	8,83	9,25	-0,42
24	91,75	86,97	4,78	47,68	40,85	6,83	5,23	4,29	0,95
25	39,31	36,28	3,04	33,03	28,56	4,47	5,95	4,48	1,48
26	95,68	95,31	0,37	49,40	39,51	9,89	5,58	5,03	0,56
27	95,40	95,27	0,13	44,35	44,56	-0,20	10,81	9,25	1,56
28	91,43	86,71	4,72	38,04	35,08	2,96	9,98	9,80	0,18
29	18,90	18,74	0,16	18,67	11,55	7,12	3,21	3,80	-0,59
30	105,91	111,25	-5,34	43,39	55,07	-11,68	15,26	16,21	-0,95

q_{real} – Quantidade real de adsorbato adsorvido no experimento (mg.g⁻¹); q_{previsto} – Quantidade prevista de adsorbato adsorvido pelo modelo (mg.g⁻¹).

Fonte: Autor.

Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos através da regressão linear múltipla, OG (0,9910), CAP (0,9086) e CAG (0,9155), foram satisfatórios para validação do modelo utilizado. O óxido apresentou R^2 ajustado de 0,9827, próximo ao R^2 previsto de 0,9484. Este resultado indica que o modelo pode ser utilizado para descrever a adsorção do DS pelo OG sem qualquer redução matemática, considerando que R^2 previsto < 20% que o R^2 ajustado (SHEIKHMOHAMMADI et al., 2017).

O carvão pulverizado obteve R^2 ajustado de 0,7149 e R^2 previsto de 0,1601, esses valores representam uma diferença de 77%. A princípio, o modelo quadrático utilizado deveria ser reduzido (exclusão de um fator) para melhor descrever a adsorção do DS pelo CAP. No entanto, esse critério, quando testado para valor $P < 0,1$, diminuiu a correlação, e por conseguinte, não foi adotado.

Os dados de R^2 para o carvão granulado, R^2 ajustado (0,8367) e R^2 previsto (0,6287), indicaram necessidade de ajustes no modelo (redução). Da mesma forma que ocorreu com CAP, ao reduzir o modelo quadrático com base no critério de seleção dos fatores com Valor- $P < 0,1$, obteve-se valor de $R^2 < 0,9155$ para o CAG, e consequentemente, manteve-se o modelo original sem qualquer redução.

Os modelos desenvolvidos para cada material adsorvente foram submetidos à análise de variância (ANOVA), os resultados podem ser visualizados na Tabela 7. De uma forma geral, um Valor- $P < 0,05$ indica significância estatística para nível de confiança de 95%. Avaliando-se os dados com base nessa referência, os modelos são estatisticamente significativos, com Valor- $P < 0,0001$ (Tabela 7). A análise individual dos fatores sugere significância de C_{DS} , C_{ADS} , $C_{DS}.C_{ADS}$, C_{DS}^2 , C_{ADS}^2 para OG; C_{DS} , C_{ADS} , T_C , C_{DS}^2 e C_{ADS}^2 para o CAP; C_{DS} , C_{ADS} , $C_{DS}.C_{ADS}$ e C_{ADS}^2 para CAG.

Tomando-se como base o coeficiente de variação (CV) máximo de 10% (fonte) como medida relativa para validação da repetibilidade do modelo, pode-se aferir que os modelos para OG e CAP foram adequados. Os CV obtidos para OG, CAP e CAG foram de 4,40%, 5,81% e 11,85%, respectivamente.

Quanto a precisão, considera-se adequada valores maiores que 4 (TORGUT et al., 2017), o que significa uma melhor resposta na relação sinal-ruído¹. Nos modelos, a precisão obtida foi satisfatória para todos os adsorventes testados (46,62 – OG, 15,70 – CAP e 14,03 – CAG).

O Valor- F correspondente a cada adsorvente corroboram para validação dos modelos (118,41 – OG, 10,65 – CAP e 11,61 – CAG), com significância $P < 0,0001$.

¹Sinal-ruído: É uma medida de robustez usada para identificar fatores que reduzem a variabilidade de um processo, minimizando os efeitos de fatores incontroláveis (ruído). Fatores de controle são parâmetros de projeto que podem ser controlados. Fatores de ruído não podem ser controlados durante um determinado processo, mas podem ser controlados durante a experimentação. Neste teste, os fatores de ruído são programados para forçar a variabilidade de um modelo, assim identifica-se os fatores de controle que tornem o processo mais robusto. Quanto maior o valor sinal-ruído, maior é a influência dos fatores de controle sobre a minimização de ruídos.

Tabela 7 – ANOVA aplicada aos modelos de capacidade de adsorção desenvolvidos.

P	GL	OG				CAP				CAG			
		SQ	MQ	Valor-F	Valor-P	SQ	MQ	Valor-F	Valor-P	SQ	MQ	Valor-F	Valor-P
M	14	341,61	24,40	118,41	< 0.0001	21,11	1,51	10,65	< 0.0001	23,64	1,69	11,61	< 0.0001
C _{DS}	1	116,31	116,31	564,41	< 0.0001	6,58	6,58	46,51	< 0.0001	3,91	3,91	26,85	0,0001
C _{ADS}	1	189,40	189,40	919,07	< 0.0001	6,67	6,67	47,16	< 0.0001	12,46	12,46	85,63	< 0.0001
Tc	1	0,0091	0,0091	0,0443	0,8362	2,52	2,52	17,83	0,0007	0,0081	0,0081	0,0558	0,8165
pH	1	0,0020	0,0020	0,0099	0,9222	0,2153	0,2153	1,52	0,2363	0,0254	0,0254	0,1747	0,6819
C _{DS} .C _{ADS}	1	4,73	4,73	22,93	0,0002	0,0945	0,0945	0,6675	0,4267	0,8500	0,8500	5,84	0,0288
C _{DS} .Tc	1	0,0003	0,0003	0,0013	0,9712	0,0014	0,0014	0,0098	0,9223	0,6559	0,6559	4,51	0,0508
C _{DS} .pH	1	0,0001	0,0001	0,0004	0,9837	0,0786	0,0786	0,5557	0,4675	0,0224	0,0224	0,1540	0,7002
C _{ADS} .Tc	1	9,338E-08	9,338E-08	4,531E-07	0,9995	0,0001	0,0001	0,0004	0,9847	0,5245	0,5245	3,61	0,0770
C _{ADS} .pH	1	0,0002	0,0002	0,0009	0,9768	0,0942	0,0942	0,6660	0,4272	0,3754	0,3754	2,58	0,1290
Tc.pH	1	2,626E-09	2,626E-09	1,274E-08	0,9999	0,0377	0,0377	0,2662	0,6134	0,0034	0,0034	0,0230	0,8814
C _{DS} ²	1	1,81	1,81	8,80	0,0096	2,53	2,53	17,90	0,0007	0,0145	0,0145	0,0996	0,7566
C _{ADS} ²	1	26,28	26,28	127,52	< 0.0001	1,26	1,26	8,92	0,0092	3,57	3,57	24,55	0,0002
Tc ²	1	0,0024	0,0024	0,0114	0,9163	0,4709	0,4709	3,33	0,0881	0,6171	0,6171	4,24	0,0572
pH ²	1	0,0003	0,0003	0,0013	0,9712	0,0361	0,0361	0,2554	0,6206	0,0906	0,0906	0,6231	0,4422
R	15	3,09	0,2061			2,12	0,1415			2,18	0,1455		
FA	10	3,09	0,3091	6080,10	< 0.0001	2,10	0,2102	50,11	0,0002	1,50	0,1498	1,09	0,4901
EP	5	0,0003	0,0001			0,0042	0,0042			0,6841	0,1368		
SC	29	344,68				1,51				25,83			
Ajuste estatístico				R ²	0,9910			R ²	0,9086			R ²	0,9155
		DP	0,4540	R ² _{Ajustado}	0,9827	DP	0,3762	R ² _{Ajustado}	0,8234	DP	0,3814	R ² _{Ajustado}	0,8367
		Média	10,33	R ² _{Previsto}	0,9484	Média	6,47	R ² _{Previsto}	0,4776	Média	3,22	R ² _{Previsto}	0,6278
		C.V. %	4,40	PA	46,6216	C.V. %	5,81	PA	15,6981	C.V. %	11,85	PA	14,0267

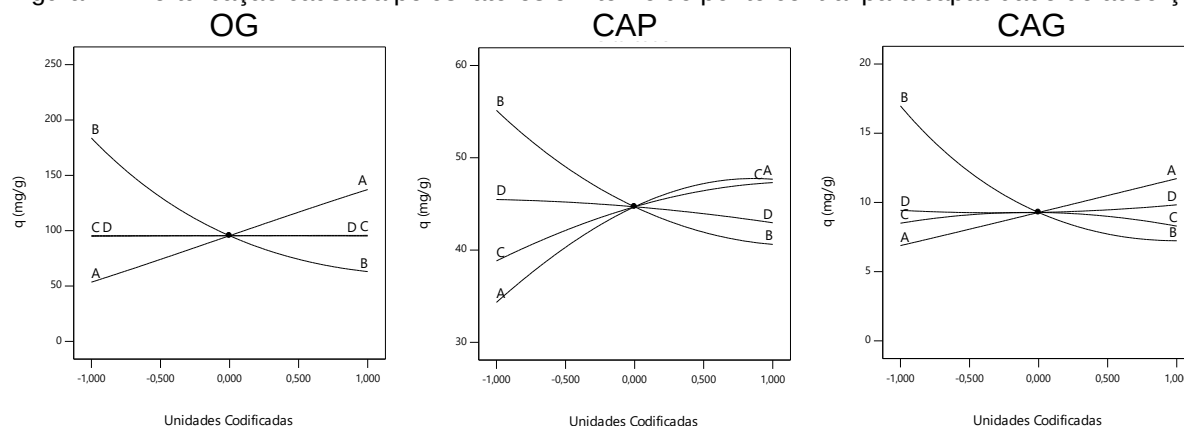
P – Parâmetros; M – Modelo; C_{DS} – Concentração de diclofenaco sódico; C_{ADS} – Concentração de adsorvente (g.L⁻¹); Tc – Tempo de contato (min); FA – Falta de ajuste; EP – Erro puro; GL – Grau de liberdade; SQ – Soma dos quadrados; MQ – Média dos quadrados; SC – Soma corrigida; DP – Desvio padrão; C.V.% – Coeficiente de variação; PA – Precisão adequada.

Fonte: Autor.

4.2.2. Estudo de perturbação dos fatores na capacidade de adsorção

Na Figura 7 apresenta-se a influência da concentração de adsorvato, massa de adsorvente, tempo de contato e pH em relação ao ponto central dos modelos experimentados.

Figura 7 – Perturbação causada pelos fatores em torno do ponto central para capacidade de adsorção.



A – Concentração de diclofenaco sódico; B – Concentração de adsorvente; C – Tempo de contato; D – pH.

Fonte: Autor.

A Figura 7 ratifica, conforme indicado pelo teste ANOVA, que os fatores concentração e massa exerceram influência na adsorção pelo adsorvente OG, apresentam-se com curvaturas acentuadas, indicando elevada sensibilidade da resposta a estes fatores. Do contrário, pH e tempo de contato não alteraram significativamente a eficiência do processo.

Quanto ao carvão ativado pulverizado, todos os fatores testados interferiram na resposta de adsorção, especialmente, concentração, massa e tempo. O CAG apresentou relação significativa com os fatores A e B. A síntese com os dados de influência dos fatores no ponto central encontra-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Influência dos fatores no ponto central.

Fatores	OG	CAP	CAG
C_{DS} - A	Sinérgico ² ativo	Sinérgico ativo	Sinérgico ativo
C_{ADS} - B	Antagônico ³ ativo	Antagônico passivo	Antagônico ativo
Tc - C	Sinérgico passivo	Aditivo ativo	Diminutivo passivo
pH - D	Antagônico passivo	Antagônico passivo	Aditivo passivo

C_{DS} – Concentração de adsorbato; C_{ADS} – Massa de adsorvente; Tc – Tempo de contato.

Fonte: Autor.

4.2.3. Superfícies de resposta para capacidade de adsorção do DS

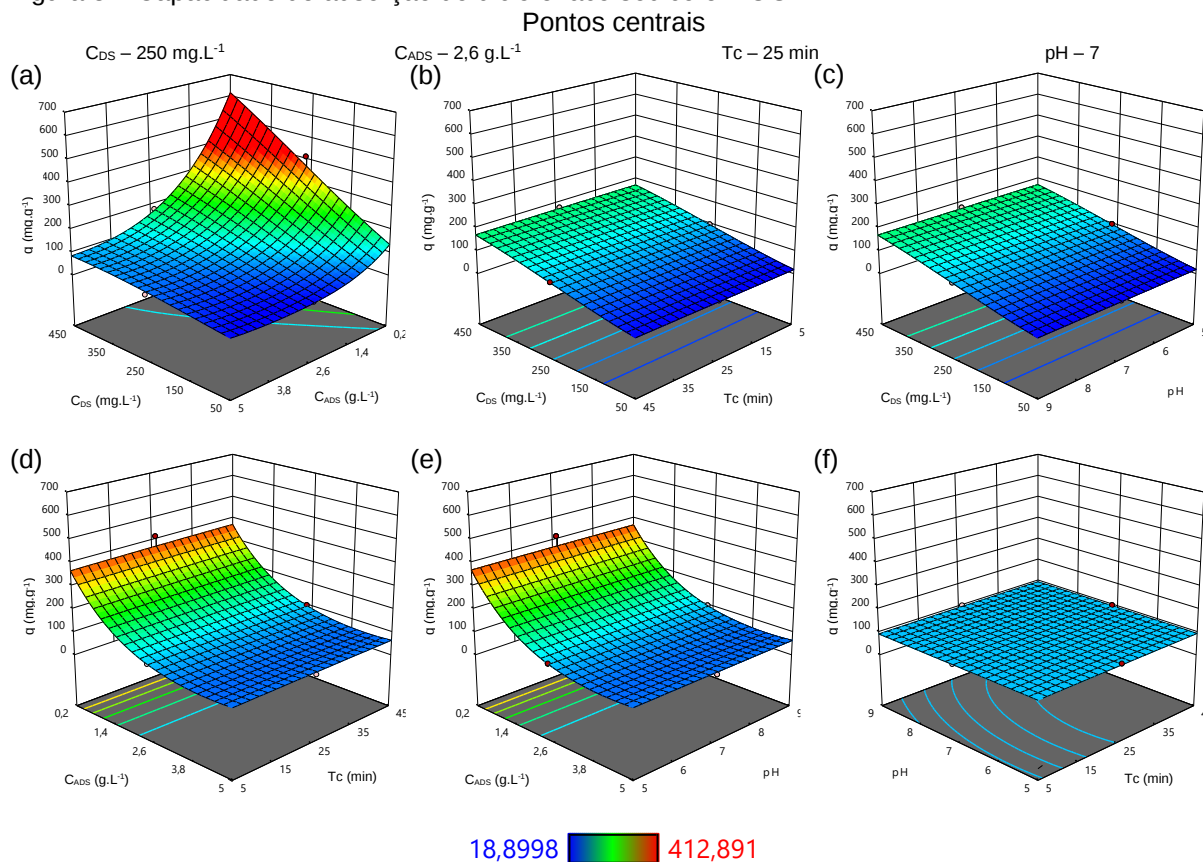
4.2.3.1. Análise da capacidade de adsorção do DS em OG

Na Figura 8 apresenta-se gráficos tridimensionais de superfície de resposta com interação entre os fatores para o OG.

²Sinérgico: Efeito de potencialização de uma determinada resposta a partir da associação de dois fatores que produzem um resultado maior do que quando testados individualmente.

³Antagônico: Efeito da associação de dois fatores que produzem um resultado inferior do que suas respostas individuais.

Figura 8 – Capacidade de adsorção do diclofenaco sódico em OG.



Fonte: Autor.

A melhora da capacidade de adsorção para o OG foi observada para concentrações superiores a 350 mg.L^{-1} de DS e $1,4 \text{ g.L}^{-1}$ de OG, tempo de contato > 25 minutos e $\text{pH} < 6$. No entanto, os testes ANOVA, de perturbação e gráfico tridimensional ressaltam que o pH e o tempo de contato, não exercem influência significativa no processo de adsorção.

Observa-se também, que a diminuição da dosagem de adsorvente resultou no aumento da capacidade adsorptiva, com maior efetividade na região inferior a $1,4 \text{ g.L}^{-1}$, convergente à $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ (Figura 8 – “a”). Provavelmente, a causa deste efeito antagônico, ocorre pelo fato de que adsorventes pulverizados quando administrados em baixas concentrações, se dispersam na coluna líquida de forma mais homogênea e não formam agregados (AFKHAMI, SABER-TEHRANI e BAGHERI, 2017).

O aumento do tempo de contato corroborou com o aumento da capacidade adsorptiva, o que pode ser explicado pelo fato de que o OG se organiza estruturalmente em camadas sobrepostas (Figura 8 – “b” e “f”). Nessa condição, o maior tempo de contato poderá favorecer a difusão interna entre camadas e otimizar a adsorção (ROSTAMIAN e BEHNEJAD, 2018).

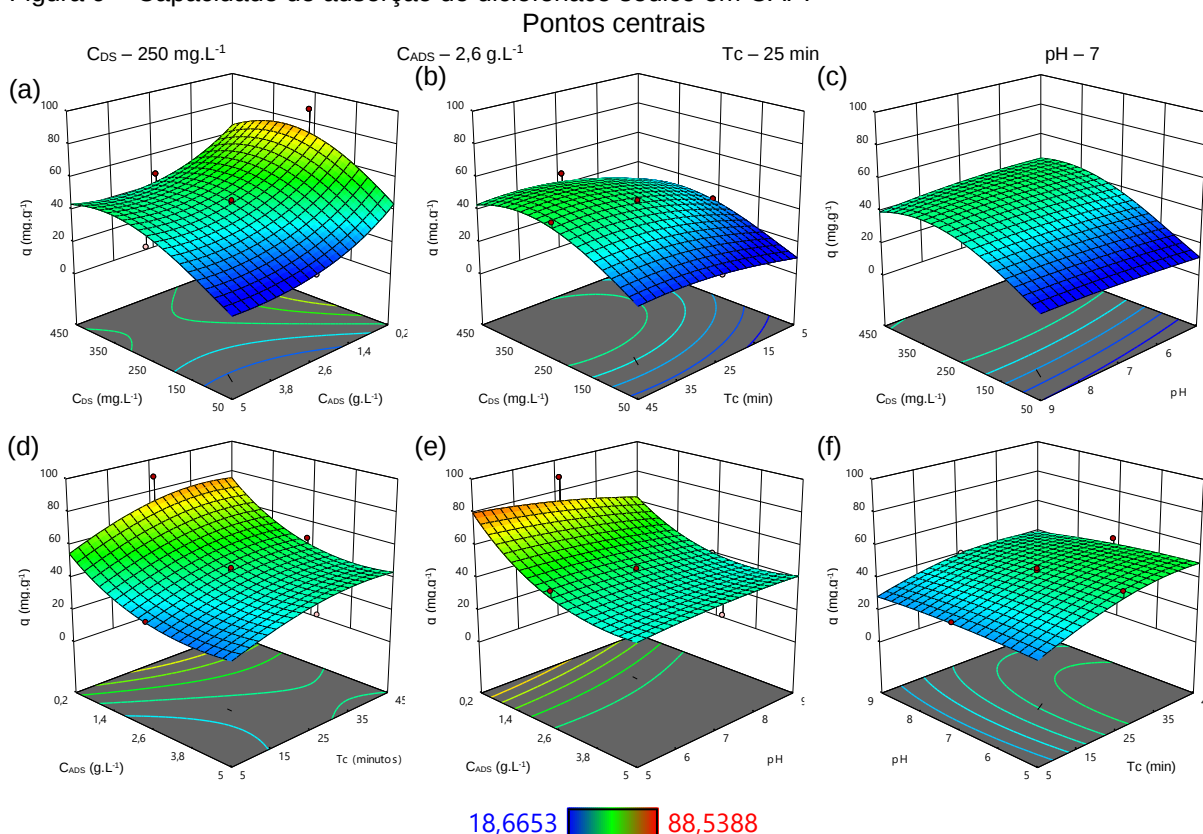
Quanto ao pH, o meio ácido ($\text{pH} < 7$; Figura 8 – “c”) pode ter favorecido a dessolubilização do DS que possui pK_a de 4,15 e provocado a precipitação do adsorbato sobre superfície do adsorvente composta por grupos funcionais oxigenados (FTIR-ATR, seção 4.1.2; NAM, 2015). Visto que, em todos os pH testados o DS ($\text{pH}_{\text{meio}} 5\text{--}9 > \text{pK}_{a\text{DS}} 4,15$; DRUGBANK, 2020) e o OG ($\text{pH}_{\text{meio}} 5\text{--}9 > \text{PCZ}_{\text{OG}} 1,65$) estavam ionizados, o que demonstra que o adsorbato-adsorvente estavam em estado de repulsão no líquido, assim a adsorção do DS em OG não é explicada através de

mecanismos eletrostáticos. Mas sim, através de ligações π - π , pontes de hidrogênio e forças de van der Waals (SAUCIER et al., 2015; HIEW et al., 2019)

4.2.3.2. Análise da capacidade de adsorção do DS em CAP

Na Figura 9 apresenta-se gráficos tridimensionais de superfície de resposta com interação entre os fatores para o CAP.

Figura 9 – Capacidade de adsorção do diclofenaco sódico em CAP.



Fonte: Autor.

Para o CAP, a melhor eficiência foi verificada para concentrações de adsorbato entre 250 e 350 mg.L^{-1} (Figura 9 – “a”, “b” e “c”), massa de adsorvente inferior a $1,4 \text{ g.L}^{-1}$, tempo de contato > 35 minutos e $pH < 6$.

O aumento da capacidade adsorptiva foi observado na região próxima a concentração de adsorvente de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ (Figura 9 – “a”, “d” e “e”). Provavelmente, a causa deste efeito antagônico se dá pelo fato da diminuição da adsorção por difusão interna em poros, priorizando a adsorção na superfície do material adsorvente.

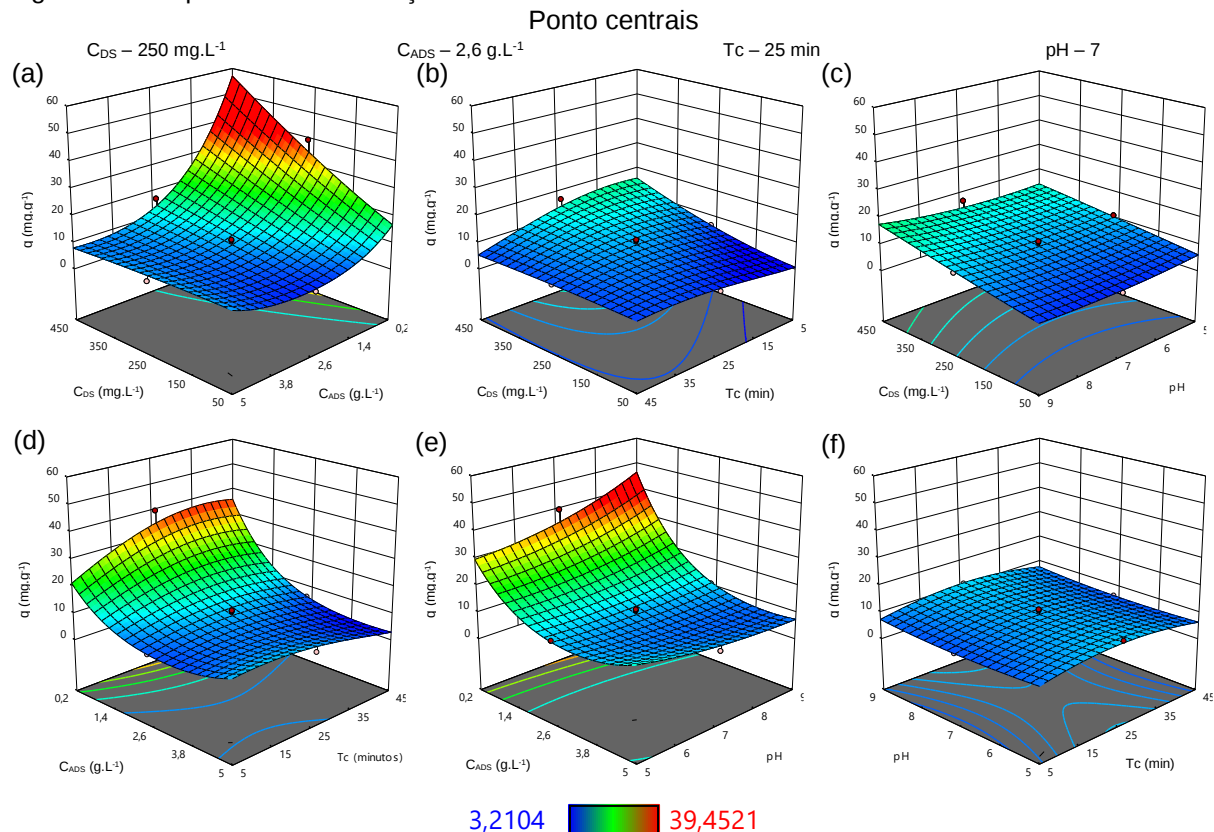
A extensão do T_c corroborou com o aumento da capacidade adsorptiva, o T_c ótimo observado para o CAP foi de aproximadamente 40 min (Figura 9 – “b”, “d” e “f”).

Observou-se também um incremento na capacidade adsorptiva em pH próximo a 5 (Figura 9 – “c”, “e” e “f”). Adicionalmente, verificou-se que o CAP apresentou superfície carregada positivamente ($pH_{\text{solução}} = 5 < PCZ_{CAP} = 7,34$), ao ser disperso em solução ácida, favorecendo o mecanismo eletrostático com DS em estado aniônico ($pH_{\text{solução}} = 5 > pK_{aDS} 4,15$; DRUGBANK, 2020).

4.2.3.3. Análise da capacidade de adsorção de DS em CAG

Na Figura 10 apresenta-se gráficos tridimensionais de superfície de resposta para o CAG.

Figura 10 – Capacidade de adsorção do diclofenaco sódico em CAG.



Fonte: Autor.

Os melhores resultados para o CAG foram observados para concentrações do DS superiores a 350 mg.L^{-1} (Figura 10 – “a”, “b” e “c”) e $1,4 \text{ g.L}^{-1}$ de CAG. O tempo de contato ideal foi verificado na faixa entre 15 e 35 minutos (Figura 10 – “b”, “d” e “f”). A efetiva adsorção é realizada em pH alcalino, sob indução hidrofília do fármaco. Essa condição propiciou menor competição do fármaco pela superfície adsorvente previamente saturada (adsorção física), ou seja, não reversão da adsorção.

Verificou-se que o aumento da capacidade adsorptiva foi mais acentuado na região de concentração de adsorvente entre $1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ (Figura 10 – “a”, “d” e “e”). Ressalta-se que para materiais granulados, em consequência da menor quantidade de grânulos, a interação adsorvente-adsorvente é reduzida, o que favorece a não dessorção (SADAF e BHATTI, 2014).

O T_c melhorou a adsorção do DS pelo CAG, no entanto observou-se que elevadas de adsorvente e/ou adsorbato, a capacidade adsorptiva do CAG diminuiu com aumento do tempo, provavelmente devido ao fortalecimento das interações adsorbato-adsorbato ou contato adsorvente-adsorvente.

O CAG obteve sua máxima capacidade adsorptiva para pH próximo a 9 (Figura 10 – “c”, “e” e “f”). O PCZ obtido foi de 7,52. Nessas condições, o adsorvente e o DS encontram-se com suas superfícies ionizadas, e apesar do CAG possuir grupos oxigenados, não há indícios de prevalência de adsorção química.

Portanto, a adsorção física exerceu maior influência no mecanismo de transferência de massa, este, explicado pelas forças de van der Waals. Observou-se

rápida transferência de DS da solução para o adsorvente, seguida de saturação dos sítios ativos e dessorção.

4.2.4. Efeito da combinação de fatores na capacidade de adsorção

Entre os materiais adsorventes testados, o OG conferiu maior capacidade de adsorção, com valor máximo de $618,89 \text{ mg.g}^{-1}$. Este resultado excede em 834% e 688% os valores obtidos para CAP e CAG, respectivamente. Os resultados da máxima capacidade de adsorção para o OG, CAP e CAG constam na Tabela 9.

Tabela 9 – Máxima capacidade de adsorção obtida em sistema de batelada para OG, CAP e CAG.

Fatores	OG	CAP	CAG
C_{DS}	450 mg.L^{-1}	$331,64 \text{ mg.L}^{-1}$	450 mg.L^{-1}
C_{ADS}	$0,2 \text{ g.L}^{-1}$	$0,2 \text{ g.L}^{-1}$	$0,2 \text{ g.L}^{-1}$
T_c	34,3 min	40,6 min	25 min
pH	5	5	9
$q_{\text{máx}}$	$618,81 \text{ mg.g}^{-1}$	$89,89 \text{ mg.g}^{-1}$	$74,11 \text{ mg.g}^{-1}$
d_i	0,99	1,00	1,00

C_{DS} – Concentração de adsorbato; C_{ADS} – Massa de adsorvente; T_c – Tempo de contato; $q_{\text{máx}}$ – máxima capacidade de adsorção prevista pelo modelo; d_i – desejabilidade de Derringer.

Fonte: Autor

A variação do pH e T_c sobre a máxima capacidade de adsorção pode ser visualizada na Tabela 10.

Tabela 10 – Variação do T_c e pH sobre a máxima capacidade de adsorção para OG, CAP e CAG.

	pH					Tempo de contato				
	5	6	7	8	9	5	15	25	35	45
q (mg.g^{-1})	618,81	618,32	617,48	616,28	614,71	615,81	617,50	618,50	618,80	618,41
V_{acm} (mg)	4,10	3,61	2,77	1,57	0	0	1,69	2,69	2,99	2,6
V_{acm} (%)	0,66%	0,58%	0,45%	0,25%	0%	0%	0,27%	0,44%	0,48%	0,42%
Sentido_{acm}	←					→				
	Tc fixo em 34,3 minutos					pH fixo em 5				
q (mg.g^{-1})	89,89	84,80	78,57	71,35	63,32	61,12	74,30	83,91	89,10	89,42
V_{acm} (mg)	26,57	21,48	15,25	8,03	0	0	13,18	22,79	27,98	28,30
V_{acm} (%)	29,56%	25,33%	19,41%	11,25%	0%	0%	17,74%	27,16%	31,40%	31,64%
Sentido_{acm}	←					→				
	Tc fixo em 40,64 minutos					pH fixo em 5				
q (mg.g^{-1})	40,39	51,80	57,05	64,38	74,12	65,19	72,10	74,12	71,01	63,13
V_{acm} (mg)	0	11,41	16,66	23,99	33,73	0	6,91	8,93	5,82	-2,06
V_{acm} (%)	0%	22,03%	29,20%	37,26%	45,51%	0%	9,58%	12,05%	8,20%	-3,26%
Sentido_{acm}	→					→				
	Tc fixo em 25 minutos					pH fixo em 9				

q – capacidade de adsorção; V_{acm} – variação acumulada; Sentido_{acm} – sentido de acumulação.

Fonte: Autor

Conforme já explicitado, o pH e o tempo de contato não são limitantes para o processo de adsorção com o OG, devido a predominância da quimissorção. A maior variação sob influência do pH foi observada quando da elevação do pH de 5 para 9. Nessa situação, a adsorção foi irrisoriamente mais eficiente (0,66%). Da mesma forma, sob efeito do tempo de contato (entre 5 e 45 min), a variação obtida foi de 0,48%.

Dessa forma, o OG se adequa a uma ampla faixa de pH e Tc, com pouco prejuízo de rendimento. Estas características são importantes para o processo de tratamento de água, em que a faixa de pH 5 à 9 corresponde à valores usais encontrados em mananciais de águas destinadas ao abastecimento público, bem como, estes valores integram padrões de potabilidade difundidos por diversos países. Quanto ao Tc, a baixa variação de resposta entre os tempos de contato de 5 a 45 min, possibilitam otimização para menores tempos de contato e redução de áreas de adsorção. A presença de quimissorção (advinda da composição química do OG) pode favorecer maior segurança sanitária através da maior adesão do micropoluinte à superfície adsorvente por ligação química.

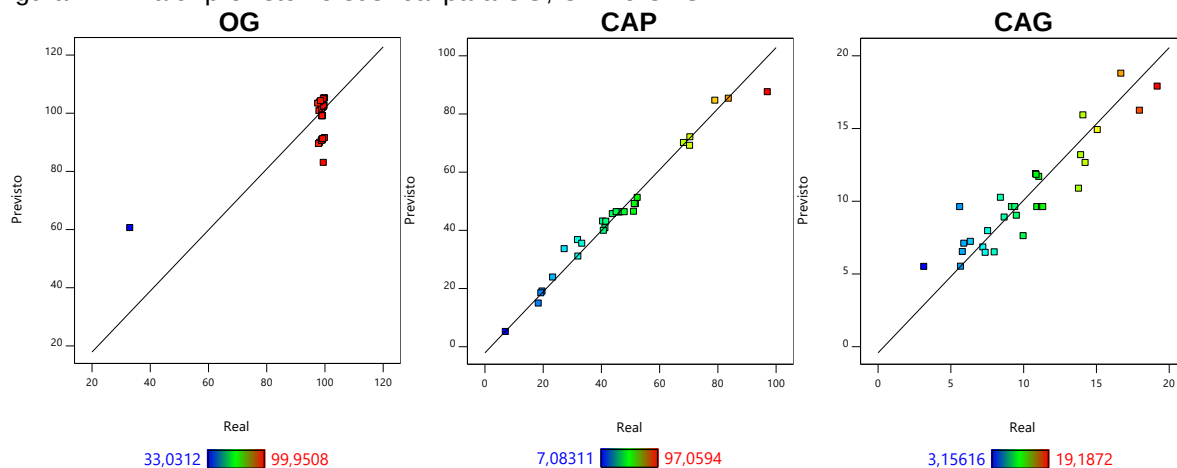
De forma oposta, o CAP apresentou influência na adsorção pelo efeito do pH e do tempo de contato. As maiores variações observadas em relação ao valor máximo foram de 29,56% para pH e de 31,64% para Tc. O CAG teve maior variação sob influência do pH em 45,51% (33,73 mg.L⁻¹) e sob efeito do tempo de contato foi de 12,05% (8,93 mg.L⁻¹).

4.2.5. Resposta de remoção de DS por OG, CAP e CAG

Os resultados de remoção de DS obtidos experimentalmente, as respostas previstas pelo modelo e seus respectivos resíduos constam na Tabela 11.

Os dados previstos pelo modelo possuem o modulo dos resíduos variando aproximadamente de 0,02 a 27,56 mg.g⁻¹ para OG, 0,08 a 9,48 mg.g⁻¹ para CAP e 0,16 a 4,00 mg.g⁻¹ para CAG. O dados experimentais obtidos para o OG não se adequaram a modelagem, Figura 11. No entanto, a modelagem dos dados para o CAP e CAG se adequaram de forma satisfatória aos modelos, sendo o CAP, o que possui distribuição mais homogênea, conforme visualizado na Figura 11.

Figura 11 – Valor previsto versus real para OG, CAP e CAG.



Fonte: Autor.

Os dados experimentais e modulados foram analisados pelo teste de falta de ajuste, obtendo-se Valor-F = 13978,65 e Valor-P < 0,0001 para OG, Valor-F = 22,30 e Valor-P = 0,0016 para CAP e Valor-F = 0,9538 e P = 0,5583 para CAG.

O OG e o CAP tiveram Valor-P significativo em relação ao erro puro, indicando presença de outliers e quebra de linearidade não balanceada nos valores experimentais, Figura 11, Tabela 11. para esses adsorventes, a diferença entre o valor real e previsto de q ocorreram nas corridas de número 8 e 11. Essa situação foi ocasionada pela larga faixa de concentração de adsorvente testada.

Tabela 11 – Dados experimentais e estatísticos para os adsorventes OG, CAP e CAG.

Corrida	OG			CAP			CAG		
	R _{real} (%)	R _{previsto} (%)	Resíduo	R _{real} (%)	R _{previsto} (%)	Resíduo	R _{real} (%)	R _{previsto} (%)	Resíduo
1	99,11	99,08	0,03	45,17	46,34	-1,17	5,62	9,62	-4,00
2	97,87	89,49	8,38	33,34	35,48	-2,14	7,54	7,97	-0,42
3	99,73	105,25	-5,52	27,30	33,63	-6,33	9,52	9,02	0,49
4	99,37	91,20	8,17	19,70	19,05	0,65	7,38	6,47	0,91
5	98,57	104,23	-5,65	41,60	43,06	-1,46	10,87	11,83	-0,96
6	99,59	102,48	-2,89	79,04	84,65	-5,61	14,09	15,92	-1,83
7	99,89	91,55	8,34	23,32	23,86	-0,54	5,91	7,10	-1,20
8	33,03	60,59	-27,56	7,08	5,15	1,93	3,16	5,51	-2,35
9	99,07	99,08	-0,02	47,91	46,34	1,57	9,41	9,62	-0,21
10	99,19	90,73	8,46	18,40	14,93	3,46	9,98	7,62	2,37
11	99,51	83,02	16,49	70,37	69,15	1,22	13,93	13,18	0,75
12	98,03	100,80	-2,77	70,48	72,09	-1,61	17,97	16,24	1,73
13	99,79	102,67	-2,88	52,38	51,25	1,13	7,99	6,50	1,49
14	99,51	104,92	-5,41	51,10	46,49	4,61	11,06	11,69	-0,64
15	98,92	99,08	-0,16	46,58	46,34	0,24	10,92	9,62	1,30
16	99,02	90,91	8,10	43,84	45,66	-1,82	13,78	10,88	2,90
17	98,92	99,08	-0,16	45,99	46,34	-0,35	11,33	9,62	1,71
18	98,52	101,13	-2,61	68,27	70,11	-1,83	19,19	17,90	1,29
19	98,28	89,92	8,36	31,90	36,73	-4,84	7,22	6,84	0,37
20	97,59	103,40	-5,81	32,01	31,08	0,93	6,35	7,23	-0,87
21	99,30	91,19	8,11	19,28	18,46	0,82	8,68	8,90	-0,22
22	98,98	101,59	-2,61	40,74	39,93	0,81	8,42	10,25	-1,84
23	99,26	99,08	0,18	46,26	46,34	-0,08	9,18	9,62	-0,43
24	99,61	102,40	-2,79	51,77	49,08	2,69	5,68	5,52	0,16
25	99,59	102,26	-2,67	83,68	85,34	-1,66	15,08	14,91	0,16
26	99,95	105,21	-5,26	51,38	49,15	2,22	5,80	6,53	-0,73
27	99,21	99,08	0,13	46,12	46,34	-0,21	11,24	9,62	1,62
28	99,26	101,96	-2,69	41,30	40,82	0,48	10,83	11,89	-1,05
29	98,28	103,83	-5,55	97,06	87,58	9,48	16,69	18,79	-2,09
30	98,85	90,59	8,26	40,50	43,12	-2,62	14,24	12,65	1,59

q_{real} – Quantidade real de adsorbato adsorvido no experimento (mg.g⁻¹); q_{previsto} – Quantidade prevista de adsorbato adsorvido pelo modelo (mg.g⁻¹).

Fonte: Autor.

Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos através da regressão linear múltipla foram 0,5684 para OG, 0,9860 para CAP e 0,8128 para CAG (Tabela 12). O óxido apresentou R^2 ajustado de 0,1656, distante do R^2 previsto de -1,4859. Este resultado indica que apenas um modelo de ordem superior pode prever os resultados de forma eficaz, no entanto, as superfícies de resposta obtidas pelo modelos de ordem superior não foram compatíveis com os resultados experimentais. Assim, manteve-se o modelo quadrático para discussão a respeito de seu baixo ajuste.

O carvão pulverizado obteve R^2 ajustado de 0,9730 e R^2 previsto de 0,9209 com diferença menor que 20%, o que indica que o modelo pode ser utilizado para descrever a adsorção do DS pelo CAP sem qualquer redução matemática (SHEIKHMOHAMMADI et al., 2017).

Os dados de R^2 para o carvão granulado, R^2 ajustado (0,6380) e R^2 previsto (0,1997), indicaram necessidade de ajustes no modelo (redução). Da mesma forma que ocorreu com CAP, ao reduzir o modelo quadrático com base no critério de seleção dos fatores com Valor- $P < 0,1$, obteve-se valor e de $R^2 < 0,8128$ para o CAG, e consequentemente, manteve-se o modelo original sem qualquer redução.

Os modelos desenvolvidos para CAP e CAG são estatisticamente significativos, com Valor- $P < 0,0001$, enquanto que o OG obteve Valor- P de 0,2579, não significativo. A análise individual dos fatores sugere significância de C_{DS} , C_{ADS} para OG; C_{DS} , C_{ADS} , T_c , C_{DS}^2 , C_{ADS}^2 e T_c^2 para o CAP; C_{DS} , C_{ADS} , $C_{DS}.C_{ADS}$ e C_{ADS}^2 para o CAG.

Tomando-se como base o coeficiente de variação (CV) máximo de 10% como medida relativa para validação da repetibilidade do modelo, pode-se aferir que os modelos para OG e CAP foram adequados. Os CV obtidos para OG, CAP e CAG foram de 7,15%, 3,91% e 11,78%, respectivamente. Quanto a precisão, considera-se adequada valores maiores que 4 (TORGUT et al., 2017), o que significa uma melhor resposta na relação sinal-ruído. Nos modelos, a precisão obtida foi satisfatória para todos os adsorventes testados (5,71 – OG, 35,67 – CAP e 8,22 – CAG).

O Valor- F do CAP e do CAG corroboram para validação dos modelos (75,66 – CAP e 4,65 – CAG), com significância $P < 0,0001$.

Tabela 12 – ANOVA aplicada aos modelos de remoção desenvolvidos.

Tabela 12 - ANOVA aplicada aos modelos de remoção de corantes.													
P	GL	OG				CAP				CAG			
		SQ	MQ	Valor-F	Valor-P	SQ	MQ	Valor-F	Valor-P	SQ	MQ	Valor-F	Valor-P
M	14	341,61	24,40	118,41	< 0.0001	21,11	1,51	10,65	< 0.0001	23,64	1,69	11,61	< 0.0001
C _{DS}	1	116,31	116,31	564,41	< 0.0001	6,58	6,58	46,51	< 0.0001	3,91	3,91	26,85	0,0001
C _{ADS}	1	189,40	189,40	919,07	< 0.0001	6,67	6,67	47,16	< 0.0001	12,46	12,46	85,63	< 0.0001
T _c	1	0,0091	0,0091	0,0443	0,8362	2,52	2,52	17,83	0,0007	0,0081	0,0081	0,0558	0,8165
pH	1	0,0020	0,0020	0,0099	0,9222	0,2153	0,2153	1,52	0,2363	0,0254	0,0254	0,1747	0,6819
C _{DS} .C _{ADS}	1	4,73	4,73	22,93	0,0002	0,0945	0,0945	0,6675	0,4267	0,8500	0,8500	5,84	0,0288
C _{DS} .T _c	1	0,0003	0,0003	0,0013	0,9712	0,0014	0,0014	0,0098	0,9223	0,6559	0,6559	4,51	0,0508
C _{DS} .pH	1	0,0001	0,0001	0,0004	0,9837	0,0786	0,0786	0,5557	0,4675	0,0224	0,0224	0,1540	0,7002
C _{ADS} .T _c	1	9,338E-08	9,338E-08	4,531E-07	0,9995	0,0001	0,0001	0,0004	0,9847	0,5245	0,5245	3,61	0,0770
C _{ADS} .pH	1	0,0002	0,0002	0,0009	0,9768	0,0942	0,0942	0,6660	0,4272	0,3754	0,3754	2,58	0,1290
T _c .pH	1	2,626E-09	2,626E-09	1,274E-08	0,9999	0,0377	0,0377	0,2662	0,6134	0,0034	0,0034	0,0230	0,8814
C _{DS} ²	1	1,81	1,81	8,80	0,0096	2,53	2,53	17,90	0,0007	0,0145	0,0145	0,0996	0,7566
C _{ADS} ²	1	26,28	26,28	127,52	< 0.0001	1,26	1,26	8,92	0,0092	3,57	3,57	24,55	0,0002
T _c ²	1	0,0024	0,0024	0,0114	0,9163	0,4709	0,4709	3,33	0,0881	0,6171	0,6171	4,24	0,0572
pH ²	1	0,0003	0,0003	0,0013	0,9712	0,0361	0,0361	0,2554	0,6206	0,0906	0,0906	0,6231	0,4422
R	15	3,09	0,2061			2,12	0,1415			2,18	0,1455		
FA	10	3,09	0,3091	6080,10	< 0.0001	2,10	0,2102	50,11	0,0002	1,50	0,1498	1,09	0,4901
EP	5	0,0003	0,0001			0,0042	0,0042			0,6841	0,1368		
SC	29	344,68				1,51				25,83			
		R ² 0,9910				R ² 0,9086				R ² 0,9155			
Ajuste estatístico	DP	0,4540	R ² _{Ajustado}	0,9827	DP	0,3762	R ² _{Ajustado}	0,8234	DP	0,3814	R ² _{Ajustado}	0,8367	
	Média	10,33	R ² _{Previsto}	0,9484	Média	6,47	R ² _{Previsto}	0,4776	Média	3,22	R ² _{Previsto}	0,6278	
	CV %	4,40	PA	46,6216	CV %	5,81	PA	15,6981	CV %	11,85	PA	14,0267	

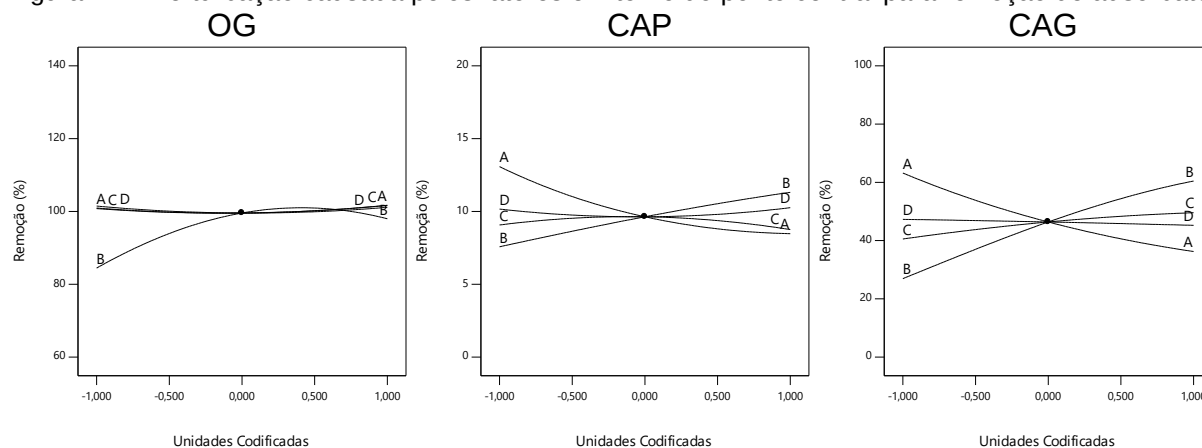
P – Parâmetros; M – Modelo; C_{DS} – Concentração de diclofenaco sódico; C_{ADS} – Concentração de adsorvente (g.L⁻¹); T_c – Tempo de contato (min); FA – Falta de ajuste; EP – Erro puro; GL – Grau de liberdade; SQ – Soma dos quadrados; MQ – Média dos quadrados; SC – Soma corrigida; DP – Desvio padrão; CV % – Coeficiente de variação; PA – Precisão adequada.

Fonte: Autor.

4.2.6. Estudo de perturbação dos fatores na remoção de adsorbato

Na Figura 12 apresenta-se a influência da concentração de adsorbato, concentração de adsorvente, tempo de contato e pH em relação ao ponto central dos modelos experimentados.

Figura 12 – Perturbação causada pelos fatores em torno do ponto central para remoção de adsorbato.



Fonte: Autor.

O OG teve apenas a massa de adsorvente como fator dominante, e também o único considerado significativo. No CAP e CAG, a concentração inicial de fármaco e a massa de adsorvente demonstraram ser mais importantes e apresentam curvaturas perceptíveis. O tempo de contato demonstrou ser um fator significativo para o CAP. A relação de influência dos fatores está compilada na Tabela 13.

Tabela 13 – Influência dos fatores no ponto central para resposta de remoção de adsorbato.

Fatores	OG	CAP	CAG
C _{DS} - A	Semi-aditivo passivo	Antagônico ativo	Sinérgico ativo
C _{ADS} - B	Sinérgico ativo	Sinérgico ativo	Antagônico ativo
T _c - C	Semi-aditivo passivo	Semi-diminutivo passivo	Sinérgico passivo
pH - D	Semi-aditivo passivo	Semi-aditivo passivo	Antagônico passivo

C_{DS} – Concentração de adsorbato; C_{ADS} – Massa de adsorvente; T_c – Tempo de contato.

Fonte: Autor.

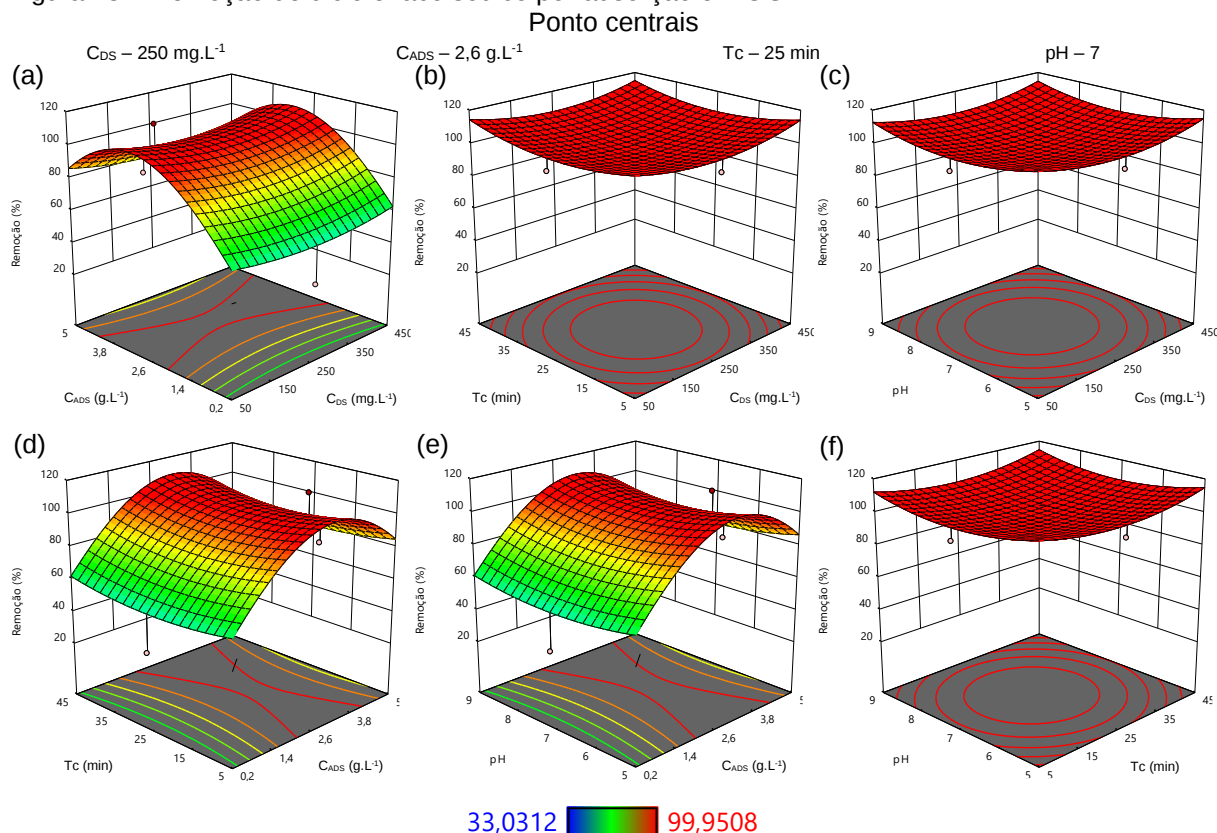
4.2.7. Superfícies de resposta para remoção de DS por OG, CAP e CAG

4.2.7.1. Análise da remoção de DS por adsorção em OG.

Os gráficos gerados a partir do modelo (não significativo) desenvolvido para o OG não são representativos para a resposta R, como pode ser visto na Figura 13. Os pontos utilizados pelo software para gerar a superfície de resposta são representados como esferas, e são subdivididos nas cores vermelho (pontos acima dos valores previstos – acima da superfície) e bege (pontos abaixo dos valores previstos – abaixo da superfície). Em todos os gráficos, a maior parte dos pontos experimentados estão deslocados e distantes da superfície composta por valores previstos para remoção.

Na Figura 13 apresenta-se gráficos tridimensionais de superfície de resposta com a interação entre os fatores para o OG.

Figura 13 – Remoção de diclofenaco sódico por adsorção em OG.



Fonte: Autor.

A adsorção pelo OG não foi influenciada pela concentração do DS (Figura 13 – “b” e “c”). A eficiência de remoção se manteve elevada e com pouca variação, valores mínimos e máximos obtidos foram de 97,59% e 99,95% (Tabela 11), respectivamente, para concentrações entre 50 e 450 mg.L^{-1} , massa de adsorvente $> 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo de contato ≥ 5 minutos.

Os dados experimentais indicam, conforme já mencionado no item anterior, que dosagens aplicadas de OG entre 1,4 e 5 g.L^{-1} , não alteraram expressivamente a remoção de DS (97,59% a 99,95%). Essa informação é ratificada através das Tabelas 3 e 11.

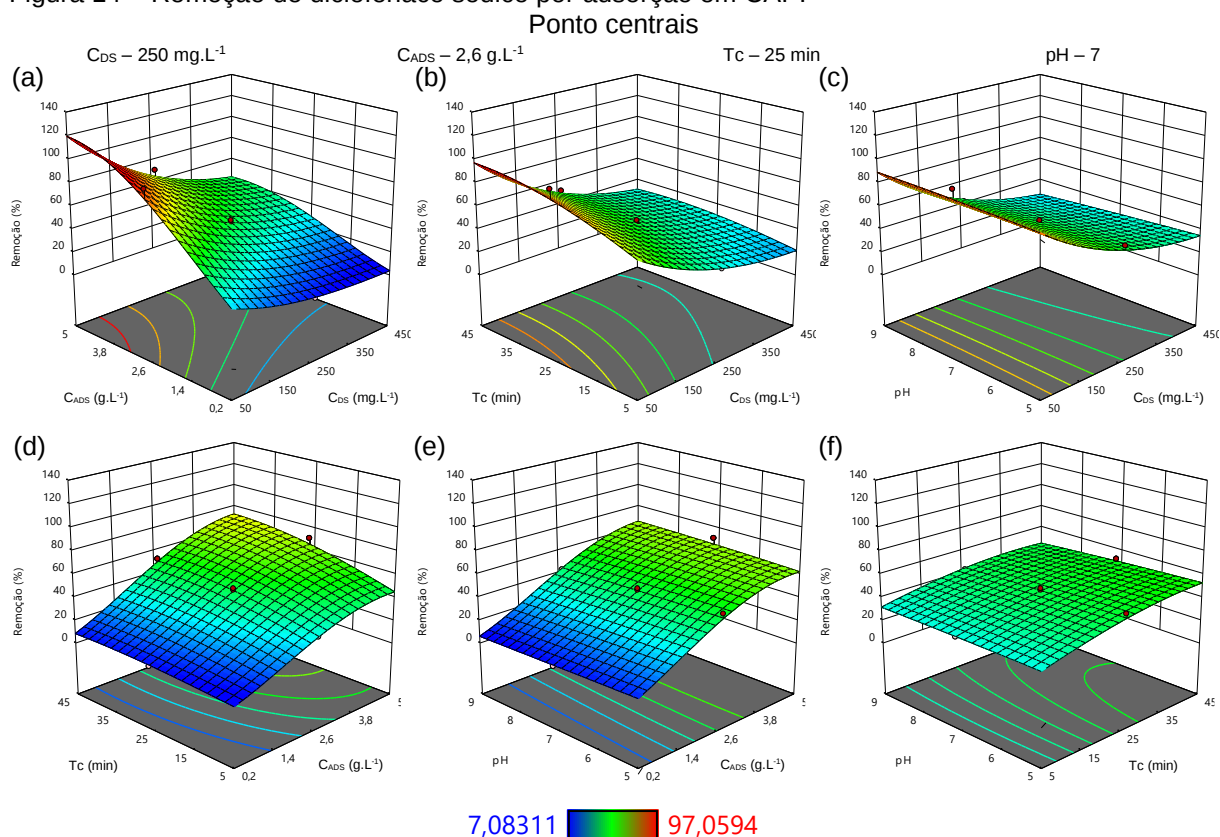
Conforme os dados experimentais das condições testadas, comprovado pela análise estatística dos dados, o tempo de contato não exerceu influência significativa na remoção, ou seja, o OG tem a mesma eficiência de remoção para tempos de contatos de 5 ou 45 minutos (Figura 13 – “b” e “f”).

Adsorção pelo OG não foi alterada pela influência do pH (Figura 13 – “c”, “e” e “f”). Percentualmente, a eficiência média obteve baixa oscilação (7,24%), para o pH de 9 a 5. Mas, como explicado anteriormente, o meio ácido pode favorecer a remoção do DS pois influência em sua dessolubilização na água.

4.2.7.2. Análise da remoção de DS por adsorção em CAP

Os gráficos tridimensionais de superfície de resposta com a interação entre os fatores para o CAP apresentam-se na Figura 14.

Figura 14 – Remoção de diclofenaco sódico por adsorção em CAP.



Fonte: Autor.

O CAP teve melhor desempenho em concentrações de DS $< 150 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 14 – “a”, “b” e “c”, dosagem de adsorvente $> 2,6 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo de contato > 25 minutos. Observou-se que quanto menor é a concentração inicial de DS maior é a remoção sob influência do tempo de contato (Figura 14 – “b”).

A remoção de DS demonstra estar intrinsecamente correlacionada a dosagem de adsorvente, pois, quanto maior a dosagem de adsorvente maior foi a remoção sob uma concentração fixa (Figura 14 – “a”, “d” e “e”. O CAP apresentou aumento de remoção de DS a partir da dosagens de adsorvente $> 3,2 \text{ g.L}^{-1}$ para a concentração de 50 mg.L^{-1} .

O tempo de contato aumentou as taxas de remoção do CAP para todas as concentrações de adsorvente e adsorbato testadas, com exceção para tempos superiores a 35 minutos.

As respostas obtidas pelo modelo quadrático indicaram que a eficiência da adsorção do CAP está correlacionada com o pH. O pH ácido foi eficiente para concentrações de DS $< 150 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 14 – “c”, “e” e “f”). O aumento de remoção em $pH 5 < PCZ_{CAP} 7,34$ pode ser explicado pelo mecanismo de adsorção por eletrostática, em que o adsorvente está com a carga superficial positiva e o fármaco encontra-se em seu estado aniônico $pH_{solução} > pK_{aDS} 4,15$ (DRUGBANK, 2020).

O pH básico elevou a remoção em concentrações de DS $> 350 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 15 – “c”). Provavelmente, esse efeito ocorre devido a repulsão entre as cargas do adsorvente. Com relação ao interação do pH com a concentração de adsorvente, os

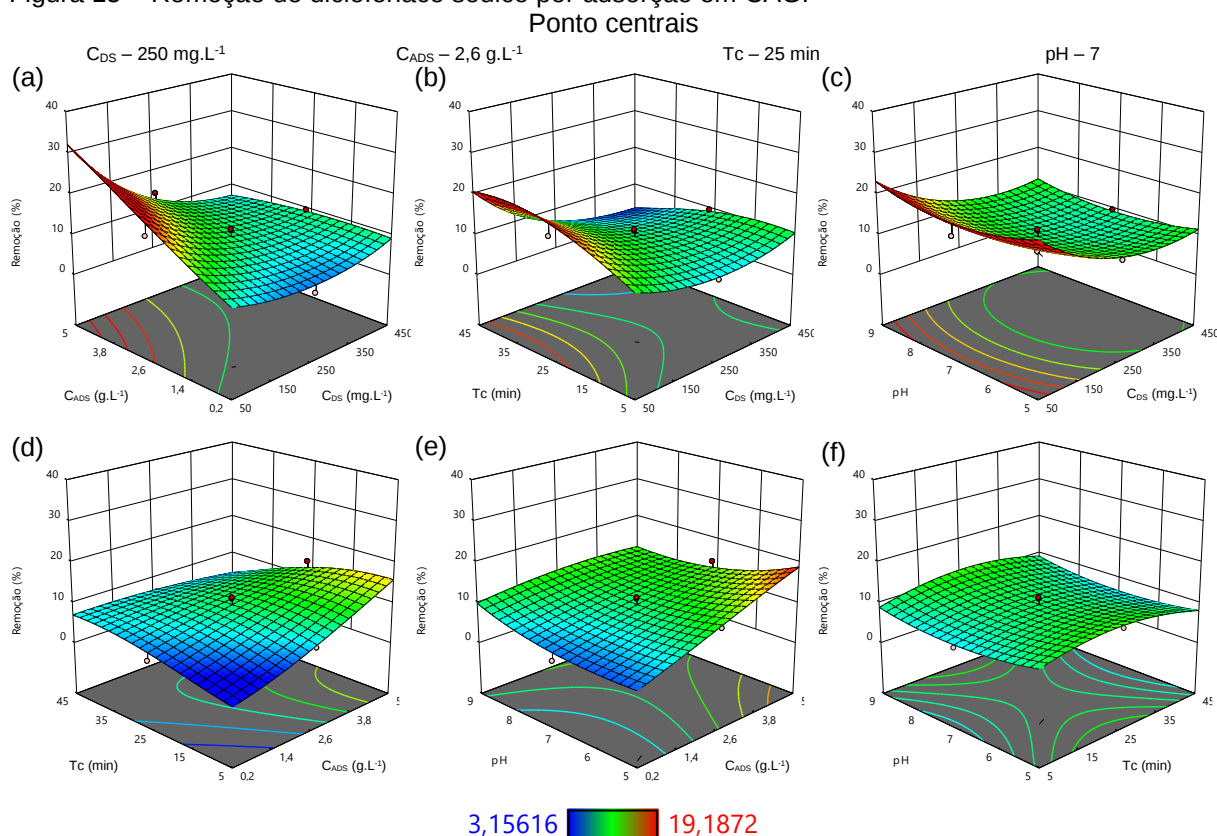
valores apresentados na Figura 14 – “e” indicam que para $CAP > 2,6 \text{ mg.L}^{-1}$ (ponto central), o pH básico eleva a adsorção.

Em uma análise final, o CAP apresentou melhor remoção em um $\text{pH} > 8$, concentração de DS $< 150 \text{ mg.L}^{-1}$, concentração de adsorvente $> 2,6 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo de contato > 25 minutos.

4.2.7.3. Análise da remoção de DS por adsorção em CAG

Os gráficos tridimensionais de superfície de resposta com a interação entre os fatores para o CAG encontram-se na Figura 15.

Figura 15 – Remoção de diclofenaco sódico por adsorção em CAG.



Fonte: Autor.

O CAG obteve melhor remoção para concentrações de DS $< 100 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 15 – “a”, “b” e “c”), concentração de adsorvente $> 3,8 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo de contato > 25 minutos. No entanto, foi verificado que para maiores tempos de contato, tem-se um efeito negativo na adsorção em concentrações de DS $> 150 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 15 – “a”).

A remoção de DS por CAG é intrinsecamente correlacionada a dosagem de adsorvente, quanto maior foi dosagem de adsorvente, maior foi a remoção sob uma concentração fixa (Figura 15 – “a”, “d” e “e”). O CAG apresentou aumento de remoção de DS em dosagens de adsorvente $> 4,6 \text{ g.L}^{-1}$ para a concentração de 50 mg.L^{-1} .

Em $C_{ADS} > 3,6 \text{ g.L}^{-1}$ a remoção em pH levemente ácido é favorecida por interação eletrostática ($\text{pH}_{\text{solução}} < \text{PCZ}_{\text{CAG}} 7,52$), enquanto em dosagem $< 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ a remoção em pH básico teve melhor desempenho, ambos sob concentração inicial de 250 mg.L^{-1} e tempo de contato de 25 minutos (Figura 15 – “b”, “d” e “e”).

4.2.8. Efeito da combinação dos fatores na resposta de remoção de adsorbato

A máxima remoção de DS foi obtida através da função de desejabilidade (d_j) de Derringer aplicada aos resultados que compõem a superfície de resposta para o CAP e CAG. A função foi configurada para retornar o maior remoção (q) com os fatores configurados conforme Tabela 14.

Tabela 14 – Configurações para obter máxima remoção.

Fatores	OG	CAP	CAG
C_{DS}	-	Variável	Variável
C_{ADS}	-	Variável	Variável
T_c	-	Variável	Variável
pH	-	Variável	Variável
Objetivo	-	100%	43,5%

C_{DS} – Concentração de adsorbato; C_{ADS} – Concentração de adsorvente; T_c – Tempo de contato.

Fonte: Autor

O resultado da melhor combinação de fatores para máxima remoção para cada concentração consta na Tabela 15.

Tabela 15 – Melhor combinação de fatores para obter máxima remoção de adsorbato.

Fatores	OG*	CAP	CAG
C_{DS}	250 mg.L ⁻¹	68,78 mg.L ⁻¹	50 mg.L ⁻¹
C_{ADS}	2,6 g.L ⁻¹	3,20 g.L ⁻¹	5 g.L ⁻¹
T_c	25 min	29,9 min	17,3 min
pH	pH 7	pH 8,95	pH 5
$R_{m\acute{a}x}$	99,95%	100%	43,33%
d_i	-	1,00	0,99
Corrida	26	-	-

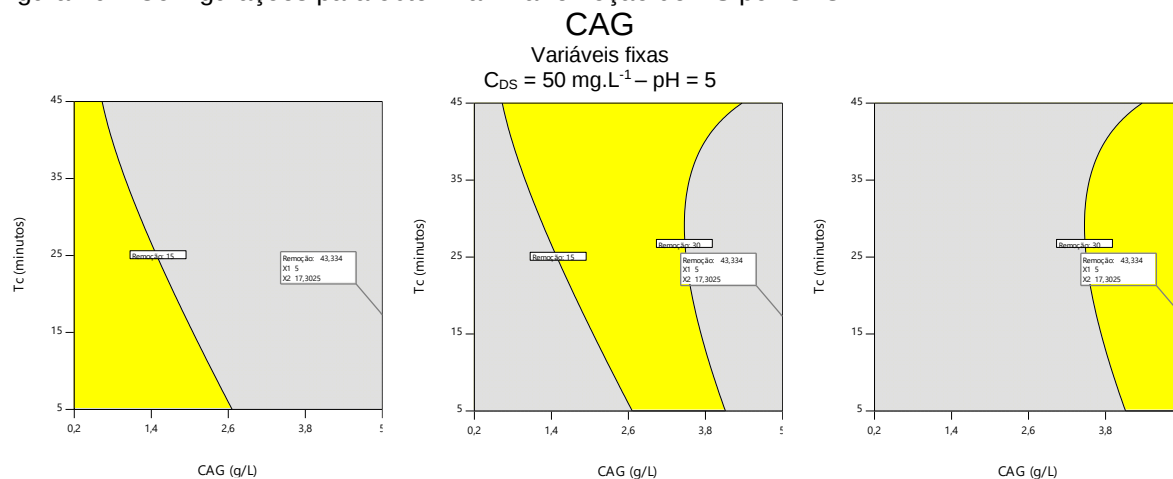
C_{DS} – Concentração de adsorbato; C_{ADS} – Massa de adsorvente; T_c – Tempo de contato; $R_{m\acute{a}x}$ – remoção máxima de adsorbato.

*Dado extraído da corrida experimental

Fonte: Autor

Avaliando-se os três adsorventes testados nas mesmas condições, o OG apresentou, expressivamente, o melhor desempenho na remoção do fármaco. Cita-se o exemplo da corrida 22 (Tabela 3 e 11), a máxima remoção obtida foi de 99,95%, 51,37% e 5,8% para OG, CAP e CAG, respectivamente.

Figura 16 – Configurações para obter máxima remoção de DS por CAG.

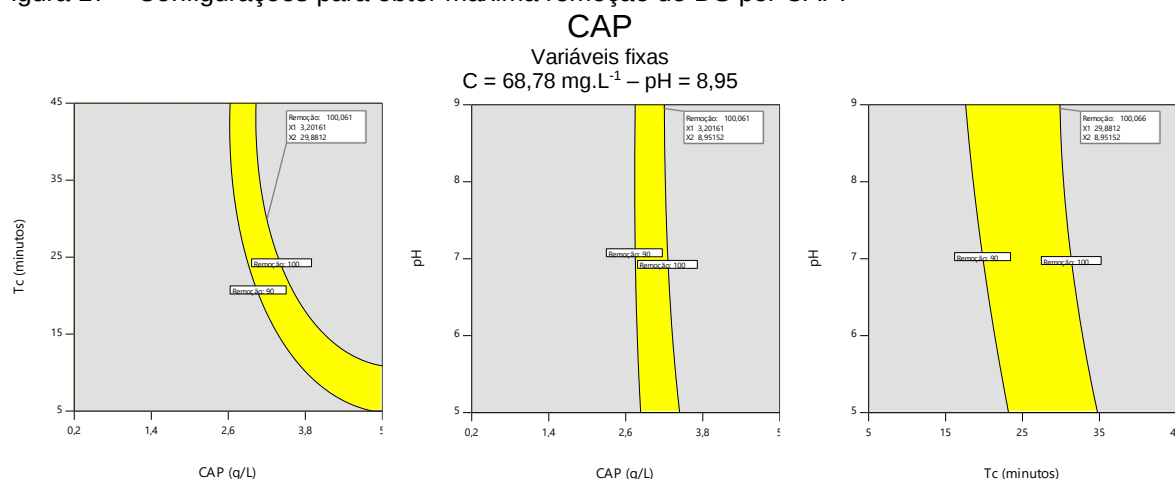


Fonte: Autor

Observa-se na Figura 16 que para dosagens abaixo de $2,6 \text{ g.L}^{-1}$ o CAG mostra ter comportamento linear entre aumento de massa e diminuição do tempo de contato para atingir 15% de remoção. Após isto, o aumento da massa provoca uma relação desfavorável em relação ao tempo. O aumento da dosagem de adsorvente provoca maior remoção de DS pelo CAG em troca de menores tempos de contato.

A melhor combinação de fatores obtida para 100% de remoção de DS pelo CAP foi para uma concentração de DS de $68,78 \text{ mg.L}^{-1}$, $3,2 \text{ g.L}^{-1}$ de adsorvente, pH 8,95 e tempo de contato de 29,9 minutos. A sensibilidade em torno do ponto ótimo pode ser visualizada na Figura 17.

Figura 17 – Configurações para obter máxima remoção de DS por CAP.



Aplicando-se o modelo quadrático para estimativa de remoção de DS obteve-se que os OG e o CAP podem atingir remoção aproximada de 100% com dosagens de $1,4 \text{ g.L}^{-1}$ para OG para concentrações entre 50 e 450 mg.L^{-1} de DS, e 5 g.L^{-1} de CAP para concentração de 150 mg.L^{-1} de DS. A Máxima remoção de DS prevista para o CAG foi de 43% para dosagem de 5 g.L^{-1} . Na Tabela 16 apresenta-se síntese de eficiências de remoção de DS para OG, CAP e CAG.

Tabela 16 – Combinação ótima de fatores para diferentes concentrações de diclofenaco sódico.

Adsorventes		Concentração inicial de diclofenaco sódico				
		50 mg.L^{-1}	150 mg.L^{-1}	250 mg.L^{-1}	350 mg.L^{-1}	450 mg.L^{-1}
OG	R_{real}^*			99,15%		
	Massa			$0,2 \text{ a } 5 \text{ g.L}^{-1}$		
	Tempo			5 a 45 min		
	pH			5 a 9		
CAP	R_{prevista}	100%	99,43%	73,46%	58,68%	50,70%
	Massa	$3,11 \text{ g.L}^{-1}$	5 g.L^{-1}	5 g.L^{-1}	$4,83 \text{ g.L}^{-1}$	$4,7 \text{ g.L}^{-1}$
	Tempo	25,2 min	45 min	45 min	45 min	44 min
	pH	7,2	9,0	6,2	5,0	5,0
CAG	R_{prevista}	43,33%	30,50%	23,77%	21,30%	21,73%
	Massa	5 g.L^{-1}	5 g.L^{-1}	5 g.L^{-1}	5 g.L^{-1}	5 g.L^{-1}
	Tempo	17,3 min	10,6 min	5 min	5 min	5 min
	pH	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0

*Mediana do conjunto de dados

Fonte: Autor

4.3. MODELAGEM DA CINÉTICA E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Com intuito de confirmar o melhor modelo a ser utilizado para construção da cinética e isotermas de adsorção, realizou-se corridas de confirmação em duplicata no ponto ótimo de máxima capacidade adsorviva para OG, CAP e CAG. Os resultados obtidos foram confrontados com os limites bilaterais do teste t de Student para uma confiabilidade de 95%, e podem ser visualizados na Tabela 17.

Tabela 17 – Dados experimentais e estatístico das corridas de confirmação.

RESPOSTAS	OG		CAP		CAG	
C _{DS}	450 mg.L ⁻¹		331,64 mg.L ⁻¹		450 mg.L ⁻¹	
C _{ADS}	0,2 g.L ⁻¹		0,2 g.L ⁻¹		0,2 mg.L ⁻¹	
T _c	34,3 min		40,6 min		25 min	
pH	pH 5		pH 5		pH 9	
q ₁	671,64 mg.g ⁻¹		166,83 mg.g ⁻¹		86,83 mg.g ⁻¹	
q ₂	667,35 mg.g ⁻¹		171,97 mg.g ⁻¹		69,14 mg.g ⁻¹	
R ₁	29,85%		10,01%		3,86%	
R ₂	29,66%		10,37%		3,07%	
TESTE T _{STUDENT}	OG		CAP		CAG	
	q (mg.g ⁻¹)	R (%)	q (mg.g ⁻¹)	R (%)	q (mg.g ⁻¹)	R (%)
Média q _{previsto}	618,81 mg.g ⁻¹	70,25%	89,89 mg.g ⁻¹	8,57%	74,12 mg.g ⁻¹	15,19%
Desvio _{padrão}	0,2257	0,1175	0,0713	0,0151	0,0656	0,0289
R ² _{modelo}	0,9910	0,5684	0,9086	0,9860	0,9155	0,8128
Limite _{inferior} 95%	504,79 mg.g ⁻¹	21,48%	59,82 mg.g ⁻¹	2,98%	45,01 mg.g ⁻¹	4,15%
Média _{duplicata}	669,50 mg.g ⁻¹	29,76%	169,39 mg.g ⁻¹	10,22%	77,73 mg.g ⁻¹	3,46%
Limite _{superior} 95%	743,97 mg.g ⁻¹	145,65%	125,72 mg.g ⁻¹	16,87%	110,10 mg.g ⁻¹	32,72%
Verificação	✓	✓	X	✓	✓	X
Aceitação	Sim	Não	Não	Sim	Sim	Não

C_{DS} – Concentração de diclofenaco sódico; C_{ADS} – Concentração de adsorvente; T_c – Tempo de contato; q – Quantidade de adsorbato adsorvido na fase sólida (mg.g⁻¹); R – Remoção de adsorbato.

Fonte: Autor.

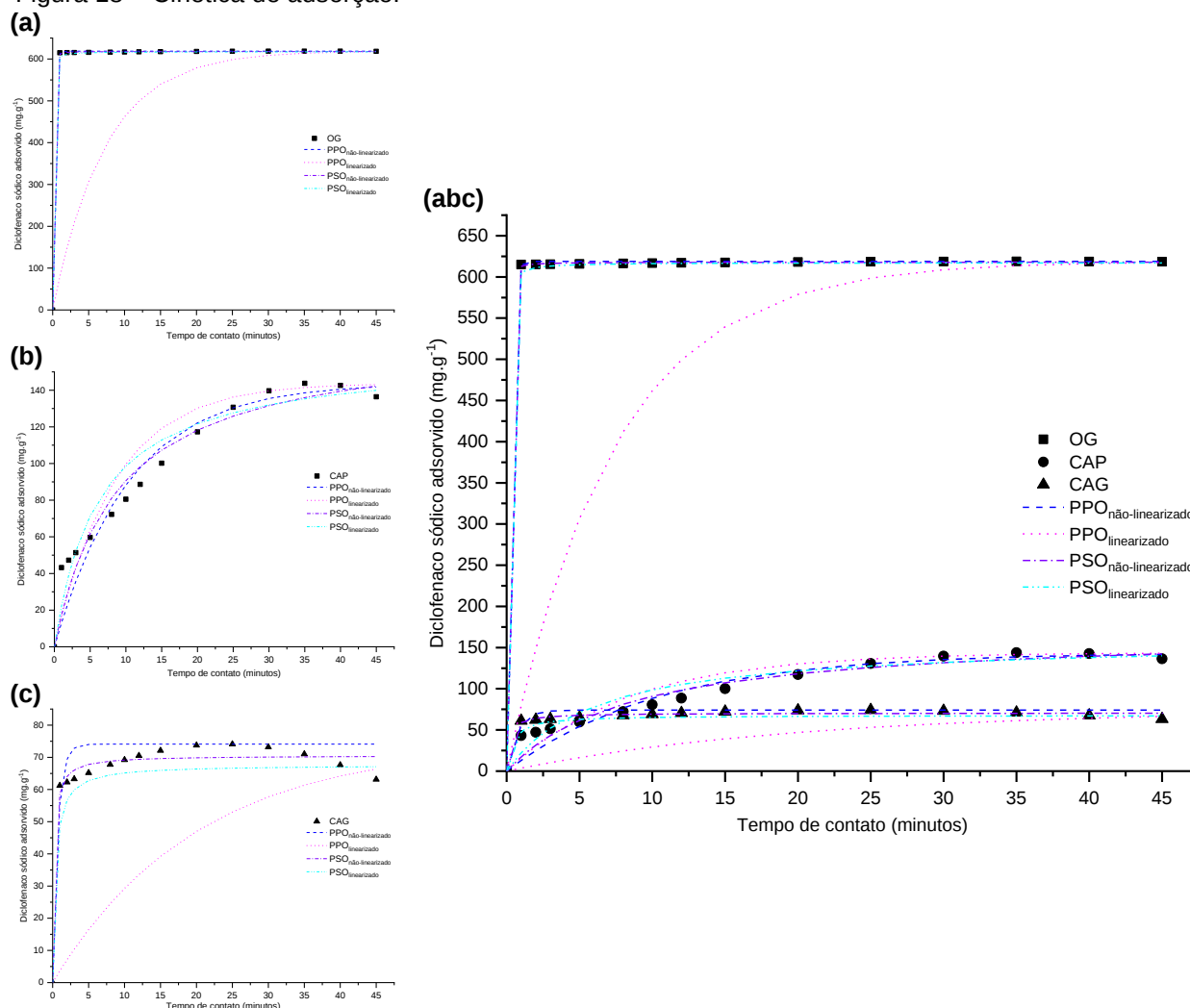
As corridas de confirmação localizam-se entre os limites bilaterais do teste t de Student para capacidade e remoção pelo OG, remoção para CAP e de capacidade para CAG. A média das capacidades de adsorção obtidas pelas duplicatas realizadas para o OG, CAP e CAG foram de respectivamente 8,19%, 1,68% e 1,27% maiores que a média prevista pelos modelos aceitos (Tabela 17). A capacidade utilizada para o CAP foi obtida através da transformação da porcentagem de remoção obtida pelo modelo.

O OG apresentou a média da duplicata ajustada a condição ótima para as respostas q e %Remoção, no entanto foi escolhido o modelo que apresentou melhor correlação com os dados experimentais, que neste caso foi o de capacidade.

4.3.1. Cinética de adsorção do DS em OG, CAP e CAG

A taxa temporal de transferência do adsorbato para a superfície dos adsorventes foi avaliada por meio dos modelos matemáticos PPO e PSO. A Figura 18 (“a”, “b”, “c” e “abc”) ilustra as curvas, linearizadas e não linearizadas, das variações das concentrações de diclofenaco sódico adsorvido em função do tempo de contato com o OG, CAP e CAG, respectivamente. Os parâmetros cinéticos obtidos encontram-se na Tabela 18.

Figura 18 – Cinética de adsorção.



Fonte: Autor.

Os modelos PPO (não linearizado) e PSO (linearizado e não linearizado) representados na Figura 18 – “a” indicam que a adsorção do DC com OG se mantém constante com o tempo e que ocorre saturação do processo a partir do primeiro minuto de contato. Para os dados experimentados, o modelo de PSO apresentou os melhores coeficientes de correlação da adsorção: $R^2 = 1$ (linearizado) e $R^2 = 0,9999$ (não-linearizado). Por outro lado, o não linearizado produziu dados mais consistentes quando comparados aos obtidos pelo experimento, e conseqüentemente, descreveu o processo de adsorção, de forma mais fidedigna.

O modelo de PPO não-linearizado para OG obteve coeficiente R^2 de 0,9998. Esse modelo, quando ajustado, pode indicar que a diferença de concentração entre adsorbato-adsorvente influencia na adsorção, mesmo a reação sendo predominada por força de ordem química. Além disso, a ausência de curva de resistência corrobora com a indicação de que a capacidade adsortiva se eleva pelo aumento da concentração de DS.

A adsorção de DS pelo CAP foi melhor descrita pela cinética de PSO não linearizada, muito embora tenha tido coeficiente de correlação inferior ao linearizado, porém, teste qui-quadrado menor, em consequência, menor erro. Entretanto, um fator importante a ser destacado, refere-se as baixas velocidades das reações de adsorção

do CAP quando comparadas com as de OG. A capacidade máxima de adsorção foi atingida somente após 30 minutos de contato.

Quanto ao CAG, observou-se no momento inicial do processo, rápida ocorrência de difusão na superfície dos grãos, possivelmente influenciada pela alta concentração de adsorbato na solução (450 mg.L^{-1} – concentração adotada nos estudos cinéticos), o que pode ter proporcionado uma situação forçada de transferência de DS para o adsorvente, proporcionando eficiência máxima de aproximadamente 10%, conforme se visualiza na Figura 18 – “b”, para tempo de contato de 25 minutos.

Por outro lado, o estágio de difusão interna do fármaco nos poros do carvão granulado favoreceu, progressivamente, o decaimento do processo adsorptivo. Essa situação pode ter sido ocasionada pela liberação de DS da superfície do adsorvente para a solução. Nos processos de leito fluidizado, a adsorção de materiais granulados sob agitação, ocasiona interações adsorvente-adsorvente e turbulência do solvente na superfície do material, o que favorece a dessorção.

Muito embora a cinética do CAG tenha apresentado maior afinidade pelo modelo de PSO não linearizado com coeficiente de correlação R^2 de 0,9921 (Tabela 18), os dados não validam a existência de adsorção química. Devido a dessorção ocorrida, é provável a prevalência para adsorção física, conforme já relatado por Franco (2018), Saucier et al. (2015) e Jodeh et al. (2016). No entanto, ressalta-se que o experimento foi limitado a um Tc de 45 minutos e o ponto de estabilização poderá ocorrer em tempo superior ao máximo testado.

Tabela 18 – Parâmetros da cinética de adsorção.

Modelos de cinética	OG		CAP		CAG	
	ñ-linearizado	linearizado	ñ-linearizado	linearizado	ñ-linearizado	linearizado
Pseudo-primeira ordem						
$q_{\text{exp}} (\text{mg.g}^{-1})$	618,81	618,81	143,75	143,75	74,12	74,12
$q_e (\text{mg.g}^{-1})$	618,81	617,51	141,76	143,09	74,12	66,40
$K_1 (\text{L.mg}^{-1})$	5,0636	0,1370	0,0951	0,1180	1,3872	0,0503
R^2	0,9998	0,5760	0,9268	0,6783	0,8890	0,1168
ER_m	0,0022	1,1047	0,3021	0,2464	0,0670	2,7324
X^2	0,0801	1387,1	40,398	43,190	7,9043	289,31
Pseudo-segunda ordem						
$q_e (\text{mg.g}^{-1})$	617,93	617,28	169,96	158,98	70,55	67,66
$K_2 (\text{L.g}^{-1})$	0,2416	0,0846	0,0007	0,0010	0,0706	0,0382
R^2	0,9999	1,0000	0,9457	0,9646	0,9711	0,9921
$ER_m (\%)$	0,0013	0,0034	0,2004	0,1866	0,0379	0,0840
X^2	0,0168	0,2004	27,186	28,381	1,9867	7,0891

Fonte: Autor

As etapas limitantes dos processos de adsorção foram identificadas pelo modelo de DIP, e os parâmetros encontram-se na Tabela 19.

Os adsorventes OG e o CAP adequaram-se de forma satisfatória ao modelo de difusão intra-partícula e obtiveram, respectivamente, coeficientes R^2 de 0,9356 e 0,9636. Diferentemente, o modelo quando utilizado para o CAG, não apresentou adequado ajuste aos dados, com R^2 muito baixo (0,3304). No entanto, todos os modelos obtiveram o valor C_d diferente de zero e, conseqüentemente, a DIP não estabelece o controle do processo (WEBBER e MORRIS, 1963).

Pelo modelo DIP, a capacidade máxima da superfície (C_d) do OG foi de 614,34 mg.g^{-1} , o que representa 99,27% da adsorção do tipo superficial (adsorção química).

Pelo experimento, a adsorção máxima obtida no DCC foi de $618,81 \text{ mg.g}^{-1}$ (Tabela 9). A diferença de $4,47 \text{ mg.g}^{-1}$ pode ser atribuída a difusão entre as placas do material.

Tabela 19 – Parâmetros de difusão intra-partícula.

Modelo de difusão	OG ñ-linearizado linearizado	CAP ñ-linearizado linearizado	CAG ñ-linearizado linearizado
Difusão intra-partícula			
$q_{\text{máx}} (\text{mg.g}^{-1})$	618,81	143,75	74,12
$K_d (\text{mg.g}^{-1}.\text{t}^{1/2})$	0,74	21,21	5,06
$C_d (\text{mg.g}^{-1})$	614,34	14,45	45,54
R^2	0,9356	0,9636	0,3304
ER_m	0,0005	0,0564	0,1154
χ^2	0,0028	7,0839	2,8872

Fonte: Autor.

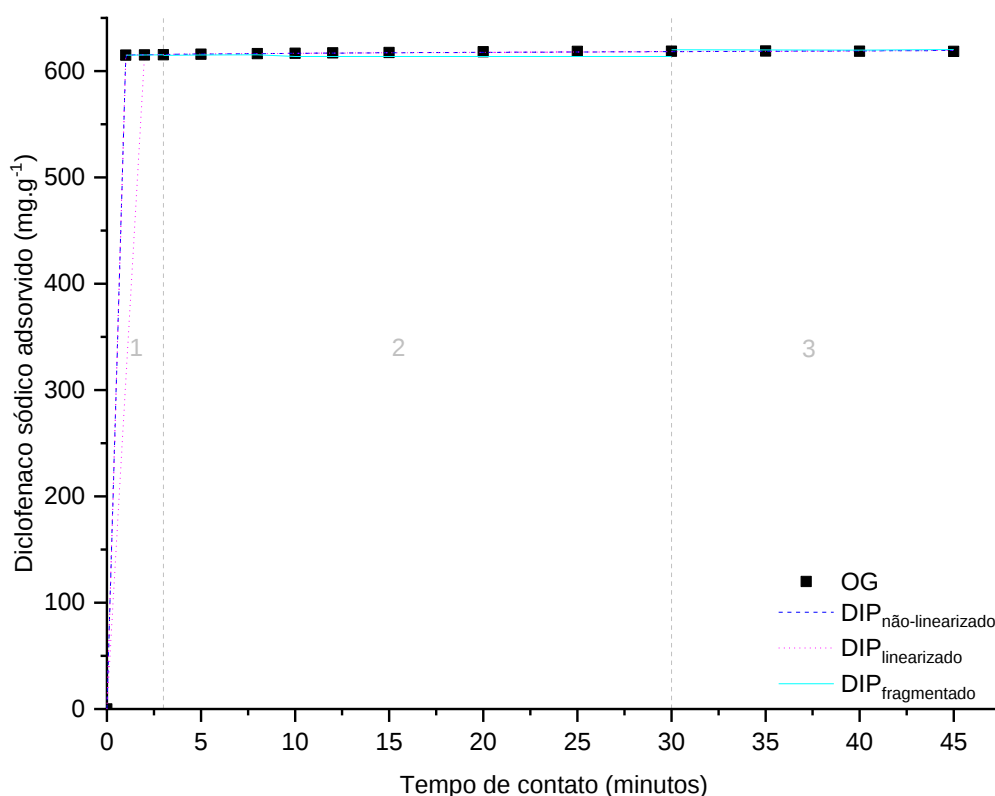
O CAP apresentou coeficiente $K_d > C_d$, por conseguinte, a adsorção de DS foi mais incidente nos poros do que na superfície. Os dados da Tabela 19 indicam que $129,30 \text{ mg.g}^{-1}$ de DS, de um total de $143,75 \text{ mg.g}^{-1}$, ficaram adsorvidos nos poros, o que correspondeu a aproximadamente 89,95%.

A interseção de C_d para o CAG foi de $45,54 \text{ mg.g}^{-1}$, correspondente a 62,76% de DS adsorvido superficialmente. Apesar do CAG ser considerado um material macroporoso, o DS teve maior afinidade pela superfície devido, provavelmente, a alta concentração do fármaco na solução, fato este que diminuiu a internalização para os poros, provocando a dessorção com o tempo.

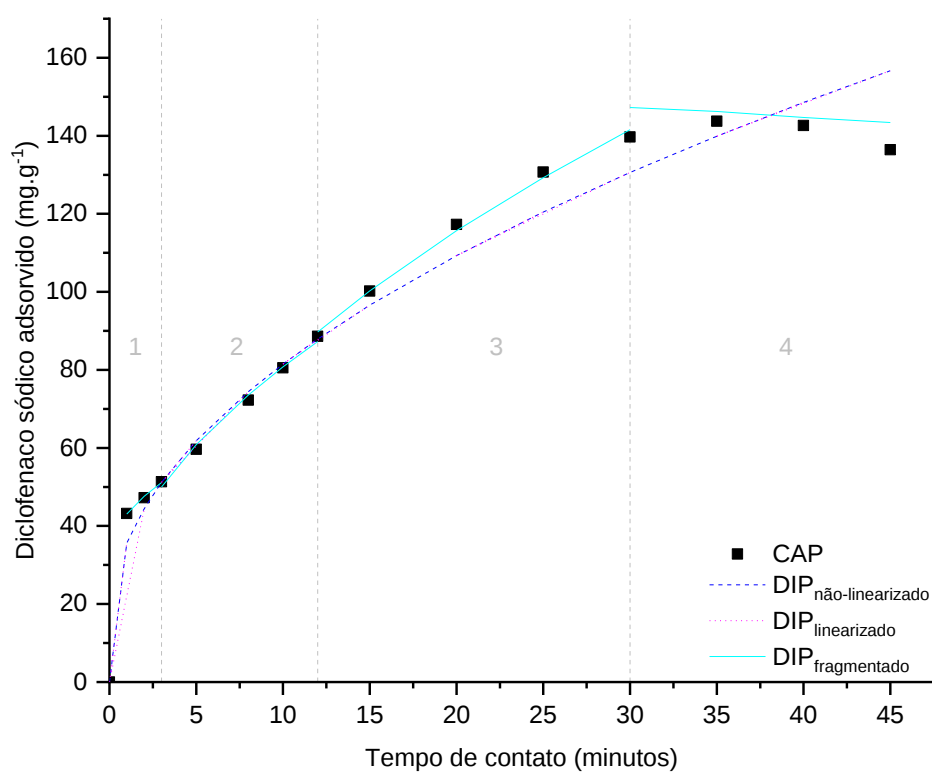
Na Figura 19 – “a”, “b” e “c”, apresenta-se difusão da adsorção do OG, CAP e CAG fragmentada.

Figura 19 – Modelo de difusão intra-partícula fragmentado para OG, CAP e CAG.

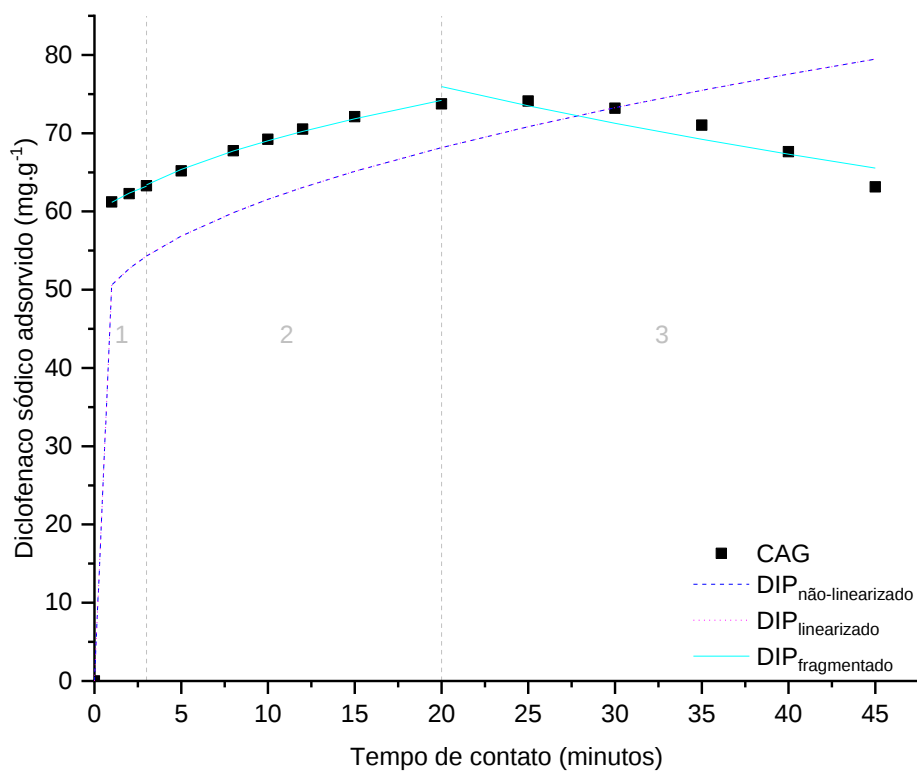
(a)



(b)



(c)



A Figura 19 – “a”, “b” e “c”, mostra que para todos os adsorventes, a etapa inicial está relacionada a difusão intra-filme através da camada limite, localizada entre o seio da solução e a entrada do poro. Esta camada é estimada pelo valor do coeficiente C_d , como visto anteriormente. Os coeficientes de difusão K_d apresentaram variação para todos os materiais.

O OG apresentou variações divididas em três etapas Figura 17 – “a”, com coeficientes K_d , respectivamente de 0,6108, 0,9371 e -0,2617. A primeira etapa corresponde a adsorção inicial instantânea e posterior ação da DIP, no segundo momento ocorre aumento da taxa K_d e transferência de adsorbato sobreposto na camada limite para internalização entre as folhas de OG, na terceira etapa ocorre dessorção atribuída a DS sobreposto na camada limite ou quebra de ligações covalentes com grupos carboxílicos na borda do plano basal ocasionada pela desagregação do material devido a agitação do líquido (JAURIS et al., 2016).

O CAP foi dividido em quatro etapas Figura 17 – “b”, letra b, com respectivos coeficientes K_d de 11,05, 21,51, 25,76 e -2,50. Na primeira etapa ocorre a formação da camada limite com C_d de 31,99 mg.g⁻¹, no segundo e terceiro momento a taxa K_d aumenta por interferência da camada limite devido a deposição contínua de adsorbato no filme que aumenta a taxa de transferência filme-poro, e na quarta etapa ocorre dessorção ocasionada pelo desprendimento de diclofenaco da camada limite devido ao decaimento da taxa, pois, interrompe-se o fluxo filme-poro e ocorre interferência no seio da solução e na superfície do carvão através de contato físico do tipo adsorvente-adsorvente/adsorbato-adsorbato/adsorvente-solvente.

A cinética do CAG foi dividida em três etapas, Figura 17 – “c”, e obteve os seguintes coeficientes K_d de 2,82, 3,95 e -4,66. No primeiro momento há a formação da camada limite, em seguida ocorre o aumento da taxa de transferência da camada limite para o interior do poro devido a relação forçada entra a alta concentração da solução e baixa disponibilidade de área superficial, e no terceiro momento ocorre a perturbação no processo de transferência de massa devido o preenchimento dos poros, o que favorece a dessorção por interações adsorbato-adsorbato, choque entre as partículas e/ou regime turbulento do líquido.

Deste modo, percebe-se que a adsorção é governada por uma combinação de mecanismos de adsorção via difusão intra-poro e intra-filme que são influenciados pelos fatores presentes na solução. A adsorção do DS pelo OG é governada pela adsorção intra-filme, enquanto que o CAP e o CAG apresentam maior influência da adsorção intra-poro, sendo que a adsorção no CAP a adsorção intra-poro é predominante, e no CAG há maior deposição de DS no filme, mas logo ocorre o decaimento, necessitando a extensão do tempo de contato para que seja melhor analisado.

4.3.2. Isotermas de adsorção para DS em OG, CAP e CAG

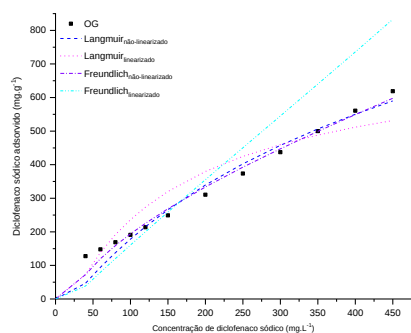
As relações de equilíbrio entre o DS e o OG, CAP e CAG estão representadas através das isotermas propostos por Langmuir e Freundlich (Figura 20). Os parâmetros de ajuste encontram-se na Tabela 20.

De uma forma geral, as isotermas experimentais obtidas para o OG e o CAG indicam elevada afinidade entre adsorbato-adsorvente, e a forma linear-côncava das isotermas evidência que há uma partição constante entre o soluto e a solução. Para as condições testadas, as referidas isotermas não indicam a capacidade máxima de adsorção (THOMMES et al., 2015; GILES et al., 1960).

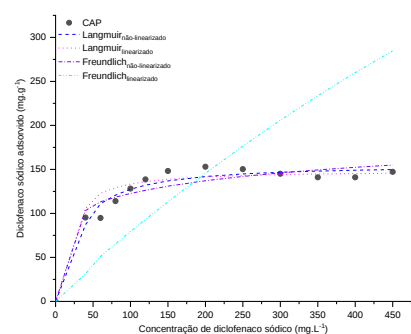
Em relação ao CAP, observou-se máxima adsorção na concentração de 200 mg.L⁻¹ de DS. No entanto, acima deste valor, a adsorção não foi eficiente, conforme se ratifica através da curva do Tipo S (Figura 20 – “b”). O formato característico de sobreposição de camadas (Tipo S) indica que a adsorção não é favorável (THOMMES, 2015).

Figura 20 – Isotermas de adsorção.

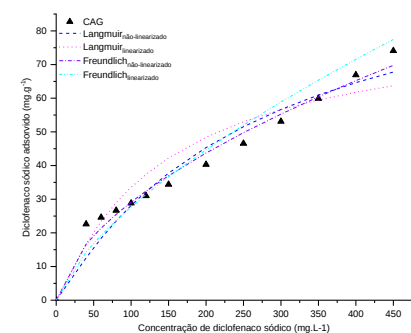
(a)



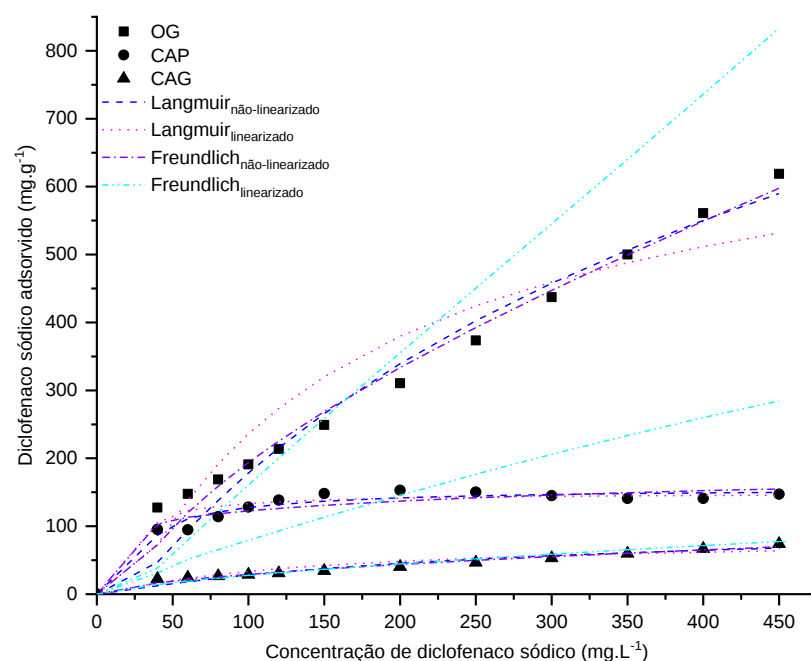
(b)



(c)



(abc)



Fonte: Autor

Os dados do OG adequaram-se de forma satisfatória a ambos os modelos e têm parâmetros R_L e $1/n < 1$, o que indica boa afinidade adsorbato-adsorvente, a relação de equilíbrio é melhor descrita através da equação de Freundlich (1906) não linearizada (R^2 0,9857), a qual baseia-se na heterogeneidade da superfície e não prevê uma quantidade finita de sítios ativos, e deste modo, a equação concorda com a análise do formato da isoterma, em que não exibe uma capacidade máxima absoluta de adsorção devido a “linearidade” dos dados.

A isoterma obtida para o CAP apresenta maior afinidade pela equação de Langmuir linearizada com R^2 de 0,9958, além de ser considerada uma adsorção favorável com fator $R_L < 1$. O modelo proposto por Langmuir toma como base a

existência de uma superfície homogênea com capacidade adsortiva finita, teoria que concorda com os dados, visto que é demonstrado a existência de um limite de adsorção através da isoterma (LANGMUIR, 1918).

O CAG demonstrou ter maior afinidade pelo modelo de Freundlich não-linearizado e exibe valor R^2 de 0,9794, o modelo é comumente adequado a materiais mesoporosos, como os carvões granulado que possuem estrutura heterogênea (THOMMES et al., 2015)

Tabela 20 – Parâmetros das isotermas de diclofenaco sódico adsorvido em OG, CAP e CAG.

Modelos de equilíbrio	OG		CAP		CAG	
	ñ-linearizado	linearizado	ñ-linearizado	linearizado	ñ-linearizado	linearizado
Langmuir						
$Q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	1282,58	751,88	155,67	148,59	111,04	84,82
K_L (L.mg ⁻¹)	0,0026	0,0074	0,0607	0,1171	0,0036	0,0069
R_L	0,4599	0,2309	0,0353	0,0186	0,3817	0,2427
R^2	0,9668	0,7601	0,9607	0,9958	0,9460	0,8324
ER_m (%)	0,1344	0,1742	0,0577	0,0717	0,1179	0,1351
χ^2	0,8232	0,3849	0,3014	0,5293	11,785	13,513
Freundlich						
n	1,48	1,01	7,42	1,36	1,75	1,30
K_F (L.g ⁻¹)	11,8865	2,7126	68,6521	3,3136	2,1716	1,3017
R^2	0,9857	0,8993	0,9227	0,7736	0,9794	0,9718
ER_m (%)	0,0857	0,0989	0,0773	0,0762	0,0712	0,1127
χ^2	0,3956	0,3849	0,9763	0,5981	7,1234	11,271

Fonte: Autor

5. CONCLUSÃO

O presente estudo demonstrou que óxido de grafeno (OG), o carvão ativado pulverizado (CAP) e o carvão ativado granulado (CAG) possuem afinidade pela adsorção de diclofenaco sódico (DS) dissolvido em solução aquosa. Embora estes materiais possuam afinidade, eles apresentaram diferentes capacidades de adsorção e eficiências de remoção quando foram expostas as mesmas condições experimentais no processo de adsorção em batelada. As diferentes respostas adsorptivas dos materiais são atribuídas a composição física e química de suas respectivas estruturas, que propiciaram diferentes interações e limitações.

Sendo assim, conclui-se que dentre os adsorventes, o OG tem alto potencial na adsorção de DS em solução aquosa, bem como exibe características interessantes quando se pensa na sua implementação em possíveis células avançadas de tratamento de água, pois necessita de baixo tempo de contato e se adapta a diferentes pH sem que ocorra perda de rendimento, além de seu mecanismo químico de adsorção propiciar maior segurança sanitária no processo de tratamento, sem que haja dessorção do adsorbato. O CAP apresenta boa remoção e também tem potencial considerável na remoção de DS, no entanto necessita de maior dosagem de massa para atingir melhores taxas de remoção, estas, dependentes de tempo de contato e pH, sendo assim o CAP apresenta-se um bom adsorvente para ser aplicado em processos de tratamento que não possuam o tempo de contato como fator limitante. O CAG não apresentou boa remoção, e neste caso também necessita de maiores dosagens de massa em relação ao OG e CAP para melhorar sua eficiência, no entanto é um material de fácil acesso e aplicação.

Este estudo comparativo entre o OG, CAP e CAG pode ser tomado como base para outros trabalhos, visto que novas tecnologias geram demandas nas mais diversas áreas de pesquisa e assim podem futuramente subsidiar o investimento para que ocorra a implementação ou aplicação de novos materiais mais eficientes no processo de adsorção de fármacos/micropoluentes.

Portanto, como sugestão para trabalhos futuros tem-se os seguintes itens:

- Investigar a adsorção utilizando-se dois ou mais micropoluentes;
- Estudar adsorção de micropoluentes em sistema contínuo;
- Aplicar os adsorventes no tratamento de água semissintética proveniente de mananciais de abastecimento público para investigar a influência de parâmetros físico-químicos de qualidade da água no processo de adsorção;
- Implementar os adsorventes em uma unidade piloto de tratamento de água para subsidiar parâmetros operacionais e investigar suas reais eficiências no tratamento de água.

REFERÊNCIAS

- ABARRATEGI et al. Multiwall carbon nanotube scaffolds for tissue engineering purposes. **Biomaterials**, Holland, v. 29, p. 94–102, 2008.
- AFKHAMI, A., SABER-TEHRANI, M., BAGHERI, H. Modified maghemite nanoparticles removing some cationic dyes from aqueous solution. **Desalination**, v. 263, p. 240–248, 2017.
- AL-KHATEEB, L. A., ALMOTIRY, S., SALAM, M. A. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. **Chemical Engineering Journal**, Holland, v. 248, p. 191–199, 2014.
- ÁLVAREZ, S. et al. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 229–238, 2015.
- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington: APHA, AWWA and WEF, 1999.
- ANVISA. **Medicamentos**. Brasil, 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoainformacao/perguntasfrequentes/medicamentos>>. Acesso em: 28 de março de 2020.
- AQUINO, S. F., BRANDT, E. M. F., CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, 2013.
- BARTLAM et al. Nanoscale infrared identification and mapping of chemical functional groups on graphene. **Carbon**, v. 139, p. 317–324, 2018.
- BEEK et al. Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. **Environ Toxicol Chem**, v. 35, p. 823–835. 2015.
- BIRCH et al. Emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, a food additive and pesticides) in waters of Sydney estuary, Australia. **Marine Pollution Bulletin**, Holland, v. 97, n. 1–2, p. 56–66, 2015.
- BLAIR et al. Evaluating the degradation, sorption, and negative mass balances of pharmaceuticals and personal care products during wastewater treatment. **Chemosphere**, Holland, v. 134, p. 395–401, 2015.
- BLASKIEVICZL et al. **Funcionalização de óxido de grafeno com derivado de imidazol: projeção de nanocatalisadores**. 37° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Natal, 2014.
- BOLOTIN et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **Solid State Communications**, v. 146, p. 351–355, 2008.

BOXALL et al. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions? **Environment Health Perspect**, United States, v. 120, n. 9, p. 1221–1229, 2012.

CAO et al. Transformation of acetaminophen during water chlorination treatment: kinetics and transformation products identification. **Environ. Sci. Pollut. Res.** p. 12303–12311, 2016.

CHOWDHURY, S., BALASUBRAMANIAN, R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. **Advances in Colloid and Interface Science**, Holland, v. 204, p. 35–56, 2014.

CRANE, M., WATTS, C., BOUCARD, T. Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals. **Sci Total Environ**, v. 1, p. 23–41, 2006.

DAI et al. Occurrence and source apportionment of pharmaceuticals and personal care products in the Beiyun River of Beijing, China. **Chemosphere**, Holland, v. 119, p. 1033–1039, 2015.

DERRINGER, G. C. A Balancing Act: Optimizing a Product's Properties. **Quality Progress**, v. 8, p. 51–58, 1994.

DERRINGER, G., SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, p. 214–219, 1980.

DRUGBANK. **Diclofenac**. OMx Personal Health Analytics, 2020. Disponível em: <<https://go.drugbank.com/drugs/DB00586>>. Acesso em: 09 de janeiro de 2020.

DUARTE, M. A. C. 2011. **Tratamento de água para consumo humano de reservatório eutrofizado através de pré e interoxidação, adsorção em carvão ativado e dupla filtração**. 301 f. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.

EPC. **DIRECTIVE 2013/39/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy**. European Union: EPC, 2013. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013L0039&from=EN>>. Acesso em: 23 de novembro de 2018.

EVGENIDOU, E. N., KONSTANTINOU, 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**, Holland, v. 505, p. 905–926, 2015.

FEKADU et al. Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge. **Science of The Total Environment**, v. 654, p. 324–337, 2019.

FRANCO, A. E. 2018. **ADSORÇÃO DE FÁRMACOS EM CARVÃO ATIVADO: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura**. Tese (Doutorado). UFRS.

FREUNDLICH, H. M. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry A**, United States, v. 57, p. 385–470, 1906.

GILES et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, 1960.

GOGOI et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: a review. **Groundw. Sustain.** v. 6, p. 169-180, 2018.

GONZÁLES-ALONSO et al. Occurrence of pharmaceutical, recreational and psychotropic drug residues in surface water on the northern Antarctic Peninsula region. **Environmental Pollution**, Holland, v. 229, p. 241–254, 2017.

GRABICOVA et al. Bioaccumulation of psychoactive pharmaceuticals in fish in an effluent dominated stream. **Water Res.** v. 124, p. 654-662, 2017.

HENAN DONGTAI. Certificado de análise (CAS 15307-79-6). China, 2019.

HIEW et al. Adsorptive removal of diclofenac by graphene oxide: Optimization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 98, p. 150–163, 2019.

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

HO, Y. S., MCKAY, G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. **Chemical Engineering Journal**, Holland, v. 70, p. 115–124. 1998.

HUMMERS, W. S., OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of The American Chemical Society**, United States, v. 80, n. 6, p. 1339–1339. 1958.

IKHTIARBAKTI, A., GARESO, P. Characterization of Active Carbon Prepared from Coconuts Shells using FTIR, XRD and SEM Techniques. **Jurnal Ilmiah Pendidikan Fisika Al-Biruni**, v. 7, 2018.

IMS. **Global Medicines Use in 2020**. IQVA, USA, 2015. Disponível em: <<https://www.iqvia.com/-/media/iqvia/pdfs/institute-reports/global-medicines-use-in-2020>>. Acesso em: 12 de março de 2020.

JAURIS et al. Adsorption of sodium diclofenac on graphene: a combined experimental and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, 2016.

JELIĆ, A. **Occurrence and Elimination of Pharmaceuticals During Conventional Wastewater Treatment**. In: Guasch H., Ginebreda A., Geiszinger A. (eds) *Emerging and Priority Pollutants in Rivers. The Handbook of Environmental Chemistry*. Berlin: Heidelberg Springer, 2012.

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

KATSNELSON et al. The structure of suspended graphene sheets. **Nature**. v. 446, p. 60–63, 2007.

KIM et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. **Water Research**, Holland, v. 41, p. 1013–1021, 2007.

KOLPIN et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environment Science & Technology**, United States, v. 36, n. 6, 1202–1211, 2002.

KOSMA, C. I., LAMBROPOULOU, D. A., ALBANIS, T. A., 2010. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. **Journal of Hazardous Materials**, Holland, v. 179, n. 1–3, p. 804–817, 2010.

KRAJIŠNIK et al. Investigation of adsorption and release of diclofenac sodium by modified zeolites composites. **Microporous and Mesoporous Materials**, Holland, v. 167, p. 94–101, 2013.

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

KYZAS et al. Magnetic Graphene Oxide: Effect of Preparation Route on Reactive Black 5 Adsorption. **Materials**, v. 6, p. 1360–1376, 2013.

LABSYNTH. Boletim técnico (CARVAO ATIVO PÓ P.A.). Labsynth LTDA., Diadema, São Paulo, 2019.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of The American Chemical Society**, United States, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LEGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, Swedish, v. 24, p. 1–39, 1898.

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

LIU, J. L., WONG, M. H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): a review on environmental contamination in China. **Environment International**, Holland, v. 59, p. 208–224, 2013.

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

MCCALLUM et al. Chronic interfacing with the autonomic nervous system using carbon nanotube (CNT) yarn electrodes. **Science Report**, v. 7, 2017.

MCGETTINGAN, P., HENRY, D. Use of non-steroidal anti-inflammatory drugs that elevate cardiovascular risk: an examination of sales and essential medicines lists in low-, middle-, and high-income countries. **PLoS Med**, v.2, 2013.

NASCIMENTO et al. **Caracterização de fibras de soja funcionalizadas com óxido de grafeno via LBL**. UFRN, 2019. No Prelo.

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

NEW DELHI. **Diclofenac for veterinary use: regarding**. Services D.G.o.H. 2006.

OAKS et al. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. **Nature**, v. 427, p. 630–633, 2004.

OGADA et al. Another Continental Vulture Crisis: Africa's Vultures Collapsing toward Extinction. **Conservation Letters**, v. 9, p. 89-97, 2016.

PLUMLEE et al. Costs of Advanced Treatment in Water Reclamation. **Ozone: Science and Engineering**, v. 5, p. 485-495, 2014.

PUCKOWSKI et al. Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment: A review. **J Pharm Biomed Anal**, v. 5, 2016.

RAJAPAKSHA et al. Invasive plant-derived biochar inhibits sulfamethazine uptake by lettuce in soil. **Chemosphere**, Holland, v. 111, p. 500–504, 2014.

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

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

RICHARDSON, M. L., BOWRON, J. M. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, Holland, v. 37, p. 1–12, 1985.

RIVERA-UTRILLA et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 7, 2013.

RODRIGO, M. A., SCALDIONE, O., MARTINEZ-HUITLE, C. A. **Electrochemical Water and Wastewater Treatment**. Holland: Butterworth-Heinemann, 2018.

ROSTAMIAN, R., BEHNEJAD, H. A comprehensive adsorption study and modeling of antibiotics as a pharmaceutical waste by graphene oxide nanosheets. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p.117-123, 2018.

SADAF, S., BHATTI, H. N. Evaluation of peanut husk as a novel, low cost biosorbent for the removal of Indosol Orange RSN dye from aqueous solutions: batch and fixed bed studies. **Clean Techn Environ Policy**, v. 16, p. 527–544, 2014.

SAMAH et al. Molecularly imprinted polymer for the removal of diclofenac from water: Synthesis and characterization. **Science of The Total Environment**, v. 631–632, p. 1534-1543, 2018.

SANTOS et al. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 45-95, 2010.

SAUCIER 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**, Holand, v. 289, p. 18–27, 2015.

SCHROER, L. Acetylsalicylic Acid. **Weinheim**. Wiley-Blackwell, 2009.

SHEIKHMOHAMMADI et al. Application of graphene oxide modified with 8-hydroxyquinoline for the adsorption of Cr (VI) from wastewater: Optimization, kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. **Journal of Molecular Liquids**, 2017.

SINGH, R. K., KUMAR, R., SINGH, D. P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. **RSC Advances**, v. 6, p. 64993–65011, 2016.

SOPHIA et al. Application of graphene based materials for adsorption of pharmaceutical traces from water and wastewater - a review. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 27573–27586, 2016.

SOTELO, J. L. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. 2014. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 443–453, 2014.

STASINAKIS et al. 2013. Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. **Science Total Environment**, v. 463, p. 1067–1075, 2013.

SURIYANON, N., PUNYAPALAKUL, P., NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials. **Chemical Engineering Journal**, Holland, v. 214, p. 208-218, 2013.

TAYLOR, D., SENAC, T. Human pharmaceutical products in the environment – The “problem” in perspective. **Chemosphere**, Holland, v. 115, p. 95–99, 2014.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, Holland, v. 32, n. 11, p. 3245–3260, 1998.

THOMMES et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. **IUPAC Technical Report**. 2016.

TIJANI, J. O., FATOBA, O. O., PETRIK, L.F. A Review of Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds: Sources, Effects, Removal, and Detections. **Water Air Soil Pollut**, v. 224, 2013.

TORGUT et al. Application of response surface methodology for optimization of Remazol Brilliant Blue R removal onto a novel polymeric adsorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 80, p. 406-414, 2017.

USEPA. **Occurrence of Contaminants of Emerging Concern in Wastewater from Nine Publicly Owned Treatment Works**. United States: EPA, 2009.

VENKATESHWARLU et al. Experimental and Theoretical Studies on Biosorption of Lead by Erythrina Variegata Orientalis Leaf Powder. **The IUP Journal of Chemical Engineering**, v. 3, p. 40-65, 2012.

VILLAR-RODIL et al. Preparation of graphene dispersions and graphene-polymer composites in organic media. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 3591–3593, 2009.

WEBER, W. K., MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions. **Journal of The Sanitary Engineering Division**, American Society of Civil Engineers, v. 89, p. 31–60, 1963.

WESTERHOFF, P. et al. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. **Environment Science Technology**, Holland, v. 39, n. 17, p. 6649–6663, 2005.

WHO. **Pharmaceuticals in Drinkin-Water**. USA, 2011. Disponível em: <https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/pharmaceuticals_20110601.pdf> Acesso em: 22 de outubro de 2019.

WOJTONISZAK et al. Controlled Oxidation of Graphite to Graphene Oxide with Novel Oxidants in a Bulk Scale. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, p. 1248–1255, 2012.

YOON, Y. et al. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. **Journal of Membrane Science**, Holland, v. 270, n. 1, p. 88–100, feb. 2006.

YOSHIZAWA et al. XRD evaluation of CO₂ activation process of coal- and coconut shell-based carbons. **Fuel**, v. 12, p. 1461–1466, 2000.