

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

Luiz Fernando Schmidt

Avaliação da remoção da concentração de Diclofenaco de sódio em solução aquosa através do processo de adsorção utilizando carvão ativado proveniente de folhas de abacateiro (*Persea americana Mill.*)

Florianópolis

2022

Luiz Fernando Schmidt

Avaliação da remoção da concentração de Diclofenaco de sódio em solução aquosa através do processo de adsorção utilizando carvão ativado proveniente de folhas de abacateiro (*Persea americana Mill.*)

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) do Centro Tecnológico (CTC) da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.
Orientador: Prof^ª. Fabíola Tomassoni, Dr^ª.

Florianópolis

2022

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

Schmidt, Luiz Fernando

Avaliação da remoção da concentração de Diclofenaco de sódio em solução aquosa através do processo de adsorção utilizando carvão ativado proveniente de folhas de abacateiro (Persea americana Mill.) / Luiz Fernando Schmidt ; orientador, Fabíola Tomassoni, 2022.

62 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2. Adsorção. 3. DCCR. 4. Diclofenaco de sódio. I. Tomassoni, Fabíola . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. III. Título.

Luiz Fernando Schmidt

Avaliação da remoção da concentração de Diclofenaco de sódio em solução aquosa através do processo de adsorção utilizando carvão ativado proveniente de folhas de abacateiro (*Persea americana Mill.*)

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de “Engenheiro Sanitarista e Ambiental” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Florianópolis, 07 de dezembro de 2022.

Prof^a. Maria Elisa Magri, Dr^a.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof^a. Fabíola Tomassoni, Dr^a.
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Elisângela Edila Schneider, Dr^a.
Avaliadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Cristiane Lisboa Giroletti, Dr^a.
Avaliadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais, Fernando e Luciane.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Fernando e Luciane, por me oferecerem todo o apoio e educação ao longo da minha vida e sempre incentivarem os meus estudos.

Agradeço também aos meus irmãos João Felipe e Maria Fernanda, que sempre estão comigo compartilhando momentos e torcendo pelas conquistas.

Á minha namorada Leticia, pela parceria, carinho e amor que possuímos, essa caminhada com você foi muito mais leve e divertida. Agradeço também pela cobrança e empenho nos estudos, você é muito importante para mim.

Á minha orientadora, professora Fabíola Tomassoni, pela paciência e tempo dedicado para sanar as minhas dúvidas ao longo deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos meus amigos, em especial os da turma 15.1, que proporcionaram momentos inesquecíveis nessa caminhada.

RESUMO

O aumento do consumo de medicamentos pela sociedade urbana tem provocado contaminação de corpos hídricos por fármacos, que são contaminantes emergentes com alta capacidade de persistir no meio ambiente e causar efeitos tóxicos aos ecossistemas aquáticos. Entre esses compostos, destaca-se o diclofenaco de sódio (DCF), que se enquadra na classe dos anti-inflamatórios não esteroides, utilizado para tratar dores e inflamações, esse medicamento possui baixo custo e é utilizado em larga escala pela população humana. Atualmente, os fármacos são classificados como contaminantes emergentes e seu impacto ao meio ambiente ainda é pouco conhecido. Grande parte dos medicamentos utilizados pelos seres humanos não é metabolizada pelo organismo, gerando efluentes sanitários com concentrações relevantes desse composto. Nesse contexto, os tratamentos convencionais tanto de esgoto sanitário quanto de água de abastecimento não removem essas substâncias. Por esse motivo, diversos estudos buscam métodos de tratamento para remoção de fármacos de águas contaminadas e uma das tecnologias que se destaca para a remoção desses contaminantes emergentes é a adsorção com carvão ativado. Com isso, a utilização de materiais renováveis e naturais para o processo de adsorção torna-se um interessante meio sustentável de tratamento para esses poluentes. Neste estudo, avaliou-se a remoção da concentração de diclofenaco de sódio (DCF) em solução aquosa pelo processo de adsorção, utilizando carvão ativado produzido a partir de folhas de *Persea americana Mill.* A metodologia do estudo foi realizada através do planejamento fatorial experimental, que definiu as melhores condições operacionais a fim de avaliar os efeitos das variáveis pH da solução, concentração inicial de DCF e dose do adsorvente na remoção da concentração de DCF de solução aquosa. Os resultados demonstraram que essa tecnologia possui um grande potencial de estudo e aprimoramento para ser utilizada na remoção de fármacos, com valor de pH da solução igual a 6, 50 mg.L⁻¹ de concentração inicial de DCF e 0,20 g.100mL⁻¹ de dose do adsorvente, com remoções acima de 90% da concentração do fármaco. O estudo da cinética de adsorção foi realizado com as condições ótimas obtidas pelo planejamento experimental, com isso, foi possível analisar o processo de adsorção ao longo do tempo. O modelo cinético que melhor se adequou aos dados experimentais foi o modelo de Pseudo-segunda Ordem, que apresentou coeficiente de correlação igual a 0,97, indicando que o processo ocorre por quimissorção. Em termos cinéticos, atingiu-se o equilíbrio de adsorção com 300 minutos de ensaio com remoção da concentração de DCF superior a 90%.

Palavras-chave: Adsorção; DCCR; Diclofenaco de Sódio; *Persea americana Mill.*

ABSTRACT

The increase in drug consumption by society has caused contamination of water bodies by drugs, emerging contaminants with a high capacity to persist in the environment and cause toxic effects on aquatic ecosystems. Among these compounds, diclofenac sodium (DCF) stands out, which is classified as a non-steroidal anti-inflammatory drug, used to treat pain and inflammation. This compound has a low cost and is used on a large scale by the human population. Drugs are classified as emerging contaminants, and their environmental impact is little known. Most of the drugs used by humans are not metabolized by the body, generating sewage with relevant concentrations of these compounds. In this context, conventional sewage and drinking water treatments do not remove these substances. For this reason, several studies seek treatment methods for removing drugs from contaminated water, and one of the technologies that stand out for removing these emerging contaminants is adsorption with activated carbon. Using renewable and natural materials for the adsorption process becomes an attractive, sustainable means of treatment for these pollutants. In this study, we evaluated the removal of the sodium diclofenac concentration (DCF) in aqueous solution by the adsorption process, using activated carbon produced from *Persea americana* Mill leaves. The study methodology was carried out through a factorial design of experiments, which defined the best operational conditions in order to evaluate the effects of the variables (pH of the solution, initial concentration of DCF, and dose of the adsorbent) in the removal of the concentration of DCF from the aqueous solution. The results showed that this technology has great potential for study and improvement to be used in the removal of drugs, with a pH value of the solution equal to 6, 50 mg.L⁻¹ of initial concentration of DCF and 0.20 g.100mL⁻¹ dose of the adsorbent, with removals above 90% of the drug concentration. The study of the adsorption kinetics was carried out with the optimal conditions obtained by the experimental design. With this, it was possible to analyze the adsorption process over time. The kinetic model that best fitted the experimental data was the Pseudo-Second Order model, which presented a correlation coefficient equal to 0.97, indicating that the process occurs by chemisorption. In kinetic terms, the adsorption equilibrium was reached after 300 minutes of testing with the removal of DCF concentration greater than 90%.

Keywords: Adsorption; CCRD; Diclofenac Sodium; *Persea americana* Mill.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do diclofenaco sódico.....	22
Figura 2 - Termos básicos do processo de adsorção	26
Figura 3 - Porosidade do carvão ativado	27
Figura 4 - Processos da cinética de adsorção	28
Figura 5 - Folhas de abacateiro (<i>Persea americana Mill.</i>).....	33
Figura 6 - a) folhas secas após serem trituradas; b) carvão ativado proveniente das folhas secas trituradas	35
Figura 7 - Obtenção das doses do adsorvente.....	36
Figura 8 - Ensaio de adsorção do planejamento experimental fatorial	38
Figura 9 - Curva de calibração do DCF.....	40
Figura 10 - Gráfico de Pareto para remoção da concentração de DCF em solução aquosa através da adsorção com carvão ativado proveniente de folhas de <i>Persea americana Mill.</i> L – Termos Lineares; Q – Termos Quadráticos; 1Lby2L - Interação entre as variáveis analisadas.	43
Figura 11 - Distribuição dos resíduos para remoção da concentração de DCF.....	44
Figura 12 - Superfície de resposta para a remoção da concentração de DCF de solução aquosa, com relação de dose de adsorvente e pH da solução.....	45
Figura 13 - Perfil de contorno para a remoção da concentração de DCF de solução aquosa, com relação de dose de adsorvente e pH da solução.....	45
Figura 14 - Superfície de resposta para a remoção da concentração de DCF de solução aquosa, com relação de concentração de DCF e pH da solução.....	46
Figura 15 - Perfil de contorno para a remoção da concentração de DCF de solução aquosa, com relação de concentração de DCF e pH da solução.....	47
Figura 16 - Remoção da concentração do DCF.....	49
Figura 17 - Modelo cinético pseudo-primeira ordem.....	50
Figura 18 – Modelo cinético pseudo-segunda ordem.....	50
Figura 19 – Modelo cinético equação de Elovich	51
Figura 20 – Modelo cinético de difusão intrapartícula.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentrações médias de fármacos detectados no meio ambiente	21
Tabela 2 - Estudos que relataram ocorrências de diclofenaco em ambientes aquáticos	23
Tabela 3 - Modelos cinéticos e suas equações	29
Tabela 4 - Quadro de ensaios do planejamento experimental	37
Tabela 5 - Valores das variáveis.....	38
Tabela 6 - Quadro de resultados do planejamento experimental.....	41
Tabela 7 - Teste ANOVA com os efeitos estimados para as variáveis experimentais avaliadas	43
Tabela 8 - Quadro de ensaios da cinética de adsorção	48
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos característicos e coeficientes de correlação.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AINEs - Anti-Inflamatórios Não Esteroides
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
DCCR - Delineamento Composto Central Rotacional
DCF - Diclofenaco de Sódio
DE - Desreguladores Endócrinos
DNA – Ácido Desoxirribonucleico
ETA - Estação de Tratamento de Água
ETE - Estação de Tratamento de Efluentes
IPSC - Programa Internacional de Segurança Química
IQA - Índice de Qualidade das Águas
LARA - Laboratório de Reuso das Águas
LIMA - Laboratório Integrado de Meio Ambiente
OMS - Organização Mundial da Saúde
UE - União Europeia
UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina
USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos EUA

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo Geral.....	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	DESREGULADORES ENDÓCRINOS (DE).....	18
2.1.1	Fármacos	19
2.1.2	Diclofenaco de sódio (DCF)	21
2.2	EFEITO DO DCF NO MEIO AMBIENTE	23
2.3	LEGISLAÇÃO	25
2.4	ADSORÇÃO	26
2.4.1	Modelos de cinética de adsorção	28
2.5	ADSORVENTES ALTERNATIVOS	30
2.5.1	Aplicação da técnica de adsorção no tratamento de DCF com adsorventes alternativos.....	31
2.6	<i>PERSEA AMERICANA MILL</i>	32
3	Metodologia	34
3.1	preparação DA SOLUÇÃO AQUOSA COM DCF (solução mãe).....	34
3.2	preparação do sólido adsorvente.....	34
3.2.1	Preparação das doses de adsorvente	35
3.3	PLANEJAMENTO FATORIAL EXPERIMENTAL - DCCR	36
3.4	cinética de adsorção	39
3.4.1	Leitura das concentrações de DCF	40
4	RESULTADOS	41
4.1	PLANEJAMENTO FATORIAL EXPERIMENTAL	41
4.2	ANÁLISE ESTATÍSTICA	42
4.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	48

5	CONCLUSÃO.....	54
	REFERÊNCIAS.....	55

1 INTRODUÇÃO

Contaminantes emergentes são compostos químicos encontrados no meio ambiente que podem apresentar riscos aos ecossistemas e seres humanos, e que ainda não possuem regulamentação. São substâncias que no futuro necessitarão de legislações específicas devido a possíveis efeitos negativos à saúde humana e seu potencial de bioacumulação no meio ambiente, que, em corpos hídricos, ocorrem em concentrações extremamente baixas, o que dificulta a detecção e avaliação de risco dessas substâncias (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Dentre esses contaminantes estão os fármacos e os desreguladores endócrinos (DE), os quais são substâncias químicas naturais ou produzidas pelo homem, que podem interferir no sistema endócrino, como: antibióticos, anti-inflamatórios, anticoncepcionais, entre outros (LIMA et al., 2017). Mesmo em concentrações muito baixas, o contato com essas substâncias pode causar alterações no funcionamento natural do sistema endócrino e estão associadas a surgimento de doenças como câncer de testículo, de mama e de próstata, além de alterações neurológicas e problemas no sistema reprodutivo (SILVA, 2016).

O uso extensivo pela população desses compostos químicos e o aumento da probabilidade de seu despejo inadequado em corpos hídricos, faz com que essas substâncias componham as águas residuárias e entrem em contato com o meio ambiente, visto que grande parte do tratamento de efluentes empregados nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) é do tipo convencional, não sendo eficientes na remoção destes contaminantes (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013). Com isso, esses contaminantes são transportados pelas águas residuárias mesmo após passar pelo tratamento convencional, e podem ter como a destinação final corpos hídricos que servem como mananciais para posterior abastecimento público, o que causa preocupação, já que, as estações de tratamento de água (ETA) convencionais também não são eficientes para a remoção da concentração de fármacos e DE (CHEN et al., 2007).

Entre os DE mais consumidos no Brasil e no mundo está o diclofenaco sódico (DCF) que é um fármaco não-esteróide com pronunciadas propriedades antirreumática, anti-inflamatória, analgésica e antipirética. Devido a ampla aplicação desse fármaco explica-se o seu alto consumo e a relevância da necessidade de estudos para mitigar os seus possíveis impactos ambientais (ROCHA et al., 2009). Em média 1.443 ± 58 toneladas de DCF são consumidas por ano no mundo, sendo listado como o 12º medicamento genérico com o maior

número de venda global no ano de 2015, no entanto, o consumo total é ainda maior, pois, não foram considerados o consumo do DCF para uso veterinário (LONAPPAN, 2016).

Uma alternativa tecnológica para o tratamento de águas contaminadas por DCF que vem sendo pesquisada e apresenta bons resultados, é o tratamento por adsorção em carvão ativado. Estudos demonstram que a adsorção com carvão ativado alcança remoções acima de 80% da concentração de DCF, além da facilidade de operação e a não geração de compostos tóxicos (MANSOURI et al., 2015; YANG et al., 2017). Além disso, a possibilidade de uso de um biocarvão para o tratamento torna o processo sustentável por sua facilidade de produção e aproveitamento de um resíduo sólido (DE LIMA SCHILLO, 2021).

Nesse contexto, diversos estudos estão abordando o uso de carvão ativado proveniente de materiais alternativos e resíduos agroindustriais sem valor agregado, com o intuito de encontrar materiais com melhores condições de remoção da concentração de DCF, e que ao mesmo tempo sejam sustentáveis, com baixo custo, alta disponibilidade e eficientes (GRABOSKI et al., 2021). Entre esses estudos, encontra-se o uso da casca de coco de dendê com remoção de 77,21% na concentração de DCF (LIMA, 2014), o uso de ossos bovinos com remoção de até 98% em águas contaminadas com DCF (NETO et al., 2018) e o aproveitamento de bagaço de malte com remoção da concentração superior a 90% de DCF (CAMPOS et al., 2021).

Diante desse cenário, o presente trabalho procurou avaliar a eficiência da remoção da concentração de diclofenaco de sódio presente em solução aquosa através do processo de adsorção em carvão ativado proveniente das folhas de Abacateiro (*Persea americana Mill.*). Mediante a utilização de planejamento fatorial de experimentos e métodos estatísticos, buscou-se encontrar as condições operacionais que resultassem na melhor remoção da concentração de DCF e um estudo cinético, a fim de determinar os parâmetros cinéticos de adsorção que regem os processos de remoção da concentração de DCF com o adsorvente produzido com folhas de *Persea americana Mill.*

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência da remoção da concentração de Diclofenaco de sódio presente em solução aquosa através do processo de adsorção com carvão ativado proveniente de folhas de *Persea americana Mill.*

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Definir as melhores condições operacionais para o processo de adsorção através de um planejamento fatorial experimental pelo método de delineamento composto central rotacional (DCCR), considerando como principais parâmetros o pH da solução, concentração inicial de DCF e a dose do adsorvente.
- b) Analisar a cinética de adsorção do DCF para o carvão ativado proveniente de folhas de Abacateiro (*Persea americana Mill.*) e definir o melhor modelo cinético que rege o sistema.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 DESREGULADORES ENDÓCRINOS (DE)

Um desregulador endócrino é identificado como uma substância ou mistura exógena que altera a função do sistema endócrino de um organismo e, conseqüentemente, interfere na síntese, secreção, transporte, metabolismo, reprodução e funcionamento dos hormônios naturais. Do ponto de vista fisiológico, o DE é um composto que pode ser de origem natural ou sintética, que, altera os sistemas hormonais e homeostáticos dificultando ao organismo exposto a comunicação e resposta do seu sistema endócrino (DIAMANTI-KANDARAKIS et al., 2009).

Entre a grande variedade de desreguladores endócrinos existentes, estão os agrotóxicos, metais-traço, plastificantes, surfactantes, hormônios naturais e sintéticos, anti-inflamatórios e antibióticos. Essas substâncias são utilizadas pela população extensivamente, o que aumenta o risco de exposição no meio ambiente desses compostos (LIMA et al., 2017).

Lima et al. (2017) relatam que é comprovado que a presença no meio ambiente tanto de fármacos quanto de desreguladores endócrinos acarretam efeitos prejudiciais à fauna aquática, podendo propiciar danos morfológicos, metabólicos e até alterações sexuais. Na saúde humana os efeitos potenciais dos DE tem relação com o desenvolvimento de doenças, como, diabetes, câncer, síndrome dos ovários policísticos além de problemas no sistema tireoidiano e cardiovascular (DE MELO BARROS, 2019).

Estudos sobre os efeitos maléficos causados pelos desreguladores endócrinos tanto na exposição direta, quanto da exposição pelo meio ambiente no sistema biológico de animais e humanos, foram ao longo do tempo tendo relevância devido a evidências, como, o uso de pesticidas na década de 50 e 60, que persistiram no meio ambiente, e afetaram o sistema reprodutivo de mamíferos e pássaros (EPA, 1997). Ou o uso de estrogênio sintético denominado dietilestilbestrol, por mulheres grávidas entre os anos de 1948 a 1970 para evitar abortos e promover o crescimento fetal, que teve como efeito nas crianças nascidas, disfunção no sistema reprodutivo, redução na fertilidade e problemas no sistema imunológico (BIRKETT; LESTER, 2002). E no litoral do Brasil, a exposição a um tipo de DE no ambiente marinho, criou o fenômeno conhecido como “imposex”, que é o desenvolvimento de caracteres sexuais masculinos em fêmeas de moluscos (KOIFMAN; KOIFMAN; MEYER, 2002; BILA; DEZOTTI, 2007).

Dessa forma, dentre os desreguladores endócrinos existe um aumento de restrições ambientais para o controle da sua utilização, como por exemplo, os agrotóxicos. Por outro lado, há uma tendência no consumo de fármacos pela população com o interesse dos seus efeitos benéficos para a saúde, como os anti-inflamatórios não esteroides, antibióticos, entre outros. Com isso, esses DE podem ter cada vez mais exposição ao meio ambiente, através das excretas de indivíduos que fazem o uso desses fármacos ou o descarte desses medicamentos de forma inadequada (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

Uma das principais fontes de contaminação de desreguladores endócrinos nos corpos hídricos são os efluentes tratados provenientes de ETE, ou esgoto sanitário sem tratamento despejado diretamente nas águas superficiais (SODRÉ, 2007). Embora, as concentrações de DE encontradas no ambiente sejam baixas, elas são persistentes e bioacumulativas devido grande parte dos DE serem lipofílicos, ou seja, a longo prazo pode ser armazenada no tecido adiposo e obter concentrações cada vez mais nocivas aos organismos (CHEN et al., 2022).

2.1.1 Fármacos

A busca por tratamento das principais doenças que afetam a humanidade é uma preocupação constante desde o início da civilização. Primeiramente os recursos naturais foram as alternativas encontradas, após isso, foi a procura pelos princípios ativos presentes em plantas medicinais que proporcionaram o início dos medicamentos com características similares a que conhecemos hoje. Ao longo dos anos, surgiram várias descobertas na indústria farmacêutica e a criação dos medicamentos sintéticos, com isso, o investimento de grandes empresas no desenvolvimento de novos fármacos é cada vez mais relevante, cerca de 20% do faturamento total de vendas é destinado para pesquisas de novos fármacos, o maior percentual comparado a outros setores da indústria (CALIXTO; SIQUEIRA JUNIOR, 2008).

Os fármacos administrados em humanos e animais tem ação através de três fases, primeiro ocorre a dissolução da substância ativa, a partir disso, ocorre a assimilação com os processos de absorção, distribuição, metabolismo e excreção, e por último a interação do fármaco com o seu receptor, atingindo seu objetivo do efeito terapêutico. Dessa forma, parte dos fármacos são transformados pelos organismos em metabólitos e são excretadas pela urina e fezes, outra parte é excretada em sua forma original, e ambas são liberadas no meio ambiente (BISOGNIN; WOLFF; CARISSIMI, 2007).

O uso irracional de medicamentos, devido a atual facilidade de acesso pela população, gera um maior consumo e também um maior abandono de tratamentos, o que contribui para o acúmulo de medicamentos sem utilidade nos domicílios, e que, por inexistência de um programa de recolhimento de medicamentos vencidos, podem ser descartados inadequadamente (RAMOS et al., 2017).

Nas últimas décadas, devido ao aumento no consumo de fármacos pela população, sentiu-se a necessidade de observar o descarte destes fármacos no meio ambiente, e conseqüentemente, o avanço em técnicas de detecção desses compostos em águas residuais, água potável, água doce, ambiente marinho, sedimentos e solo, sendo a presença na água preocupante devido aos usos para abastecimento e irrigação (BARTOLO; AZZOPARDI; SERRACINO-INGLOTT, 2021).

A presença dos fármacos em ambientes aquáticos tem sido detectada em efluentes de ETEs e águas superficiais, em concentrações variando na ordem de ng/L a µg/L, e em menor relevância em efluentes hospitalares, águas subterrâneas e água potável, em concentrações na ordem de ng/L. Em vários países ao redor do mundo, dentre as fontes de contaminação, os efluentes de ETEs são a principal fonte do aparecimento dessas substâncias nos corpos hídricos (TAMBOSI, 2008; SANTOS, 2010).

Segundo o relatório do Conselho Federal de Farmácia (2019), sobre o comportamento da população brasileira em relação a compra e uso de medicamentos, as classes de fármacos mais consumidos no Brasil foram: os analgésicos e antitérmicos, antibióticos, relaxantes musculares, anti-inflamatórios e corticoides, anti-hipertensivos, antialérgicos, entre outros.

No mundo, os fármacos mais vendidos são os anti-inflamatórios não esteroides (AINEs), entre eles está o diclofenaco, que é apontado em muitos estudos nas primeiras posições de medicamentos mais consumidos (DE ANDRADE AOYAMA; DELMÃO, 2021).

Na Tabela 1 estão alguns estudos realizados no Brasil que detectaram e quantificaram a presença de fármacos presentes no meio ambiente.

Tabela 1 - Concentrações médias de fármacos detectados no meio ambiente

Referência	Matriz aquosa e local	Fármaco detectado	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Montagner <i>et al.</i> , 2011	Rio Atibaia, bacia Piracicaba, Campinas-SP	Acetaminofeno	0,01
		Diclofenaco	0,10
		Cafeína	0,02
		Ácido	0,82
		Acetilsalicílico	
Campanha <i>et al.</i> , 2014	Rio Monjolinho, São Carlos – SP	Cafeína	0,129
		Paracetamol	3,672
		Atenolol	0,979
		Ibuprofeno	0,50
		Naproxeno	0,39
		Diclofenaco	0,23
		Triclosan	0,08
		Propranolol	0,04
		Carbamazepina	0,12
Américo <i>et al.</i> , 2012	ETE em Três Lagoas - MS	Ibuprofeno	0,23
		Diclofenaco	0,27
		Naproxeno	0,07
		Paracetamol	0,13
		Piroxicam	0,33
Thomas <i>et al.</i> , 2014	Rio Negro, Manaus – AM	Propranolol	0,02
		Diclofenaco	0,78
		Amitriptilina	0,02
		Carbamazepina	0,62
		Citalopram	0,07
		Metoprolol	0,02
		Sertralina	0,16

Fonte: Adaptado de Boger *et al.*, (2015).

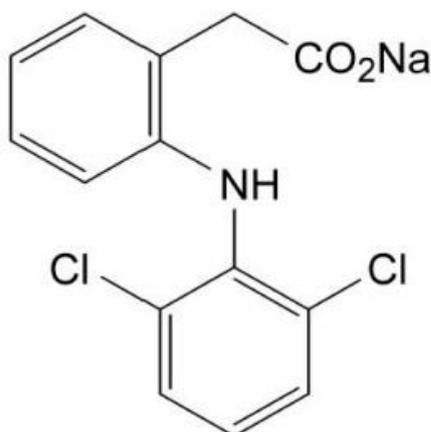
2.1.2 Diclofenaco de sódio (DCF)

O diclofenaco é um fármaco não-esteróide com propriedades antirreumática, anti-inflamatória, analgésica e antipirética. É um dos princípios ativos mais utilizados no mundo devido a sua diversidade de aplicação em vários tratamentos para a saúde humana, e para melhorar sua solubilidade e absorção pode ser combinado com um sal de sódio ou de potássio (ROCHA *et al.*, 2009; LONAPPAN *et al.*, 2016).

Por ser considerado eficaz e seguro, o diclofenaco é utilizado por mais de 40 anos na medicina, entre seus tratamentos mais conhecidos destacam-se o tratamento da dor lombar, osteoartrite e da artrite reumatoide, na dor pós-operatória e pós-traumática, cólica renal e biliar. Contudo, há alguns efeitos adversos relacionados ao seu uso, como reações adversas no trato gastrointestinal, cefaleia, vertigem, alterações no sistema nervoso, entre outros (GELLER et al., 2012).

O DCF corresponde ao ácido 2,6-diclorofenilaminobenzenoacético e sua fórmula estrutural pode ser vista na Figura 1 (SUCHARA, 2007). Sua fórmula molecular é $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ com massa molar de $318,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, considerado ácido fraco com pKa de 4,1 e maior solubilidade em pH entre 7,0 e 8,0, sendo levemente solúvel em água (RIGOBELLO, 2012).

Figura 1 - Fórmula estrutural do diclofenaco sódico



Fonte: Suchara (2007).

O DCF após ingestão oral é eliminado do organismo humano com sua forma inalterada, cerca de 65% da dose ingerida é excretada pela urina através de metabólitos em até duas horas (RIGOBELLO, 2012). As ETES convencionais geralmente não são eficientes na remoção da concentração de DCF e seus metabólitos das águas residuárias, devido ao fato desses compostos serem recalcitrantes à degradação biológica (DA SILVA PINHO, 2017; DE ARAÚJO, 2019). Nesse contexto, há uma crescente preocupação da comunidade científica com as concentrações de DCF no ambiente devido aos impactos desses compostos no organismo humano e no meio ambiente (AMÉRICO-PINHEIRO et al., 2017).

2.2 EFEITO DO DCF NO MEIO AMBIENTE

O diclofenaco sódico é considerado a substância com maior toxicidade dentre os anti-inflamatórios não esteroides e com isso, sua presença no meio ambiente apresenta alto potencial toxicológico para os ecossistemas (ÁLVAREZ et al., 2015; BISOGNIN; WOLFF; CARISSIMI, 2018).

Entre o grupo de anti-inflamatórios e analgésicos, o diclofenaco encontra-se com maior concentração em águas superficiais, na faixa de 68 a 266 ng.L⁻¹ (HERNANDO et al., 2006). A Tabela 2 apresenta alguns estudos que detectaram e quantificaram a presença de DCF em ambientes aquáticos no mundo.

Tabela 2 - Estudos que relataram ocorrências de diclofenaco em ambientes aquáticos

Local	Concentração (µg.L ⁻¹)	País	Referência
Rio	21-90	Canadá	Sosiak and Hebben (2005)
Rio	18-50	Canadá	Metcalf et al. (2003)
Estuário	195	Reino Unido	Thomas and Hilton (2004)
Rio	1030	Alemanha	Heberer (2002)
Poços	380	Alemanha	Heberer et al. (1998)
Rio	100-4900	Paquistão	Scheurell et al. (2009)
Lago	370	Suíça	Buser et al. (1998)
Rios e lagos	1.1-6.8	Coréia do Sul	Kim et al. (2007)
Poços	0.9	França	Rabiet et al. (2006)
Aquíferos	1.7	Espanha	Lopez-Serna et al. (2013)
Delta de rio	29.5-380	Espanha	Lopez-Serna et al. (2013)
Água potável	1.2	Estados Unidos	Benotti et al. (2008)
Água de torneira	18	Espanha	Carmona et al. (2014)
Água do mar	19.4	Brasil	Pereira et al. (2016)

Fonte: Adaptado de Lonappan et al., (2016).

Haap, Triebkorn e Kohler, (2008) avaliaram a toxicidade do diclofenaco com o microrganismo *Daphnia magna* (48 horas) e constataram altas taxas de mortalidade. Já

Mehinto, Hill e Tyler, (2010) expuseram peixes truta arco-íris por 21 dias ao diclofenaco em diferentes concentrações e evidenciaram necrose tubular no rim, hiperplasia e fusão das vilosidades no intestino, além de interferência nas funções bioquímicas podendo levar a danos nos tecidos dos peixes. Świacka et al., (2022) analisaram exposição em mexilhões *Mytilidae* a um dos principais metabólitos do DCF, o 4-hidroxiclofenaco, teve efeito tóxico nesses bivalves, causando lesões nas brânquias, necrose e inflamação na glândula digestiva, além de atresia nas gônadas e atrofia.

Mirzaee et al. (2021) realizaram estudos sobre as consequências ecotoxicológicas adversas em organismos aquáticos a exposição ao DCF e concluíram que há relação positiva da exposição ao DCF e danos causado no DNA, estresse oxidativo, citogenotoxicidade e estrogenicidade, alertando para a necessidade de monitoramento ambiental e cautela no uso desse medicamento, além do desenvolvimento de tecnologias avançadas de tratamento com o objetivo de prevenção da contaminação de ambientes aquáticos.

Porém, grande parte dos estudos encontrados na literatura ainda não compreendem com precisão os possíveis efeitos no meio ambiente e na saúde humana da toxicidade dos metabólitos do diclofenaco e seus efeitos de longo prazo mesmo em concentrações baixas. Nesse contexto, a maioria dos efeitos observados são decorrentes principalmente da presença do DCF em ambientes aquáticos, para a toxicidade no solo ainda se tem poucas informações, e representam riscos menores. (LONAPPAN, 2016).

Diante disso, os fármacos como o Diclofenaco têm características lipofílicas, baixa volatilidade e baixa biodegradabilidade, o que tornam esses compostos persistentes no meio ambiente. Além disso, o tratamento convencional de água para abastecimento público também não possui eficiência na remoção da concentração de DCF, o que causa preocupação devido a possibilidade do uso de mananciais contaminados, mesmo com concentrações geralmente baixas, para a captação, já que há falta de conhecimento sobre a toxicidade aguda e crônica desse composto na saúde humana (DA SILVA PINHO, 2017; RIGOBELLO, 2020).

Poucos países possuem medidas regulatórias para o uso do diclofenaco de sódio, além disso, não se tem regulação em grande escala para limitar a produção com a visão da problemática que a presença do DCF causa no meio ambiente. Porém, esse problema já é visto com preocupação em alguns países europeus, a exemplo disso, o Reino Unido, país que colocou o DCF em uma lista de substâncias prioritárias que exige para as ETAs a procura de tecnologias para a remoção da concentração de DCF das águas residuárias (LONAPPAN et al., 2016).

2.3 LEGISLAÇÃO

Devido ao reconhecimento dos riscos à saúde de seres vivos e ao meio ambiente, alguns países impuseram medidas regulatórias para o uso do DCF, como restrições no uso veterinário na Índia, Paquistão e Nepal em 2006 e Bangladesh em 2010. No entanto, são poucos países em uma escala global que regulam a produção e o consumo de DCF visando sua problemática ambiental, embora, estudos para o levantamento de dados dessa contaminação no meio ambiente estão sendo cada vez mais presentes (LONAPPAN, 2016).

Alguns órgãos regulatórios internacionais como União Europeia (UE), Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA), Organização Mundial da Saúde (OMS) e Programa Internacional de Segurança Química (IPSC) também publicam diretrizes e leis sobre matrizes ambientais. Por exemplo, a USEPA, exigiu o conhecimento do potencial de atividade endócrina de um produto químico, antes de ser produzido e utilizado, que pudesse contaminar água ou alimentos, embora não haja legislação nos EUA que limite concentração de fármacos em corpos hídricos (USEPA, 2013). A UE também não estabelece concentrações limites para fármacos, mas, apresenta métodos de monitoramentos para avaliar a toxicidade crônica de fármacos e DE, além de orientar sobre concentrações seguras no uso veterinário de substâncias farmacêuticas (ARIESE et al., 2001).

No Brasil, as legislações de padrões de potabilidade da água (portaria do Ministério da Saúde GM/MS N°888/21), padrões de classificação de corpos de água (Resolução CONAMA 357/05) e lançamento de efluentes (Resolução CONAMA 430/11), tratam apenas de parâmetros físico-químicos, metais, solventes, agrotóxicos, pesticidas e contaminantes microbiológicos. De acordo com Boger et al. (2015) não há limites para resíduos de fármacos, nem mesmo no Índice de Qualidade das Águas (IQA), no qual resume diversas variáveis ambientais e parâmetros para avaliar a qualidade da água.

Diante disso, os contaminantes emergentes como os fármacos, são um grande desafio, tanto na forma de análise e de monitoramento, quanto nos possíveis riscos ao meio ambiente, para a tomada de decisões de processos regulatórios envolvendo essa temática que possam garantir a qualidade das águas e a saúde da biota e do homem (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

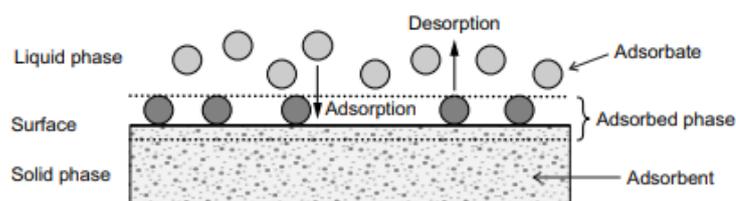
2.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de massa pertencente a um fluido, que pode ser de natureza física ou química, onde ocorre a transferência de massa de substâncias contidas em líquidos ou gases, chamadas de adsorvatos, para uma fase sólida, chamada de adsorvente (DE LUCENA, 2018). Na adsorção física, a interação das moléculas da fase fluida com a superfície do adsorvente é maior que as forças de ligação entre as moléculas do próprio fluido. Esse processo é reversível, rápido e de ligações fracas, conhecidas como forças de van der Waals, a natureza química do adsorvato não é alterada (MURANAKA, 2010). Já na adsorção química, o adsorvato é alterado quimicamente através do compartilhamento de elétrons de ligações químicas entre adsorvato e o adsorvente, com isso, o processo geralmente é irreversível e lento (SCHNEIDER, 2008).

Os adsorventes normalmente são sólidos com partículas porosas, isso se deve pelo fato de que, quanto maior for a superfície externa por unidade de massa sólida, maior será a capacidade adsortiva, já que os sólidos se concentram na superfície externa do adsorvente (NASCIMENTO, 2020). Nesse contexto, alguns fatores podem influenciar no processo de adsorção, como: a temperatura, polaridade do solvente, velocidade de agitação, relação sólido-líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorvato, pH da solução, impurezas na superfície do adsorvente (SCHIMMEL, 2008).

A adsorção é amplamente utilizada no tratamento de água, já que tem se mostrado um processo eficiente para a remoção de uma vasta gama de poluentes. Na Figura 2 é possível observar uma representação básica dos termos utilizados para descrever o processo de adsorção de superfície, na imagem também está apresentado o processo de dessorção, que pode ocorrer quando há alteração de propriedades da fase líquida como, concentração, temperatura, pH, e com isso, o adsorvato que estava na superfície é liberado de volta para a fase líquida (NASCIMENTO, 2020).

Figura 2 - Termos básicos do processo de adsorção

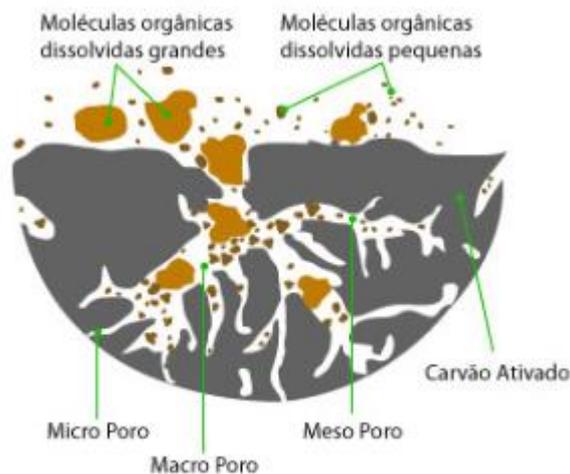


Fonte: Worch, 2012.

Dentre os adsorventes, destaca-se o carvão ativado, sendo utilizado para remover diversas substâncias de águas residuais, água potável, águas subterrâneas, lixiviado de aterros sanitários, entre outras aplicações (WORCH, 2012).

O carvão ativado é um material poroso, rico em carbono, e que possui elevada área superficial. Esse material pode ser obtido de diversas matérias-primas que possuam alto teor de carbono em sua composição como: madeira, sementes, resíduos vegetais, resíduos minerais (NUNES, 2009). Dessa forma, essa matéria-prima após sua carbonização e ativação obtém maior porosidade interna, que é responsável pelas interações físicas e químicas desse adsorvente com os adsorvatos (Figura 3) (SCHNEIDER, 2008; SCHMIDT, 2011).

Figura 3 - Porosidade do carvão ativado



Fonte: Biscola, 2019.

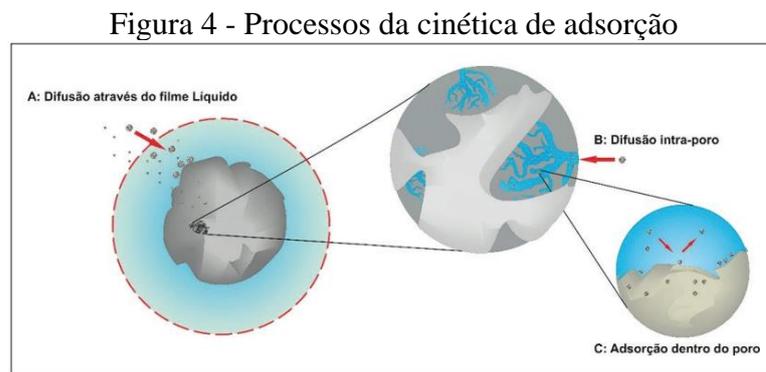
A porosidade interna do carvão ativado depende do tipo de matéria-prima e do tipo de ativação na sua produção. Os poros formam uma espécie de rede de túneis que bifurcam em canais cada vez menores, o que aumenta a superfície do carvão (BISCOLA, 2019). O processo de carbonização pode ser realizado em temperaturas entre 500 °C a 800 °C e a ativação entre 800 a 900 °C na ativação física. O aumento da temperatura expande os gases no interior do material que resulta no aumento do teor de carbono e na redução do teor de compostos voláteis (TRAMONTIN et al., 2011).

O carvão ativado é utilizado largamente no tratamento de água como adsorvente, em que ele é capaz de reter fisicamente substâncias poluentes que alteram cor, sabor e odor da água (DANISH; AHMAD, 2018). No entanto, uma grande desvantagem para a aplicação do carvão ativado é seu custo elevado, o que fomenta pesquisas para a obtenção de carvões ativados

produzidos com matéria-prima de resíduos agrícolas que possuem baixo custo de obtenção (NUNES, 2009; TEIXEIRA, 2020). No item 2.5 estão detalhados carvões ativados provenientes de materiais alternativos.

2.4.1 Modelos de cinética de adsorção

A cinética de adsorção consiste na taxa de remoção do adsorvato presente na fase fluida, para o interior do adsorvente em relação ao tempo. Esse processo pode ser guiado por três formas: transferência de massa externa, que é a transferência de moléculas do fluido para a superfície externa do adsorvente; difusão no poro, que é a difusão de moléculas presentes no fluido para o interior dos poros; e difusão na superfície, que é a difusão das moléculas adsorvidas ao longo da superfície do poro (NASCIMENTO et al., 2020). Como pode ser observado pela Figura 4.



Fonte: Nascimento et al., 2020.

Alguns mecanismos interferem diretamente no processo de adsorção, como as reações químicas e físicas, controle da difusão, transferência de massa, entre outros. Com isso, são utilizados modelos cinéticos lineares, que tem a finalidade de analisar esses mecanismos para que se tenha melhor controle e entendimento do processo de adsorção (BASTOS, 2015). Os modelos mais comuns e utilizados são o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, embora o modelo de Weber e Morris e a equação de Elovich, também possuam aplicações por vezes em que o mecanismo do processo de adsorção não consegue ser alcançado pelos modelos anteriores (NASCIMENTO et al., 2020).

Na Tabela 3 estão apresentadas as equações dos principais modelos cinéticos que foram abordados no presente estudo.

Tabela 3 - Modelos cinéticos e suas equações

Modelo	Equação	Equação linearizada
Pseudo-primeira ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$
Pseudo-segunda ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
Modelo de Weber e Morris	$q_t = k_a t^{0,5} + C$	-
Equação de Elovich	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$	$dq_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t$

Fonte: Autor.

O modelo de pseudo-primeira ordem é uma análise simples da cinética de adsorção baseada na capacidade de adsorção dos sólidos, definido pela equação de Lagergren, nele o valor de k_1 pode ser determinado pelo gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ em relação ao tempo (LAGERGREN, 1898; BERTOLINI et al., 2011).

Onde:

q_e e q_t : quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1});

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

t : tempo (min).

O modelo de pseudo-segunda ordem tem a mesma base de análise do modelo anterior, porém contempla toda a faixa de tempo de adsorção, nele os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos pelo intercepto e a inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) em relação ao tempo (HO; MCKAY, 1999; DUARTE-NETO et al., 2014).

Onde:

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

t : tempo (min);

O modelo de Weber e Morris, de difusão intrapartícula sendo o fator determinante da velocidade, nele a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo, e o valor de K_d é obtido pela inclinação, e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t em relação a raiz quadrada do tempo (WEBER; MORRIS, 1963).

Onde:

q_t : quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1}) em um tempo t ;

t : tempo (min);

K_d : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$);

C : constante relacionada com a resistência à difusão (mg.g^{-1});

Por último, a equação de Elovich tem sido aplicada na adsorção de espécies químicas em meio líquido, nela os parâmetros α e β são os coeficientes linear e angular da reta respectivamente gerada pelo gráfico q em relação a $\ln(t)$ (ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934; NASCIMENTO et al., 2020).

Onde:

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

β : constante de dessorção (mg.g^{-1});

q_t : quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa (mg.g^{-1}) utilizada no tempo t ;

t : tempo (min).

2.5 ADSORVENTES ALTERNATIVOS

O processo de adsorção vem sendo destaque entre as tecnologias de tratamento de águas residuárias para a remoção de poluentes que podem ser tóxicos ao ambiente aquático e a saúde humana (RIBAS et al., 2021). Nesse contexto, os adsorventes alternativos são considerados uma escolha sustentável para remoção de contaminantes, visto que podem ser utilizados resíduos da indústria alimentar e agrícola, frutas, vegetais e de plantas e apresentarem

baixo custo em sua produção, alta disponibilidade, boa capacidade adsorptiva, suscetibilidade a regeneração e biodegradabilidade (VALLADARES-CISNEROS et al., 2017).

Segundo Valladares-Cisneros et al. (2017), os adsorventes alternativos podem ser classificados por sua origem, em biomassa viva e não viva, resíduos agroindustriais, resíduos da indústria alimentícia. Dentre os adsorventes alternativos utilizados, o uso de folhas para estudos de adsorção de contaminantes emergentes é comumente encontrado na literatura como, a utilização de folhas de Taboa (*T. angustifolia*), que obteve remoções satisfatórias de concentração do agrotóxico tebuconazol em água contaminada no processo de adsorção em ensaios em batelada e em coluna (SILVA, 2019).

Veit et al. (2014) utilizaram resíduo agrícola proveniente de folhas de erva-mate para a remoção de corante de azul de metileno e obtiveram remoções superiores a 80% nos experimentos. Dutta et al. (2015) realizaram ensaios de adsorção em soluções aquosas para a remoção da concentração do fármaco paracetamol, foi utilizado como adsorvente carvão ativado oriundo de folhas de chá e obteve resultados acima de 90% de remoção da concentração do fármaco.

Pelo fato de o carvão ativado convencional ter custo elevado, e sua necessidade de ser regenerado externamente com perdas nesse processo, vários estudos recentes buscam alternativas para o desenvolvimento de adsorventes com menor custo e que possua alta eficiência no processo de adsorção (SONAI, 2012). Nesse contexto, a utilização de folhas de plantas se destaca, pois, oferece uma fonte barata e renovável para a produção de carvão ativado, já que são resíduos agrícolas que não possuem valor econômico e muitas vezes são resíduos que necessitam ser eliminados (RAFATULLAH et al., 2010).

2.5.1 Aplicação da técnica de adsorção no tratamento de DCF com adsorventes alternativos

A técnica de adsorção sendo utilizada para o tratamento de efluentes contendo contaminantes emergentes é de forte presença em estudos dessa temática, já que, os processos convencionais de tratamento de água não são suficientes para removê-los, desse modo, estudos que utilizaram carvões ativados no processo de adsorção e obtiveram resultados positivos para remoção da concentração de fármacos e desreguladores endócrinos, como o DCF, são comumente encontrados na literatura (MESTRE et al., 2007).

Viotti (2017) aplicou o processo de adsorção para a remoção da concentração de diclofenaco utilizando vagens de *Moringa oleifera* e obteve resultados satisfatórios, concluindo que o biossorvente apresenta uma alternativa promissora e de baixo custo aos adsorventes tradicionais no tratamento de água. Lima (2014) avaliou a remoção da concentração de três contaminantes emergentes separadamente, entre eles o DCF, com carvão ativado da casca de coco de dendê para sua produção e obteve 77, 21% remoção da concentração de DCF. Neto et al. (2018) utilizou carvão ativado de osso bovino como material adsorvente para os experimentos de adsorção em soluções de diclofenaco de sódio, e obteve remoção da concentração de 98%, concluindo que o adsorvente utilizado possui um grande potencial para águas contaminadas com diclofenaco e outros contaminantes emergentes com características similares.

De Lima Schillo et al. (2021), com o uso de planejamento experimental, aplicaram biocarvão proveniente de folhas de mandioca para o processo de adsorção em solução aquosa com diclofenaco, onde foi obtido remoção de concentração de 99% em apenas 20 minutos de tempo de contato, o que demonstra que o biocarvão obtido apresenta um excelente potencial para a remoção de contaminantes de águas naturais. Leite et al. (2018), utilizaram o caroço do abacate para a produção de carvão ativado para remoção da concentração de contaminantes emergentes, como o DCF, e concluíram que o carvão possui alta área superficial e é eficiente no tratamento de águas contaminadas.

2.6 *PERSEA AMERICANA MILL.*

Persea americana Mill. é o nome científico do abacateiro, uma planta arbórea de porte médio que varia de 8 a 20 metros, possui copa ampla com folhas grandes, flores pequenas branco-amareladas e fruto comestível de polpa oleosa e amarelada similar a manteiga (ALONSO, 2004). Segundo Duarte et al. (2016), o abacate é considerado um dos principais frutos tropicais, pois, tem sido reconhecido pelos seus benefícios para saúde humana devido a possuir ácidos graxos ômega, fitoesteróis, tocoferóis, esqualeno, além de vitaminas lipossolúveis, que são em geral deficientes em outras frutas.

O abacateiro é uma fruteira nativa do continente americano, é cultivado em quase todas as regiões entre os trópicos do mundo, sendo o Brasil um dos principais países desse cultivo. O abacate possui diversos usos desde a alimentação, como no uso do seu óleo para a indústria de cosméticos (FALCÃO et al., 2001).

O Brasil, com a produção anual de 166 mil toneladas, ocupa a sexta posição entre os maiores produtores mundiais, sendo a região sudeste a que concentra a maior produção do fruto no país, com destaque para os estados de São Paulo e Minas Gerais, que juntos representam mais da metade da produção do país (SILVA et al., 2014).

Figura 5 - Folhas de abacateiro (*Persea americana* Mill.)



Fonte: Guimaraes, 2015.

Em estudo recente realizado por Tomassoni (2019), folhas de *Persea americana* Mill. foram convertidas em carvão ativado e aplicado no processo de adsorção para remoção de cor em efluente têxtil sintético, seu potencial foi revelado nos índices de remoção superiores a 98,6% da concentração inicial dos corantes.

3 METODOLOGIA

A presente pesquisa foi realizada no Laboratório de Reuso das Águas (LARA) e no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Foi produzido o carvão ativado a partir das folhas de *Persea americana Mill.*, utilizado como adsorvente para a avaliação da remoção da concentração de DCF em solução aquosa pelo processo de adsorção.

3.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA COM DCF (SOLUÇÃO MÃE)

Para a realização do estudo da remoção da concentração de Diclofenaco de solução aquosa através do processo de adsorção, foram utilizadas concentrações elevadas em comparação com as concentrações encontradas em matrizes ambientais. Diante disso, foi necessário estabelecer previamente valores de concentração inicial de DCF no efluente estudado. Isto é, quais valores de concentração a amostra de solução aquosa iniciaria o experimento, para então, servir de comparação com a concentração final do poluente, após o processo de adsorção.

Baseado nos dados encontrados em bibliografias pertinentes, a faixa de variação inicial da concentração de DCF na solução aquosa foi entre 8 mg.L⁻¹ a 92 mg.L⁻¹ (ANTUNES et al., 2012; RODRIGUES, 2015; JODEH et al., 2016; DE LUNA et al., 2017; MEDEIROS, 2020; ALESSANDRETTI, 2021; ARAÚJO et al., 2021; DE CAMPOS et al., 2021; HOLLAS; SPOHR; NUNES, 2021).

O Diclofenaco de sódio foi adquirido em farmácia de manipulação e se apresentou em pó, sem impurezas visíveis. A solução estoque de Diclofenaco (solução Mãe) foi preparada com 200 mg de Diclofenaco (C₁₄H₁₁Cl₂NO₂) em 2.000 mL de água ultrapura no balão volumétrico. Obtendo assim, uma solução com concentração de 100 mg DCF.L⁻¹, posteriormente utilizada de forma diluída para produzir as soluções de diferentes concentrações requeridas neste estudo.

3.2 PREPARAÇÃO DO SÓLIDO ADSORVENTE

O carvão ativado utilizado como sólido adsorvente foi produzido com folhas de Abacateiro (*Persea americana Mill.*) seguindo a metodologia de Tomassoni (2019). Para a preparação do carvão ativado foram recolhidas as folhas após a queda natural e higienizadas

com água destilada para remover possíveis materiais indesejados e impurezas. Na sequência, as folhas foram dispostas a secagem natural para depois, a secagem através de estufa a 60°C por um período de 48 horas. Assim, as folhas secas foram trituradas e peneiradas com o intuito de ser um produto de tamanho padronizado e homogêneo.

Por fim, a carbonização física desse material foi realizada utilizando forno Mufla da marca Hipperquímica a temperatura de 800°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ pelo período de 1 hora. Após o processo de carbonização obteve-se o carvão ativado, como pode ser visto na Figura 6, que foi armazenado em recipiente hermeticamente fechado para uso posterior.

Figura 6 - a) folhas secas após serem trituradas; b) carvão ativado proveniente das folhas secas trituradas



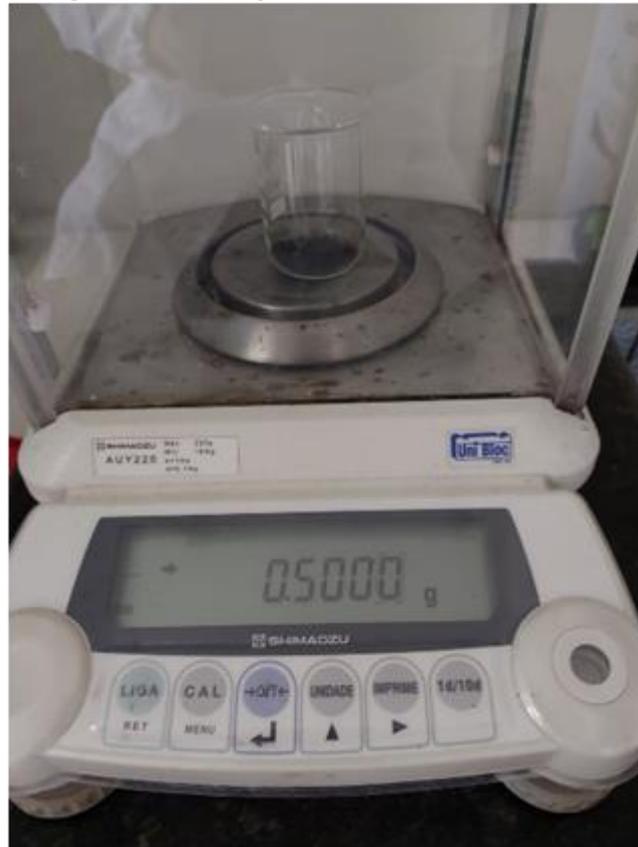
Fonte: Tomassoni (2019).

3.2.1 Preparação das doses de adsorvente

Com base em dados encontrados em bibliografias pertinentes, foram observadas diferentes faixas de dosagens de carvão ativado utilizadas em experimentos similares ao da referente pesquisa. Com isso, a faixa de variação da dose de carvão ativado foi baseada em diferentes estudos e estipulada entre 0,09 g.100mL⁻¹ a 0,69 g.100mL⁻¹ (ÁLVAREZ et al., 2015; RODRIGUES, 2015; JODEH et al., 2016; ROSSET et al., 2019; ALESSANDRETTI, 2021; ARAÚJO et al., 2021; HOLLAS; SPOHR; NUNES, 2021).

As doses de adsorvente de cada ensaio foram pesadas em beakers de 100 mL na balança de precisão Shimadzu Modelo AUY220, Figura 7, para posteriormente serem transferidas em erlenmeyers onde foram realizados os ensaios de adsorção.

Figura 7 - Obtenção das doses do adsorvente



Fonte: Autor.

3.3 PLANEJAMENTO FATORIAL EXPERIMENTAL - DCCR

Um planejamento fatorial de experimentos considera combinações de dois ou mais parâmetros e suas interações, sendo possível determinar qual a melhor configuração, além do efeito de cada parâmetro no processo. Nesse sentido, uma das metodologias é o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) que pode ser utilizado no estudo das relações entre as respostas (variáveis dependentes), com os fatores (variáveis independentes), através de procedimentos estatísticos e matemáticos (MATTIETTO; MATTA, 2012; DOS ANJOS, 2005).

De acordo com CHAVES (2008), na escolha de até três variáveis independentes a serem estudadas, o uso do DCCR é recomendável como planejamento experimental para encontrar o ponto ótimo das condições. Dessa forma, neste estudo foi realizado o delineamento composto rotacional com três variáveis independentes (2^3). Sendo realizados oito ensaios com pontos fatoriais (+1 e -1), seis ensaios com pontos axiais (-1,68 e +1,68) e três ensaios com

pontos centrais (0), totalizando 17 ensaios. As variáveis independentes foram: pH da solução, concentração inicial de DCF (mg.L^{-1}) e dose do adsorvente (g.100mL^{-1}).

Os valores das variáveis independentes foram definidos com base em uma revisão bibliográfica de estudos que utilizaram diferentes carvões ativados na remoção da concentração de DCF (ÁLVAREZ et al., 2015; ANTUNES et al., 2012; RODRIGUES, 2015; JODEH et al., 2016; DE LUNA et al., 2017; ROSSET et al., 2019; MEDEIROS, 2020; ALESSANDRETTI, 2021; ARAÚJO et al., 2021; DE CAMPOS et al., 2021; HOLLAS; SPOHR; NUNES, 2021). Os níveis definidos das variáveis estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Quadro de ensaios do planejamento experimental

Ensaio	X_1 (pH)		X_2 (Concentração de DCF (mg.L^{-1}))		X_3 (Dose de adsorvente (g.100mL^{-1}))	
1	(-1)	3	(-1)	25	(-1)	0,15
2	(-1)	3	(-1)	25	(+1)	0,5
3	(-1)	3	(+1)	75	(-1)	0,15
4	(-1)	3	(+1)	75	(+1)	0,5
5	(+1)	9	(-1)	25	(-1)	0,15
6	(+1)	9	(-1)	25	(+1)	0,5
7	(+1)	9	(+1)	75	(-1)	0,15
8	(+1)	9	(+1)	75	(+1)	0,5
9	(-1,68)	0,96	(0)	50	(0)	0,2
10	(+1,68)	11,04	(0)	50	(0)	0,2
11	(0)	6	(-1,68)	8	(0)	0,2
12	(0)	6	(+1,68)	92	(0)	0,2
13	(0)	6	(0)	50	(-1,68)	0,09
14	(0)	6	(0)	50	(+1,68)	0,69
15	(0)	6	(0)	50	(0)	0,2
16	(0)	6	(0)	50	(0)	0,2
17	(0)	6	(0)	50	(0)	0,2

Fonte: Autor.

Os ensaios do DCCR foram realizados em banho termostático (Dubnoff NT232) (Figura 8), utilizando 100 mL da solução aquosa em erlenmeyers de vidro com capacidade de 250 mL, misturados as doses de adsorvente, com tempo de contato de 120 min, velocidade de agitação de 200 rpm e temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 1$ (ZHAO; LIU; QIN, 2017; MAIA et al., 2019; WU et al., 2020; DARRYLE, 2021). Após esse tempo, as amostras foram filtradas em membranas de acetato de celulose com porosidade de $0,45\mu\text{m}$.

Figura 8 - Ensaios de adsorção do planejamento experimental fatorial



Fonte: Autor.

A Tabela 5, apresenta os valores de pH da solução, a concentração inicial de DCF e a dose de adsorvente ajustados de acordo com a matriz de dados. Quando necessário, a solução mãe foi diluída em água ultrapura a fim de ajustar-se a concentração inicial de DCF para cada ensaio, conforme determinado pelo planejamento.

Tabela 5 - Valores das variáveis

		-1,68	-1	0	+1	+1,68
X ₁	pH	0,96	3	6	9	11,04
X ₂	Concentração de DCF (mg.L ⁻¹)	8	25	50	75	92
X ₃	Dose de adsorvente (g.100mL ⁻¹)	0,09	0,15	0,2	0,5	0,69

Fonte: Autor.

Como variável dependente do planejamento, a concentração do DCF no efluente foi avaliada por espectrofotometria através da leitura da absorbância no comprimento de onda 294 nm, conforme está apresentado no item 3.4.1. Assim, após o processo de adsorção foi possível, realizar a leitura da concentração final de DCF e avaliar a percentagem de remoção através da Equação 1:

$$\% \text{ de remoção de DCF} = \frac{(C_0 - C_e) * 100}{C_0} \quad (1)$$

Onde, C_0 é a concentração inicial de DCF na solução (mg.L^{-1}); e C_e é a concentração residual de DCF na solução (mg.L^{-1}).

Posteriormente, a análise estatística dos resultados de todos os ensaios da matriz foi realizada por meio do programa Statistica® (Statsoft, Inc), que possibilitou a obtenção do modelo matemático relacionando à remoção da concentração do DCF com as variáveis testadas. A representação gráfica do modelo, com auxílio do gráfico de superfície de resposta, orientou a determinação da região ótima de operação do processo de adsorção.

3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

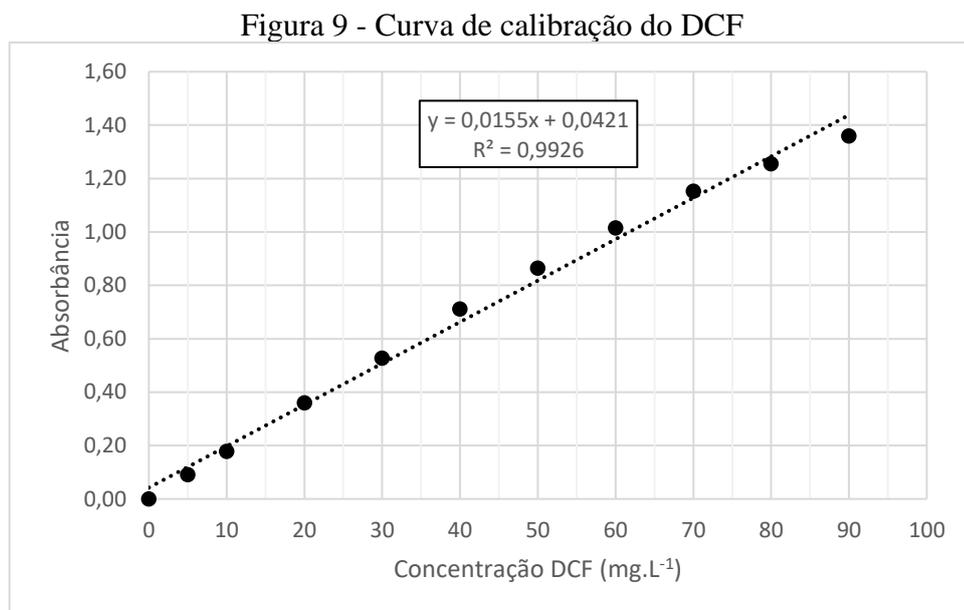
A cinética de adsorção foi realizada em banho termostático (Dubnoff NT232), utilizando erlenmeyers de vidro (250 mL de capacidade máxima, não estéreis e fechados com papel alumínio), com temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$ e velocidade de agitação de 200 rpm. Para este estudo utilizou-se 100 mL da solução aquosa com concentração inicial de DCF de 50 mg.L^{-1} , dose do adsorvente de $0,20 \text{ g.100mL}^{-1}$ e pH 6, totalizando 12 ensaios realizados em duplicata. As amostras foram submetidas a intervalos de tempos diferentes para a análise do processo de adsorção até a obtenção do tempo de equilíbrio, que, representa o momento em que a concentração do adsorvato persiste constante ao decorrer do tempo. Os intervalos para cada retirada do ensaio foram de 10; 20; 30; 45; 60; 90; 120; 150; 180; 240; 300 e 1440 minutos.

Ao retirar cada amostra no intervalo de tempo predefinido, foi realizada a filtragem em membrana de acetato de celulose com porosidade de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ para posteriormente, a leitura da amostra no espectrofotômetro, no comprimento de onda de 294 nm. Os dados obtidos foram analisados através dos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e a equação de Elovich e sua validade determinada pelo coeficiente de correlação (R^2). Também foi possível determinar o tempo de equilíbrio da adsorção do DCF pelo adsorvente produzido.

3.4.1 Leitura das concentrações de DCF

A concentração de DCF é uma das variáveis dependentes do planejamento experimental e foi avaliada por espectrofotometria através da leitura da absorbância no UV-Vis, utilizando espectrofotômetro (Hach Modelo DR/5000). O espectro de absorção no ultravioleta do DCF está na faixa de 200 a 350 nm de comprimento de onda, exibindo máximos em 294 nm.

Desse modo, foi desenvolvida curva analítica para calibração do espectrofotômetro, com o comprimento de onda de 294 nm, utilizando soluções padrões de DCF com concentrações de 5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 mg.L⁻¹. A Figura 9 apresenta a curva encontrada com fator de correlação R de 0,99.



Fonte: Autor.

4 RESULTADOS

4.1 PLANEJAMENTO FATORIAL EXPERIMENTAL

O resultado do planejamento fatorial experimental DCCR que identificou as melhores condições de remoção da concentração de DCF pelo processo de adsorção, está apresentado na Tabela 6. Através da análise estatística, foi possível avaliar de que forma as variáveis independentes (pH da solução, concentração de DCF e dose de adsorvente) influenciaram na remoção da concentração de DCF.

Tabela 6 - Quadro de resultados do planejamento experimental

Ensaio	X ₁ (pH)	X ₂ (Concentração de DCF (mg.L ⁻¹))	X ₃ (Dose de adsorvente (g.100mL ⁻¹))	Remoção da concentração de DCF (%)
1	3	25	0,15	10,1
2	3	25	0,50	21,3
3	3	75	0,15	46,6
4	3	75	0,50	10,0
5	9	25	0,15	45,0
6	9	25	0,50	58,3
7	9	75	0,15	95,2
8	9	75	0,50	21,7
9	0,96	50	0,20	45,9
10	11,04	50	0,20	10,0
11	6	8	0,20	47,0
12	6	92	0,20	81,3
13	6	50	0,09	21,7
14	6	50	0,69	47,6
15	6	50	0,20	92,4
16	6	50	0,20	91,2
17	6	50	0,20	93,6

Fonte: Autor.

Pode-se observar no resultado do planejamento experimental que a melhor remoção de concentração de DCF obtida foi de 95,2% no ensaio 7, com pH 9, concentração de DCF de 75 mg.L⁻¹ e dose de adsorvente de 0,15 g.100mL⁻¹. Porém, os ensaios 15, 16 e 17 obtiveram resultados muito próximos a esse nível de remoção, com pH 6, concentração de DCF de 50 mg.L⁻¹ e dose de adsorvente de 0,20 g.100mL⁻¹. Deste modo, o presente estudo adotou as condições das variáveis centrais como ótima, devido a maior facilidade de ajuste do pH, além de alcançar alta eficiência na remoção de DCF. Por outro lado, os piores resultados para remoção foram nos ensaios 1, 4 e 10 com remoção de DCF em torno de 10% da concentração inicial.

Franco (2018), concluiu no seu estudo de adsorção de fármacos em carvão ativado, que em valores de pH baixos o diclofenaco precipita e valores de pH acima de 10 há uma tendência de diminuição da remoção do fármaco. Além disso, verificou-se que doses de adsorvente muito elevadas, podem gerar agregação de partículas do adsorvente causando queda na eficiência de adsorção.

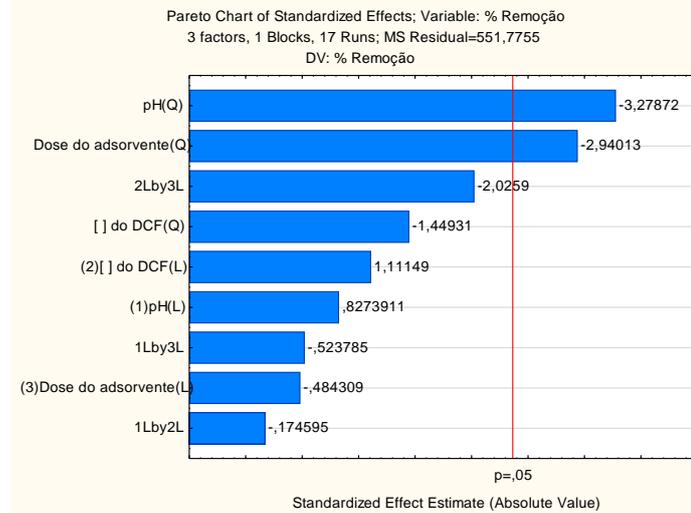
4.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística foi realizada por meio do programa Statistica® (Statsoft, Inc), sendo possível obter a melhor condição de eficiência do experimento além de visualizar os efeitos das variáveis. A Figura 10 ilustra o gráfico de Pareto, no qual apresenta a significância dos resultados, com 95% de confiança, representado pela linha vermelha ($p = 0,05$).

Na Figura 10, as barras horizontais demonstram estatisticamente as influências das variáveis na remoção da concentração de DCF. Essas influências podem ser lineares (L), quadráticas (Q) e de interação linear das variáveis analisadas. Dessa forma, o termo quadrático da variável pH da solução e a dose do adsorvente apresentaram, respectivamente, maior significância estatística, com sinal do efeito negativo para remoção da concentração do DCF. Ou seja, na variável pH da solução, quanto maior for o valor de pH, menor será a remoção da concentração de DCF. Já para a variável dose de adsorvente, quanto maior a dose de adsorvente, menor será a remoção da concentração de DCF.

Estudo realizado por Bacchar et al., (2012) constataram que na remoção de fármacos com carvão ativado preparado a partir de subproduto agrícola do bagaço de azeitona, a eficiência do processo de adsorção de fármacos diminuiu a partir da elevação do pH, principalmente em soluções com níveis de pH alcalinos.

Figura 10 - Gráfico de Pareto para remoção da concentração de DCF em solução aquosa através da adsorção com carvão ativado proveniente de folhas de *Persea americana Mill.* L – Termos Lineares; Q – Termos Quadráticos; 1Lby2L - Interação entre as variáveis analisadas.



Fonte: Autor.

A concentração inicial de DCF da solução não se apresentou estatisticamente significativa, assim como os termos lineares das variáveis e suas interações. Segundo Rodrigues e Iemma (2005), se o efeito da interação entre as variáveis não for significativo, pode-se interpretar de maneira isolada a influência de cada variável no resultado final, o que foi observado no presente estudo.

Com base no gráfico de Pareto, realizou-se o teste ANOVA (conforme Tabela 7), mantendo as variáveis significativas, a fim de averiguar sua significância na remoção da concentração do DCF.

Tabela 7 - Teste ANOVA com os efeitos estimados para as variáveis experimentais avaliadas

	Coefficiente	Efeito	Erro Padrão
pH (L)	Q ₁	10,52	13,54
pH (Q)	Q₁₂	-45,88	12,71
Concentração de DCF (L)	Q ₂	14,13	13,99
Concentração de DCF (Q)	Q ₂₂	-20,28	12,71
Dose de adsorvente (L)	Q ₃	-6,16	13,99
Dose de adsorvente (Q)	Q₃₂	-41,14	12,71
pH vs Concentração de DCF	Q ₁ vs Q ₂	-2,90	16,61
pH vs Dose de adsorvente	Q ₁ vs Q ₃	-8,70	16,61
Concentração de DCF vs Dose de adsorvente	Q ₂ vs Q ₃	-33,65	16,61

Fonte: Autor.

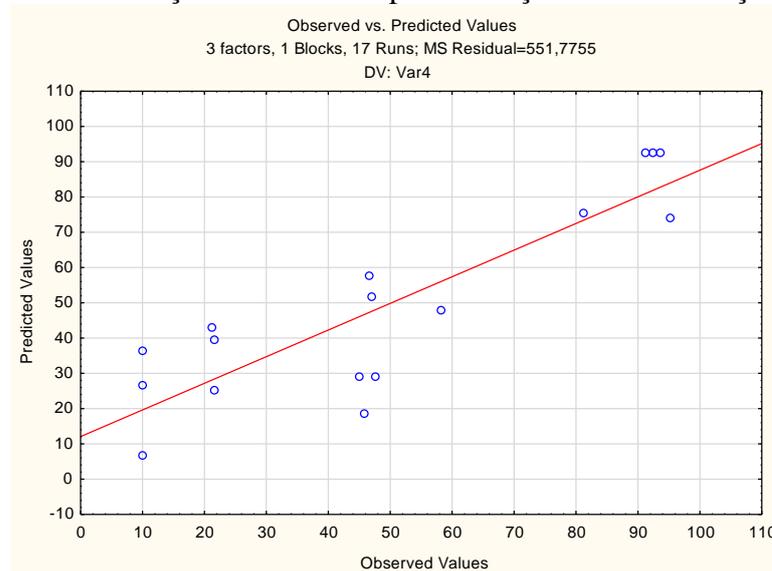
O coeficiente de correlação (R^2) obtido foi de 75,50%, o que demonstra que o modelo preditivo pode explicar aproximadamente 75% dos resultados encontrados de remoção da concentração de DCF do estudo. A Equação 2 representa o modelo de remoção da concentração de DCF, considerando os termos significativos do modelo preditivo em que os coeficientes foram obtidos através do programa Statistica® (Statsoft, Inc). Os valores dos coeficientes foram arredondados na segunda casa decimal.

$$\% \text{ Remoção de DCF} = 92,44 - 22,94X_1^2 - 20,57X_3^2 \quad (2)$$

Onde X_1 é a variável pH da solução e X_3 é a variável dose de adsorvente, ambas variáveis são significativas em termos quadráticos.

Para complementar a validação do modelo encontrado pelos dados estatísticos é possível observar na Figura 11 a distribuição dos resíduos, que apresenta os valores previstos na equação pela reta vermelha e os valores experimentais pelos pontos em azul.

Figura 11 - Distribuição dos resíduos para remoção da concentração de DCF



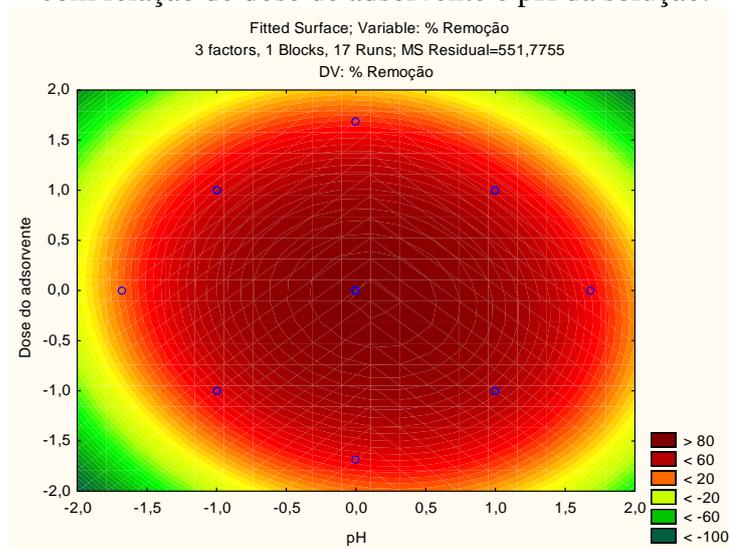
Fonte: Autor.

Observando a Figura 11, nota-se que os valores observados nos ensaios laboratoriais estão relativamente distantes aos esperados na reta do modelo, apresentando desvios tanto positivos quanto negativos. Com isso, as condições mais adequadas para maximizar a remoção da concentração de DCF, podem ser observadas através da superfície de resposta que é construída pelo modelo composto de coeficientes lineares, coeficientes quadráticos e suas

interações, para através de um gradiente de cores representar as condições das melhores eficiências de remoção da concentração de DCF.

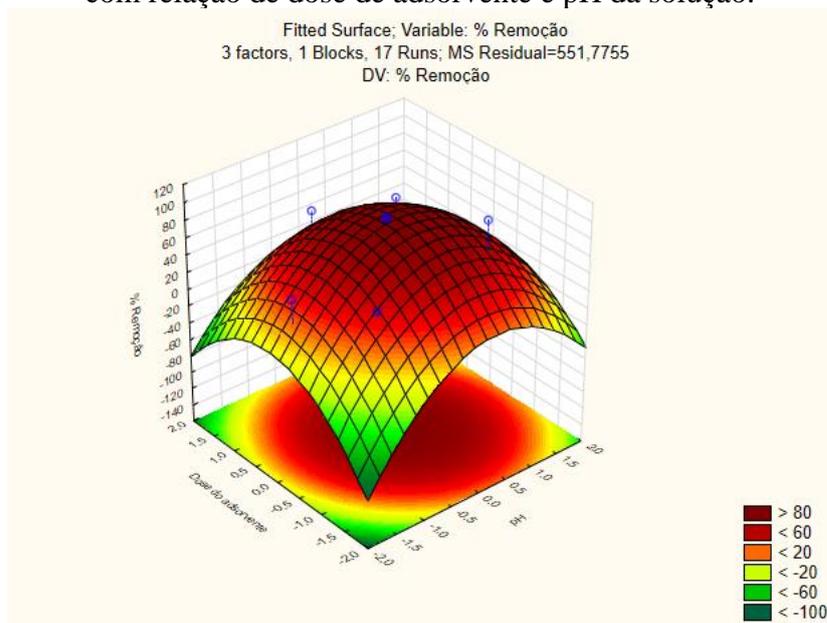
As Figuras 12 e 13 apresentam o gráfico de superfície de resposta, e o gráfico do perfil de contorno, respectivamente, para a remoção da concentração de DCF de solução aquosa, relacionando a dose de adsorvente com o pH da solução para concentrações iniciais de DCF de 50 mg.L⁻¹.

Figura 12 - Superfície de resposta para a remoção da concentração de DCF de solução aquosa, com relação de dose de adsorvente e pH da solução.



Fonte: Autor.

Figura 13 - Perfil de contorno para a remoção da concentração de DCF de solução aquosa, com relação de dose de adsorvente e pH da solução.

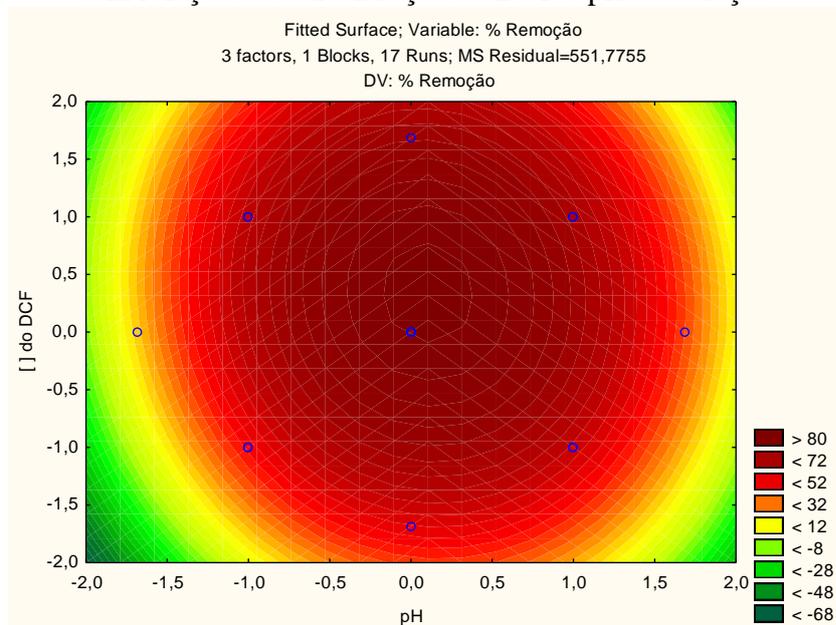


Fonte: Autor.

É possível observar que as remoções da concentração de DCF acima de 80% ocorreram nos pontos centrais das variáveis observadas, nas faixas em que o pH da solução tem valores próximos ao 6 e as doses de adsorvente próximas ao $0,20 \text{ g.}100\text{mL}^{-1}$, de modo que, os valores extremos dessas variáveis tendem estatisticamente a diminuir a eficiência da remoção da concentração de DCF.

As Figuras 14 e 15 apresentam o gráfico de superfície de resposta, e o gráfico do perfil de contorno, respectivamente, para a relação entre a concentração de DCF e o pH da solução, mantendo fixo a dose de adsorvente de $0,20 \text{ g.}100\text{mL}^{-1}$.

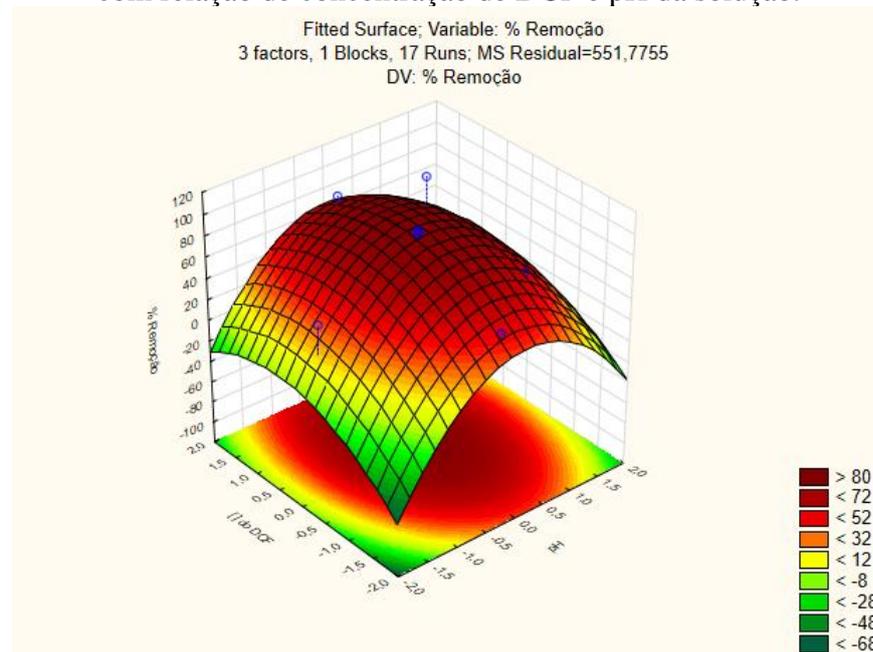
Figura 14 - Superfície de resposta para a remoção da concentração de DCF de solução aquosa, com relação de concentração de DCF e pH da solução.



Fonte: Autor.

É possível observar que as remoções da concentração de DCF acima de 80% também ocorreram próximas aos pontos centrais das variáveis observadas, nas faixas em que o pH da solução tem valores próximos ao 6 e a concentração de DCF próximas ao 50 mg.L^{-1} , de modo que, os valores extremos dessas variáveis tendem estatisticamente a diminuir a eficiência da remoção da concentração de DCF.

Figura 15 - Perfil de contorno para a remoção da concentração de DCF de solução aquosa, com relação de concentração de DCF e pH da solução.



Fonte: Autor.

El Naga et al., (2019) no estudo de remoção rápida de diclofenaco sódico de solução aquosa utilizando carvão ativado derivado do bagaço de cana-de-açúcar, observou que o pH da solução interfere na eficiência do processo de adsorção, e seu adsorvente também demonstrou baixas capacidades de adsorção em pH elevado ($\text{pH} > 10$). Shirani, Song, Bhatnagar, (2020) no estudo de remoção de diclofenaco de solução aquosa usando biocarvão ativado derivado de *Anthriscus sylvestris*, avaliaram que a eficiência da remoção do fármaco teve seu ponto ótimo na faixa de valores de pH entre 5 e 7, e para a influência da dose de adsorvente foi observado uma correlação positiva do aumento da dose com a eficiência de remoção de adsorvatos. Este fato pode ser explicado pelo aumento da área de superfície e dos locais ativos disponíveis no adsorvente, porém, a eficiência de remoção não teve aumentos significativos para doses de adsorvente acima de $0,15 \text{ g} \cdot 100\text{mL}^{-1}$.

Diante disso, com os resultados obtidos foi possível determinar estatisticamente os valores críticos ideais para a máxima eficiência do processo de remoção da concentração de DCF no efluente estudado pelo adsorvente proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* O presente estudo adotou como condição ótima do planejamento experimental as variáveis do ponto central, com valor de pH 6, concentração de DCF de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e dose de adsorvente $0,20 \text{ g} \cdot 100\text{mL}^{-1}$.

4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Com a condição ótima obtida no planejamento experimental (pH da solução 6, concentração de DCF de 50 mg.L^{-1} e dose de adsorvente de $0,20 \text{ g.100mL}^{-1}$), foram realizados os ensaios para o estudo da cinética de adsorção (Tabela 8). Este estudo permite a avaliação do comportamento do processo de adsorção ao longo do tempo, o modelo que melhor explica o processo de adsorção e a determinação do tempo de equilíbrio.

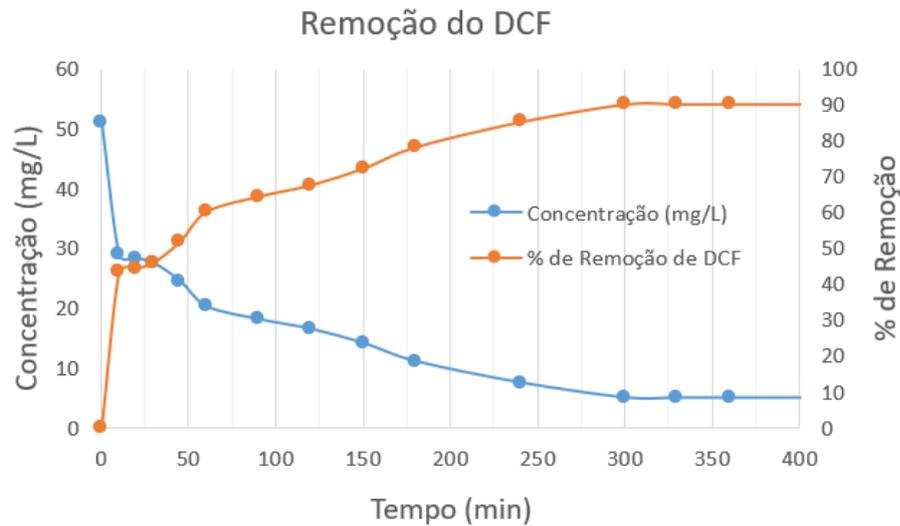
Tabela 8 - Quadro de ensaios da cinética de adsorção

Ensaio	Tempo (minutos)	Concentração Final de DCF (mg.L^{-1})	Remoção da concentração de DCF (%)
1	10	28,86	43,4
2	20	28,36	44,4
3	30	27,50	46,1
4	45	24,52	51,9
5	60	20,30	60,2
6	90	18,13	64,4
7	120	16,50	67,6
8	150	14,12	72,3
9	180	11,09	78,2
10	240	7,52	85,2
11	300	5,01	90,2
12	330	4,98	90,2
13	360	4,97	90,3
14	1440	4,98	90,2

Fonte: Autor.

Os resultados dos ensaios cinéticos apresentados na Tabela 8 foram realizados durante o período de 24 horas em diferentes intervalos de tempo. Desse modo, foi possível a elaboração do gráfico que relaciona a concentração de DCF em mg.L^{-1} e a porcentagem de remoção da concentração de DCF com o tempo em minutos demonstrado na Figura 16.

Figura 16 - Remoção da concentração do DCF



Fonte: Autor.

Como pode ser observado na Figura 16, a adsorção foi muito rápida nos primeiros 10 minutos, alcançando aproximadamente 43% de remoção da concentração de DCF. Após esse período de tempo, de maneira mais lenta, a cinética teve seu ponto de equilíbrio da fase líquida e sólida após 300 minutos, em que apresentou remoção de 90,2%. A última análise da cinética de adsorção posterior, no tempo decorrido de 1440 minutos (24 h), apresentou aproximadamente a mesma remoção, indicando que o equilíbrio já tinha sido alcançado anteriormente.

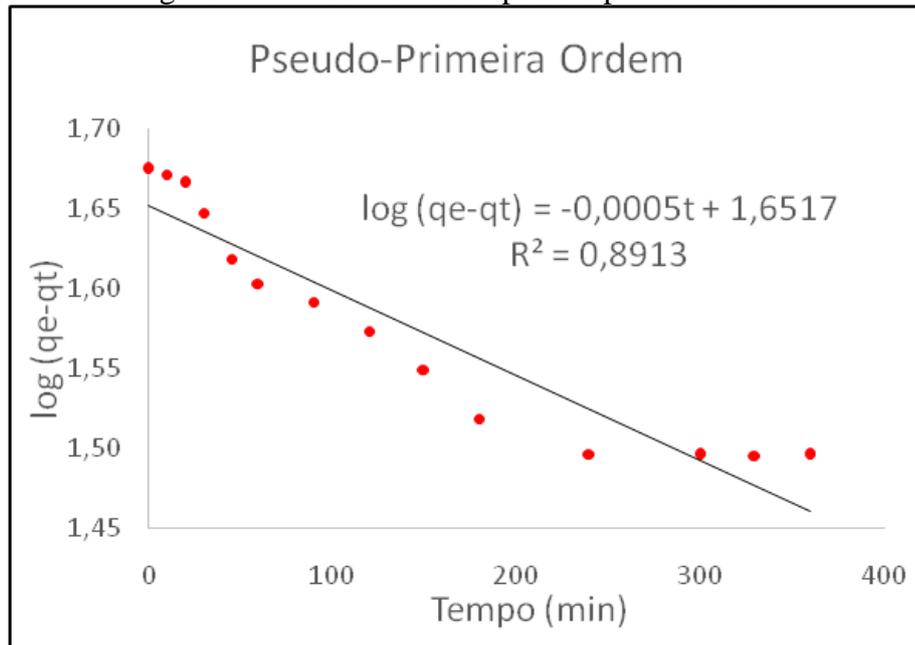
Com a utilização das melhores condições analisadas através do uso do planejamento fatorial experimental para a realização dos ensaios cinéticos, obteve a remoção máxima da concentração de DCF de 90,3%, o que é inferior as remoções obtidas nos ensaios do planejamento. Presumia-se que, ao escolher as melhores condições experimentais do planejamento, seriam atingidas maiores eficiências na remoção da concentração de DCF, porém, os resultados apresentados não ocorreram como previsto. Esse ocorrido pode ser considerado um erro intrínseco no experimento e na análise da concentração do DCF devido a pouca diferença do esperado.

Com o objetivo de analisar o mecanismo cinético que rege o processo de adsorção de DCF em solução aquosa pelo carvão ativado produzido a partir de folhas de *Persea americana Mill.*, baseado nos dados experimentais obtidos, foram avaliados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, equação de Elovich e difusão intrapartícula.

Seus gráficos foram obtidos através das equações linearizadas e dos plots de $\log(q_e - q_t)$ versus t , (t/q_t) versus t , q_t versus $\ln(t)$ e q_t versus $t^{1/2}$, respectivamente.

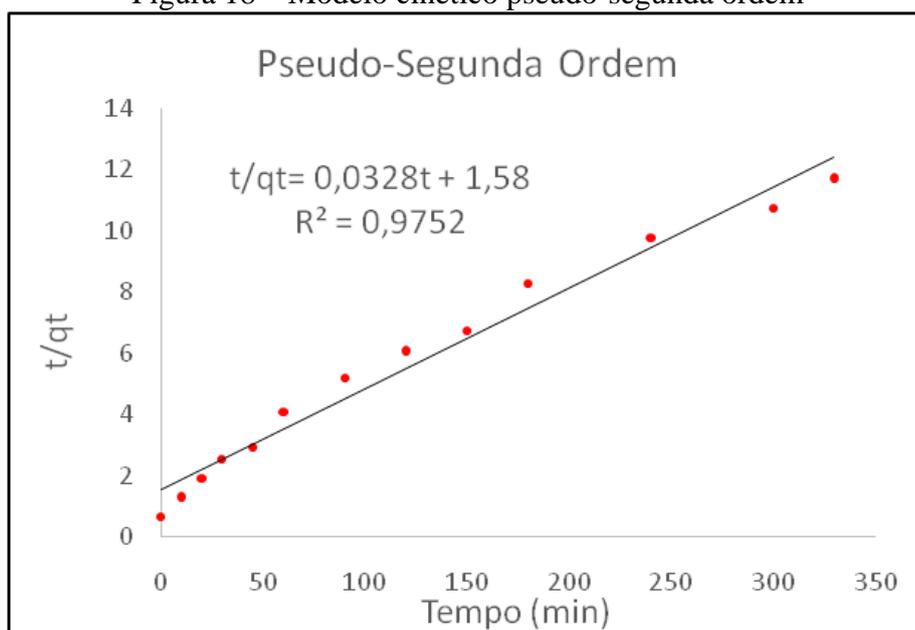
Nas Figuras 17 a 20, estão as representações gráficas com os valores apresentados por pontos vermelhos e o modelo linearizado pela reta em preto.

Figura 17 - Modelo cinético pseudo-primeira ordem



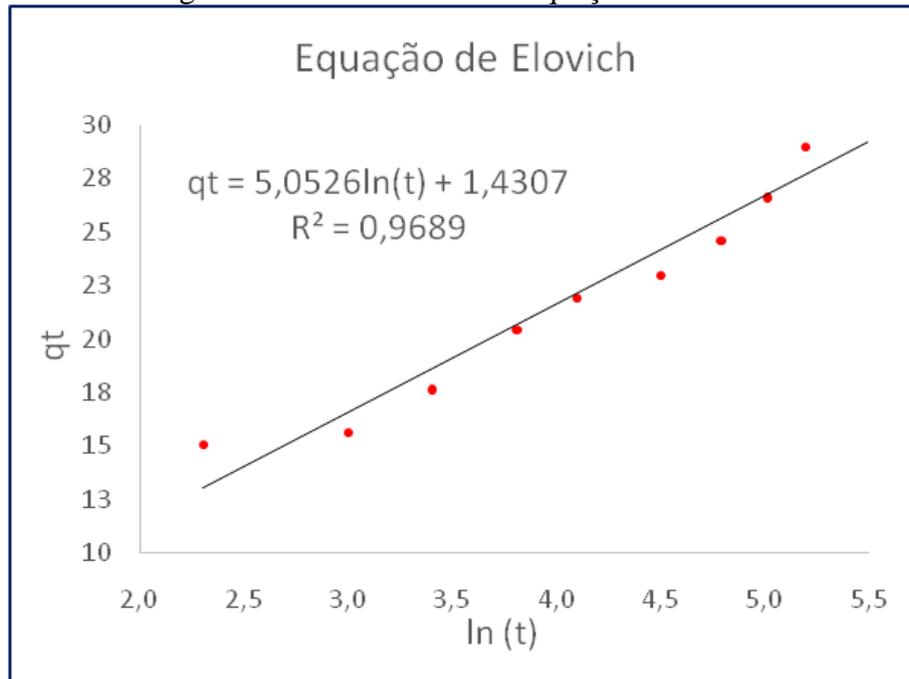
Fonte: Autor.

Figura 18 – Modelo cinético pseudo-segunda ordem



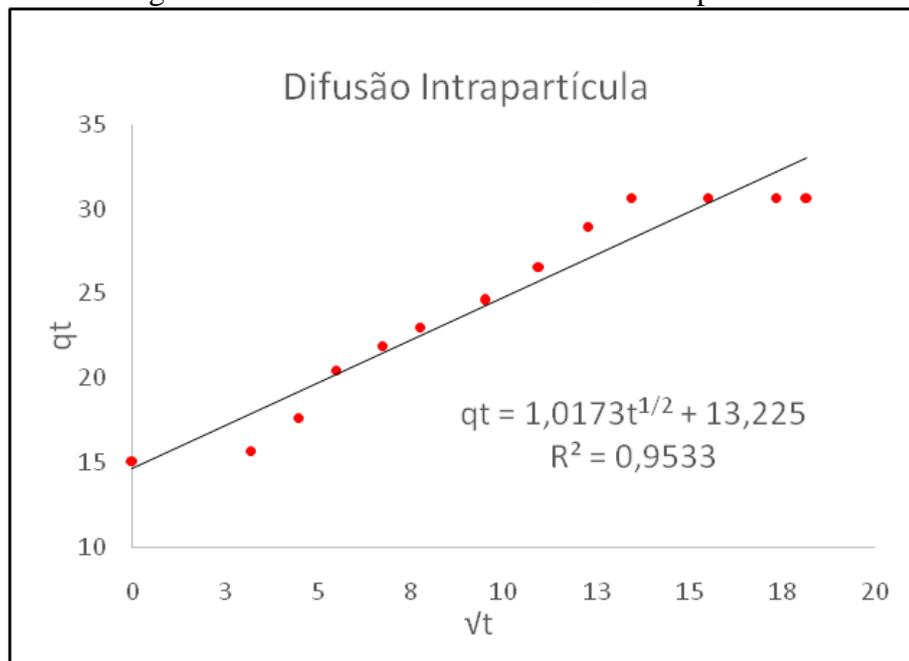
Fonte: Autor.

Figura 19 – Modelo cinético equação de Elovich



Fonte: Autor.

Figura 20 – Modelo cinético de difusão intrapartícula



Fonte: Autor.

Pela análise dos gráficos, é possível observar que o modelo de pseudo-primeira ordem não descreve adequadamente a cinética de adsorção dos dados experimentais, comprovado também pelo baixo valor do seu coeficiente de correlação ($R^2 = 0,89$). Já os modelos de equação

de Elovich e difusão intrapartícula apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais ($R^2 = 0,96$ e 95 , respectivamente). Porém, o modelo que mais se ajustou foi o modelo de pseudo-segunda ordem, que apresentou o coeficiente de correlação $R^2 = 0,97$, de modo que, quanto mais o valor de R^2 for próximo de 1, melhor o modelo descreve o comportamento dos dados experimentais.

Avçu, Uner e Geçgel, (2021) no estudo de remoção de diclofenaco sódico de solução aquosa em carvão ativado de sicômoro, constataram que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem também apresentou melhor ajuste aos dados experimentais e alcançou equilíbrios de adsorção em 2 horas nos seus experimentos. Viotti et al., (2019) na pesquisa de remoção de diclofenaco em solução aquosa por adsorção em vagens de *Moringa oleifera*, observaram que o modelo cinético que forneceu o melhor coeficiente de correlação foi o de pseudo-segunda ordem, indicando que a quimissorção limita o processo de adsorção. Antunes, (2012) em seu estudo de remoção de diclofenaco de sódio em solução aquosa por bagaço de uva Isabel, constatou que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que mais se assemelhou dos seus dados experimentais, sendo que nesse modelo se assume que a etapa de controle da taxa depende das interações físico-químicas entre o adsorvato e os grupos de superfície do adsorvente.

Os parâmetros cinéticos dos modelos cinéticos foram calculados e estão apresentados na Tabela 9.

Segundo Ho e McKay, (1999) para o modelo de pseudo-segunda ordem, a velocidade inicial de adsorção é um parâmetro que pode ser calculado pela Equação 3.

$$h = K_2 q_e^2 \quad (3)$$

Onde, h representa a velocidade inicial de adsorção ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), K_2 representa a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) e q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

É possível observar na Tabela 9, que para o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais desse estudo, os valores dos parâmetros velocidade inicial de adsorção e a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem obtidos foram baixos, o que representa que a cinética de adsorção não é rápida. O valor de q_e demonstra que no equilíbrio foi adsorvido $30,49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ do adsorvato.

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos característicos e coeficientes de correlação

Modelo	Equação	Parâmetros	
Pseudo-primeira ordem	$\log(q_e - q_t) = -0,0005t + 1,6517$	R^2	0,891
		K_1 (L.min ⁻¹)	0,001
		q_e (mg.g ⁻¹)	44,843
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = 0,0328t + 1,58$	R^2	0,975
		K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,001
		h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,021
		q_e (mg.g ⁻¹)	30,488
Equação de Elovich	$q_t = 5,0526 \ln(t) + 1,4307$	R^2	0,96
		α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	6,707
		β (g.mg ⁻¹)	0,199
Difusão intrapartícula	$q_t = 1,0173t^{\frac{1}{2}} + 13,225$	R^2	0,95
		K_d (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	1,0173
		C	13,225

Fonte: Autor.

O modelo de Pseudo-segunda Ordem baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente, o mesmo prediz o comportamento cinético da adsorção. O modelo evidencia que a etapa limitante do processo de adsorção é a quimissorção, ou seja, envolve forças de valência através do compartilhamento ou da troca de elétrons entre o adsorvente e o soluto. Sendo assim, este modelo tem sido empregado para descrever muitos processos de adsorção que envolve mecanismo químico (MELO, 2012).

5 CONCLUSÃO

O presente estudo avaliou a remoção da concentração de diclofenaco de sódio em solução aquosa através do processo de adsorção com carvão ativado proveniente de folhas de abacateiro (*Persea americana Mill.*). O planejamento experimental DCCR demonstrou a variação da eficiência do processo de adsorção com relação as variáveis dos ensaios (pH da solução, concentração inicial de DCF e dose do adsorvente). As melhores condições dos experimentos alcançaram eficiências superiores a 90% de remoção da concentração de DCF.

Através da análise estatística realizada pelo programa Statistica® (Statsoft, Inc), pode-se observar que os parâmetros pH da solução e dose do adsorvente foram significativos no processo de adsorção, e com isso, foi possível determinar através da superfície de resposta e perfil de contorno, as melhores condições para a remoção da concentração de diclofenaco. Desse modo, o presente estudo estabeleceu que os pontos centrais do DCCR foram os pontos ótimos de eficiência do processo de adsorção, em que se obteve remoções da concentração de DCF acima de 90%, com o valor de pH da solução igual a 6 e a dose de adsorvente igual a 0,20 g.100mL⁻¹.

A cinética de adsorção foi avaliada, o equilíbrio do processo de adsorção com as folhas de abacate ocorreu em 300 minutos, com remoção da concentração de diclofenaco de sódio de 90,2%. O modelo cinético que melhor ajustou-se aos dados experimentais foi o modelo de pseudo-segunda ordem, apresentando coeficiente de correlação $R^2 = 0,97$, indicando que a quimissorção limita o processo de adsorção.

Os resultados obtidos neste estudo indicam que o carvão ativado proveniente das folhas de *Persea americana Mill.* demonstrou ser um bom material adsorvente de DCF em solução aquosa, sendo que além de possuir boa eficiência de adsorção, é um material de baixo custo. Sugerem-se para pesquisas futuras o estudo das isotermas de adsorção, que demonstram um passo importante para o entendimento do processo. Além disso, realizar planejamento experimental com outras variáveis experimentais que não foram contempladas nesse estudo e que influenciam diretamente no processo de adsorção, como a temperatura, velocidade de agitação, entre outras.

REFERÊNCIAS

- ALONSO, J. Tratado defitofármacos y nutracéuticos. Rosário, Argentina. Editora Corpus. p.69-72, 2004.
- ÁLVAREZ, Silvia 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.
- AMÉRICO-PINHEIRO, Juliana Heloisa Pinê et al. Ocorrência de diclofenaco e naproxeno em água superficial no município de Três Lagoas (MS) e a influência da temperatura da água na detecção desses anti-inflamatórios. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 22, p. 429-435, 2017.
- ANTUNES, Márjore et al. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chemical Engineering Journal*, v. 192, p. 114-121, 2012.
- AOYAMA, E. D. A.; DELMÃO, F. M. ANTI-INFLAMATÓRIOS NÃO ESTEROIDES (AINES) MAIS VENDIDOS EM FARMÁCIAS COMUNITÁRIAS: REVISÃO DE LITERATURA. *Revista Brasileira Interdisciplinar de Saúde*, 2021.
- AQUINO, Sérgio Francisco de; BRANDT, Emanuel Manfred Freire; CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 18, p. 187-204, 2013.
- ARAUJO, Lennon A. et al. Diclofenac adsorption using a low-cost adsorbent derived from *Guazuma ulmifolia* Lam. fruit via chemical and thermal treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 6, p. 106629, 2021.
- ARIESE, Freek; ERNST, Wilfried HO; SIJM, Dick THM. Natural and synthetic organic compounds in the environment—a symposium report. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 10, n. 3, p. 65-80, 2001.
- AVCU, Tarık; ÜNER, Osman; GEÇGEL, Ünal. Adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution onto sycamore ball activated carbon—isortherms, kinetics, and thermodynamic study. *Surfaces and Interfaces*, v. 24, p. 101097, 2021.
- BACCAR, Rim et al. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical engineering journal*, v. 211, p. 310-317, 2012.
- BARTOLO, Nicolette Sammut; AZZOPARDI, Lilian M.; SERRACINO-INGLOTT, Anthony. Pharmaceuticals and the environment. *Early Human Development*, v. 155, p. 105218, 2021.
- BASTOS, L.C. Adsorção de metais em solução aquosa pelos processos de batelada e coluna de leito fixo utilizando silsesquioxano funcionalizado com 5-amino-1,3,4- tiadiazol-2-tiol. 2015. Tese (Doutor em Ciência dos Materiais). Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira.

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. 3rd International Workshop - Advances in Cleaner Production, São Paulo, SP, 2011.

BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e soluções. *Química nova*, v. 30, p. 651-666, 2007.

BIRKETT, Jason W.; LESTER, John N. (Ed.). Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes. IWA Publishing, 2002.

BISCOLA, Tainara Aparecida. Influência das condições de aplicação do carvão ativado pulverizado na eficiência de remoção de azul de metileno no tratamento em ciclo completo. Mestrado em Tecnologia ambiental. Universidade de Ribeirão Preto. 2019.

BISOGNIN, Ramiro Pereira; WOLFF, Delmira Beatriz; CARISSIMI, Elvis. Revisão sobre fármacos no ambiente. *Revista DAE*, v. 66, n. 210, p. 78-95, 2018.

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

CHEN, Chia-Yang et al. Determining estrogenic steroids in Taipei waters and removal in drinking water treatment using high-flow solid-phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Science of the Total Environment*, v. 378, n. 3, p. 352-365, 2007.

CHEN, Yuxin et al. Endocrine disrupting chemicals in the environment: Environmental sources, biological effects, remediation techniques, and perspective. *Environmental Pollution*, p. 119918, 2022.

CONSELHO FEDERAL DE FARMÁCIA. Uso de medicamentos. Instituto de Pesquisa Datafolha. 2019. Acesso em 22 de mar de 2020.

DA SILVA PINHO, Eliane Alves et al. Tratamento de esgoto sanitário contendo micropoluentes no Brasil: revisão. *Bioenergia em Revista: Diálogos* (ISSN: 2236-9171), v. 7, n. 2, 2017.

DA SILVA, M. N. Determinação de desreguladores endócrinos na água e nos sedimentos do açude Santo Anastácio na cidade de Fortaleza/CE. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, p.95. 2016.

DAMSTRA, Terri et al. Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors. Geneva: World Health Organization, 2002.

DANISH, Mohammed; AHMAD, Tanweer. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 87, p. 1-21, 2018.

DARRYLE, Chesseau M. et al. Influence of plasma-based surface functionalization of palm fibers on the adsorption of diclofenac from water: Experiments, thermodynamics and removal mechanism. *Journal of Water Process Engineering*, v. 43, p. 102254, 2021.

DE ARAÚJO, Ronaldo Kanopf; WOLFF, Delmira Beatriz; CARISSIMI, Elvis. Fármacos em águas residuárias: efeitos ambientais e remoção em wetlands construídos. *A Revista DAE é classificada pelo QUALI/CAPES como periódico B2 na área de engenharia 1 e está adicionada/indexada nas seguintes bases*, v. 67, 2019.

DE CAMPOS, Amanda et al. Adsorção de diclofenaco sódico utilizando carvão vegetal produzido a partir de resíduo da indústria cervejeira. *Anais XXVII Encontro de Química da região Sul*, v. 1, n. 1, p. 64-64, 2021.

DE LIMA SCHILLO, Hellen Cristina Flor et al. ADSORÇÃO DO FÁRMACO DICLOFENACO POR BIOCARVÃO COM USO DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL. *Revista Thêma et Scientia*, v. 11, n. 2, p. 196-216, 2021.

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

DE MELO BARROS, Dayane et al. Disruptores Endócrinos e sua influência na saúde humana. *Brazilian Journal of Development*, v. 5, n. 11, p. 24211-24225, 2019.

DIAMANTI-KANDARAKIS, Evanthia et al. Endocrine-disrupting chemicals: an Endocrine Society scientific statement. *Endocrine reviews*, v. 30, n. 4, p. 293-342, 2009.

DOS ANJOS, ADILSON. Planejamento de experimentos i. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, p. 98, 2005.

DUARTE, Patrícia Fonseca et al. Abacate: Características, benefícios à saúde e aplicações. *Ciência Rural*, v. 46, n. 4, p. 747-754, 2016.

DUARTE-NETO, J. F. et al. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 1, p. 51-59, 2014.

DUTTA, Monal et al. Adsorption of acetaminophen by using tea waste derived activated carbon. *International Journal of Environmental Sciences*, v. 6, n. 2, p. 270, 2015.

EL NAGA, Ahmed O. Abo et al. Fast removal of diclofenac sodium from aqueous solution using sugar cane bagasse-derived activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*, v. 285, p. 9-19, 2019.

EPA, U. S. Special report on Environmental endocrine disruption: An effects assessment and analysis office of research and development. REPA/630/R-96/012. In: Washington DC, 1997.

FALCÃO, Martha de Aguiar et al. Fenologia e produtividade do abacate (*Persea americana* Mill.) na Amazônia Central. *Acta Amazônica*, v. 31, p. 3-9, 2001.

FRANCO, M. A. E. D., 2018. Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

GELLER, Mauro et al. Utilização do diclofenaco na prática clínica: revisão das evidências terapêuticas e ações farmacológicas. *Rev Bras Clin Med*, v. 10, n. 1, p. 29-38, 2012.

GHISELLI, Gislaine; JARDIM, Wilson F. Interferentes endócrinos no ambiente. *Química nova*, v. 30, p. 695-706, 2007.

GRABOSKI, Julia et al. ADSORÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO POR CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE RESÍDUOS DE COURO CURTIDO AO CROMO (III). 2021.

GUIMARAES, K. F. Atividade antioxidante da espécie *Persea americana* comercializada no município de Palmas - TO. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Farmácia). Centro Universitário Luterano de Palmas, Palmas, Tocantins, 2015.

HAAP, Timo; TRIEBSKORN, Rita; KÖHLER, Heinz-R. Acute effects of diclofenac and DMSO to *Daphnia magna*: immobilisation and hsp70-induction. *Chemosphere*, v. 73, n. 3, p. 353-359, 2008.

HERNANDO, María Dolores et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, v. 69, n. 2, p. 334-342, 2006.

HO, Yuh-Shan; MCKAY, Gordon. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HOLLAS, Suely; SPOHR, Guilherme Felipe; NUNES, I. D. S. ADSORÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO COM USO DE CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR. ANAIS DO 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Gramado, 2021. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2021/papers/adsorcao-de-diclofenaco-de-sodio-com-uso-de-carvao-ativado-de-bagaco-de-cana-de-acucar?lang=pt-br>> Acesso em: 01 nov. 2022.

JODEH, Shehdeh 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, p. 32-38, 2016.

KOIFMAN, Sergio; KOIFMAN, Rosalina Jorge; MEYER, Armando. Human reproductive system disturbances and pesticide exposure in Brazil. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 18, p. 435-445, 2002.

LAGERGREN, Stan. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, v. 24, p. 1-39, 1898.

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

LIMA, Lisandra. Avaliação da remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e 17 β -estradiol em águas por adsorção em carvão ativado granular. 2014. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira.

LONAPPAN, Linson et al. Diclofenac and its transformation products: environmental occurrence and toxicity-a review. *Environment International*, v. 96, p. 127-138, 2016.

LUCENA, Luis Medeiros de. Estudo do processo de adsorção com o carvão ativado proveniente do endocarpo de coco (*Coccus nucifera* L.) para remoção de cor, DQO e toxicidade de efluente têxtil. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

MAIA, Gabriella S. et al. Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Powder Technology*, v. 345, p. 140-150, 2019.

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

MATTIETTO, R. de A.; MATTA, VM da. Utilização de um delineamento composto central rotacional para avaliação microbiológica de polpas de açaí pasteurizadas. In: Embrapa Agroindústria de Alimentos-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 19., 2012, Búzios. Anais... São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Química, 2012. p. 3208-3213., 2012.

MEDEIROS, Glauber da Rocha. Adsorção de diclofenaco sódico por óxido de grafeno, carvão ativado pulverizado e granulado. 2020. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

MEHINTO, Alvine C.; HILL, Elizabeth M.; TYLER, Charles R. Uptake and biological effects of environmentally relevant concentrations of the nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceutical diclofenac in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental science & technology*, v. 44, n. 6, p. 2176-2182, 2010.

MELO, D.Q., LIMA, A.C.A., BARROS, A.L., et al., “Equilíbrio de adsorção”, In: Nascimento, R.F., Lima, A.C.A., Vidal, C.B., et al. (eds), *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*, 2. ed., capítulo 2, Fortaleza, Imprensa Universitária, 2020.

MESTRE, A.S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J.M.F.; CARVALHO, A.P. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*, v. 45, p. 1979-1988, 2007.

MIRZAEI, Seyyed Abbas et al. The possible oxidative stress and DNA damage induced in Diclofenac-exposed Non-target organisms in the aquatic environment: A systematic review. *Ecological Indicators*, v. 131, p. 108172, 2021.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D. Contaminantes emergentes em matrizes marinhas do Brasil: ambientes atuais e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, v. 40, p. 1094-1110, 2017.

MURANAKA, C.T. Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NUNES, D. L. Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. e utilização para clarificação de soluções. Belo Horizonte – MG, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos – UFMG, 2009. Dissertação de Mestrado, 117 p.

OAKS, J. Lindsay et al. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, v. 427, n. 6975, p. 630-633, 2004.

RAFATULLAH, Mohd et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, v. 177, n. 1-3, p. 70-80, 2010.

RAMOS, Hayssa Moraes Pintel et al. Descarte de medicamentos: uma reflexão sobre os possíveis riscos sanitários e ambientais. *Ambiente & sociedade*, v. 20, p. 145-168, 2017.

RIBAS, Priscila Pauly et al. Estudos sobre remoção de micropoluentes emergentes em efluentes no Brasil: uma revisão sistemática. *Revista Brasileira de Meio Ambiente*, v. 9, n. 1, 2021.

RIGOBELLO, Eliane Sloboda et al. Eficiência do tratamento de água em ciclo completo na remoção do Diclofenaco Sódico. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 3, p. 13881-13892, 2020.

RIGOBELLO, Eliane Sloboda. Avaliação da remoção de diclofenaco e formação de subprodutos em tratamento de água. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
ROCHA, Robson S. et al. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H₂O₂/fenton em reator eletroquímico. *Química Nova*, v. 32, p. 354-358, 2009.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. Planejamento de experimentos e otimização de processos. Campinas: Ed. Casa do Pão, 2005. 325 p.

RODRIGUES, Sara Lopes. Remoção em fase líquida do fármaco Diclofenac por adsorção em biocarvão. Universidade Nova de Lisboa, 2015. 76 p.

ROGINSKY, S. Z.; ZELDOVICH, Y. B. Die katalische oxidation von kohlenmonoxyd auf mangandioxyd. *Acta Physiochimica URSS*, v. 1, n. 3-4, p. 554-594, 1934.

ROSSET, Morgana et al. Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of diclofenac in wastewater. *Applied Clay Science*, v. 175, p. 150-158, 2019.

SANTOS, Fernanda Abreu dos et al. Uso das escamas da pinha da *Araucaria angustifolia* para biosorção de metais pesados de afluente industrial de galvanoplastia. 2007. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

SANTOS, Lúcia HMLM 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.

SCHIMELL, D. Adsorção dos Corantes Reativos Azul 5g e Azul Turquesa QG em Carvão Ativado Comercial. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SCHMIDT, C. G. Desenvolvimento de Filtros de Carvão Ativado para Remoção de Cloro da Água Potável. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre/RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

SCHNEIDER, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Toledo: Centro de Engenharias e Ciências Exatas da UNIOESTE, 2008. 79 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

SHIRANI, Zahra; SONG, Hocheol; BHATNAGAR, Amit. Efficient removal of diclofenac and cephalexin from aqueous solution using *Anthriscus sylvestris*-derived activated biochar. *Science of the total environment*, v. 745, p. 140789, 2020.

SILVA NETO, L.D.; ANDRADE, R.G.S.A.; SOLETTI, J.I.; MEILI, L.. Aplicação de carvão ativado de osso bovino para remoção de poluente emergente (diclofenaco de sódio) por adsorção. In: 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Gramado, 2018.

SILVA, Fábio Oseias dos Reis et al. Fenologia reprodutiva e caracterização físico-química de abacateiros em Carmo da Cachoeira, Minas Gerais. *Revista Ceres*, v. 61, p. 105-111, 2014.

SODRÉ, F. F. et al. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil). *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, v. 2, n. 2, p. 187-196, 2007.

SONAI, G. G. Ativação de adsorventes carbonosos para a remoção de corantes de efluentes têxteis. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SUCHARA, Eliane Aparecida et al. Desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de fármacos em fluidos biológicos e amostras ambientais por cromatografia líquida e gasosa. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

ŚWIACKA, Klaudia et al. A multi-biomarker approach to assess toxicity of diclofenac and 4-OH diclofenac in *Mytilus trossulus* mussels-First evidence of diclofenac metabolite impact on molluscs. *Environmental Pollution*, v. 315, p. 120384, 2022.

TAMBOSI, J. L. Remoção de Fármacos e Avaliação de seus Produtos de Degradação através de Tecnologias Avançadas de Tratamento. 2008. Tese de Doutorado. Engenharia Química do Centro Tecnológico Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

TEIXEIRA, Josué da Luz. Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir da casca de coco verde. 2020. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

TOMASSONI, Fabíola et al. Remoção de cor de efluente têxtil sintético por processos de eletrocoagulação e adsorção com carvões ativados produzidos a partir de folhas de *Persea americana* Mill. e de *Cassia fistula* L. 2019.

TRAMONTIN, Deise P. et al. Adsorção do corante básico (azul de metileno) por carvão ativado preparado a partir de finos de carvão. In: III Congresso Brasileiro De Carvão Mineral. Gramado, RS. 2011.

USEPA- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Water. 2013.

VALLADARES-CISNEROS, María Guadalupe et al. Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. Revista Ingenierías Universidad de Medellín, v. 16, n. 31, p. 55-73, 2017.

VEIT, Márcia T. et al. Utilização do resíduo de erva-mate como material adsorvente do corante azul de metileno. Eclética Química, v. 39, p. 227-243, 2014.

VIOTTI, Paula Valéria. Utilização de carvão ativado e Moringa oleifera Lam. no processo de adsorção de diclofenaco de águas contaminadas. 2017. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá.

WEBER JR, Walter J.; MORRIS, J. Carrell. Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the sanitary engineering division, v. 89, n. 2, p. 31-59, 1963.

WU, Liyuan et al. Effective adsorption of diclofenac sodium from neutral aqueous solution by low-cost lignite activated cokes. Journal of hazardous materials, v. 384, p. 121284, 2020.

YANG, Yi et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. Science of the Total Environment, v. 596, p. 303-320, 2017.

ZHAO, Yue; LIU, Fei; QIN, Xiaopeng. Adsorption of diclofenac onto goethite: adsorption kinetics and effects of pH. Chemosphere, v. 180, p. 373-378, 2017.