

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

GLEDSON RENAN SALOMÃO

**REMOÇÃO DE DICLOFENACO EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO
POR ADSORÇÃO EM MATERIAL DE BAIXO CUSTO**

Ilha Solteira
2019

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

GLEDSON RENAN SALOMÃO

**REMOÇÃO DE DICLOFENACO EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO
POR ADSORÇÃO EM MATERIAL DE BAIXO CUSTO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de Conhecimento: Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais

Juliana Heloisa Pinê Américo Pinheiro
Orientadora

William Deodato Isique
Coorientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S173r Salomão, Gledson Renan.
Remoção de diclofenaco em água de abastecimento por adsorção em material de baixo custo / Gledson Renan Salomão. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2019 104 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais, 2019

Orientador: Juliana Heloisa Pinê Américo Pinheiro
Coorientador: William Deodato Isique
Inclui bibliografia

1. Anti-Inflamatório. 2. Cromatografia. 3. Fármacos. 4. Isoterma.


Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/3 - 9999



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

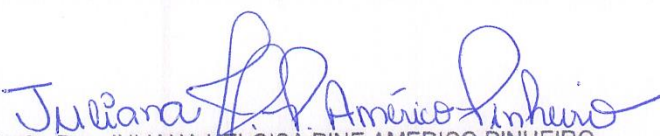
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: REMOÇÃO DE DICLOFENACO EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO POR ADSORÇÃO EM MATERIAL DE BAIXO CUSTO

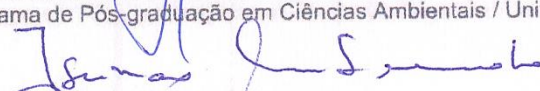
AUTOR: GLEDSON RENAN SALOMÃO

ORIENTADORA: JULIANA HELOISA PINE AMERICO PINHEIRO

COORDENADOR: WILLIAM DEODATO ISIQUE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em ENGENHARIA CIVIL, área: Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais pela Comissão Examinadora:


Profa. Dra. JULIANA HELOISA PINE AMERICO PINHEIRO
Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais / Universidade Brasil


Prof. Dr. TSUNAO MATSUMOTO
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. IVAN ANDRES SANCHEZ ORTIZ
Departamento de Recursos Hidrobiológicos / Universidad de Nariño

Ilha Solteira, 07 de junho de 2019

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, por todas as bênçãos concedidas a mim para a realização desse trabalho.

Aos meus pais Claudedir e Thelma, meus irmãos Erikson e Heverton, que de uma forma única com carinho e amor sempre me apoiaram, cada um tem grande parte nessa conquista.

A minha namorada, Natali, pelo apoio, paciência, carinho e atenção, principalmente nos dias mais difíceis dessa caminhada, mas sempre dedicada.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS) – UNESP, pela oportunidade e apoio institucional.

A Professora Dra. Juliana Heloisa Pinê Américo Pinheiro por ter acreditado em mim e me orientado durante todo esse período com dedicação, obrigado pelos seus ensinamentos, e por sempre ter me dado oportunidades de crescimento, tanto pessoal quanto profissional.

Ao Professor Dr. William Deodato Isique, coorientador que me auxiliou todas as vezes que estive presente no Laboratório de Saneamento, obrigado pelas orientações e oportunidades de aprendizado.

Ao meu Professor e Orientador na graduação, Dr. Marcelo Jacomini Moreira da Silva, pelos ensinamentos, orientações, e pela amizade, você foi o grande incentivador, responsável por eu dar esse grande passo.

A minha amiga e companheira de trabalho Luciana que me apoiou e ajudou no trabalho todas as vezes que precisei me ausentar.

Ao meu amigo e meu diretor no trabalho, Wellington, que não mediu esforços para que eu pudesse concluir esse trabalho.

Ao meu parceiro de estrada e laboratório Claudomiro, que se tornou um grande amigo durante essa caminhada.

E a todos que de alguma forma estiveram presentes nessa jornada e contribuíram para a realização desse trabalho, estou muito grato.

RESUMO

Durante anos utilizou-se a coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção para tratamento de água, contudo com a detecção dos Contaminantes Emergentes (CE's) nos mananciais, como os fármacos, agregou-se aos métodos tradicionais o processo de adsorção, uma técnica avançada para a remoção dos CE's. O objetivo do presente estudo foi desenvolver um material compósito de polietileno de tereftalato (PET) e cinza pesada de cana de açúcar (CPCA) funcionalizado com óxido de ferro (Fe^{3+}) de baixo custo e avaliar a eficiência desse compósito na adsorção de diclofenaco de sódio (DIC) em solução sintética, simulando água de abastecimento para procedimento em batelada e em sistema de fluxo contínuo para aplicação em coluna de leito fixo. Utilizou-se para o procedimento em batelada uma concentração de $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ de DIC e $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ de DIC para o ensaio em coluna de leito fixo. O processo adsorção em batelada iniciou-se com a determinação da massa do adsorvente, para obter a massa necessária para adsorver a quantidade analisada de DIC, seguido pela cinética de adsorção e isoterma de adsorção, avaliando a velocidade de reação e capacidade de adsorção, respectivamente. Por fim, verificou-se como o adsorvente se comportaria em fluxo contínuo por meio do ensaio de coluna em leito fixo. A determinação de massa permitiu concluir que a quantidade de 0,3 g de PETCPCA/ Fe^{3+} é a que melhor se ajustaria à solução trabalho. O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) foi o que se ajustou ao estudo, tendo um coeficiente de determinação (R^2) igual à 0,97. O estudo das isotermas (Lagmuir e Freundlich) foram ajustados para as temperaturas de 25, 35 e 45°C e a curva que melhor descreveu o processo adsorativo foi Lagmuir, que prevaleceu com R^2 superior ao modelo de Freundlich nas temperaturas de 25 e 35°C, porém Freundlich teve evidência na temperatura de 45°C. O compósito de PETCPCA/ Fe^{3+} empacotado em coluna de leito fixo obteve 98% de remoção de DIC, atingindo 35 horas de operação até o ponto de saturação. Por fim, o compósito de PETCPCA/ Fe^{3+} mostrou características satisfatórias para com a remoção de DIC em solução sintética simulando água de abastecimento, atingindo taxas superiores a 90% de remoção de DIC para ensaios em batelada e 98% em leito fixo.

Palavras-chave: Anti-inflamatório. Cromatografia. Fármacos. Isoterma.

ABSTRACT

For years, coagulation, flocculation, decantation, filtration and disinfection for water treatment were used, however with the detection of the Emerging Contaminants (EC's) in the springs, as the drugs, the traditional methods were added the adsorption process, a technique advanced for EC removal. The objective of the present study was to develop a low cost composite material of polyethylene terephthalate (PET) and sugarcane ash (SCA) with iron oxide (Fe^{3+}) and to evaluate the efficiency of this composite in the adsorption of diclofenac sodium (DIC) in synthetic solution, simulating supply water for batch process and continuous flow system for fixed bed column application. A concentration of $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ of DIC and $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ of DIC was used for the batch procedure for the fixed bed column assay. The batch adsorption process was started by determining the mass of the adsorbent to obtain the mass needed to adsorb the analyzed amount of DIC, followed by adsorption kinetics and adsorption isotherm, evaluating the reaction rate and adsorption capacity, respectively. Finally, it was verified how the adsorbent would conduct in a continuous flow through the fixed bed column test. The determination of mass allowed to conclude that the amount of 0.3 g PETSCSA/ Fe^{3+} is the one that would best fit the work solution. The second-order model (SOM) was the one that fit the study, having a coefficient of determination (R^2) equal to 0.97. The isotherms (Lagmuir and Freundlich) were adjusted to temperatures of 25, 35 and 45 °C and the curve that best described the adsorption process was Lagmuir, which prevailed with R^2 higher than Freundlich at temperatures of 25 and 35 °C, but Freundlich had evidence at a temperature of 45 °C. The composite of PETPCSA / Fe^{3+} packed in a fixed bed column obtained 98% removal of DIC, reaching 35 hours of operation until the point of saturation. Finally, the PETPCSA / Fe^{3+} composite showed satisfactory characteristics for the removal of DIC in a synthetic solution simulating supply water, reaching rates of over 90% of DIC removal for batch tests and 98% for fixed bed.

Keywords: Anti-inflammatory. Chromatography. Pharmaceuticals. Isotherm.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Vias de ocorrência de contaminação do meio ambiente e do ser humano por meio de fármacos.....	24
Figura 2	- Estrutura molecular do fármaco diclofenaco de sódio ($C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$).....	27
Figura 3	- Imagem do compósito de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar obtido por meio do Microscópio eletrônico de varredura.....	35
Figura 4	- Espectros infravermelhos do polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar não funcionalizado e funcionalizado.....	36
Figura 5	- Presença de elementos químicos na superfície do compósito polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado conforme investigado pela análise de Espectroscopia de raios X.....	36
Figura 6	- Etapas da cinética de adsorção.....	42
Figura 7	- Possíveis formas de isotermas de adsorção.....	45
Figura 8	- Esquema do sistema descendente de adsorção em coluna de leito fixo.....	49
Figura 9	- Representação esquemática da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo e a curva de ruptura.....	51
Figura 10	- Ensaio de cinética de adsorção em mesa agitadora à temperatura constante de 25°C.....	57
Figura 11	- Modelo de instalação experimental para os ensaios de adsorção de diclofenaco em coluna de leito fixo.....	59
Figura 12	- Diagrama simplificado do processo de microextração líquido-líquido dispersiva (MLLD).....	61
Figura 13	- (a) Perfil cromatográfico de padrões fármacos de DIC. DIC (Tr: 19.54 min.). (b) Perfis espectrofotométricos. Coluna C18 (modelo Shim-pack) comprimento 4,6 x 250 mm e diâmetro de partícula de 5 μ m, comprimentos de onda: 260, 280 e 330 nm.	66
Figura 14	- Curva analítica do diclofenaco.....	67
Figura 15	- Presença de melanterita no compósito de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPA/ Fe^{3+}).....	70
Figura 16	- Estrutura da superfície do polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPA/ Fe^{3+}).....	71
Figura 17	- Ponto de carga zero do polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado PETCPA/ Fe^{3+}	72
Figura 18	- Massa de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado PETCPA/ Fe^{3+} em relação a porcentagem de remoção de diclofenaco em meio aquoso simulando água de abastecimento.....	74
Figura 19	- Regressão linear de pseudo-segunda ordem no processo de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento, a temperatura ambiente utilizando	

	adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe ³⁺) sem adição de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂).....	76
Figura 20 -	Regressão linear de pseudo-segunda ordem no processo de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento, a temperatura constante de 25° C utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe ³⁺).....	78
Figura 21 -	Regressão linear de pseudo-segunda ordem no processo de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento a temperatura constante de 35° C utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe ³⁺).....	79
Figura 22 -	Regressão linear de pseudo-segunda ordem no processo de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento a temperatura constante de 45° C utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe ³⁺).....	80
Figura 23 -	Isotermas de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe ³⁺) e ajustes das curvas de Langmuir para a temperatura 25, 35 e 45 °C.....	86
Figura 24 -	Isotermas de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe ³⁺) e ajustes das curvas de Langmuir para a temperatura ambiente sem adição de peróxido de hidrogênio.....	86
Figura 25 -	Isotermas de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe ³⁺) e ajustes das curvas de Freundlich para a temperatura 25, 35, 45 °C e ambiente.....	87
Figura 26 -	Curva de ruptura do processo de adsorção de diclofenaco em coluna de leito fixo empacotado com material adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe ³⁺) em temperatura ambiente.....	90
Figura 27 -	Porcentagem de degradação do diclofenaco no processo de adsorção em coluna de leito fixo utilizando como material adsorvente, polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe ³⁺) em temperatura ambiente.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	-	Relação de fármacos detectados nas estações de tratamento de esgoto, as respectivas concentrações médias e a classe desses compostos.....	25
Tabela 2	-	Concentrações do fármaco diclofenaco detectadas em diferentes estudos com águas superficiais e sintética em diferentes regiões.....	26
Tabela 3	-	Modelos de equações de isotermas de adsorção de Langmuir.	47
Tabela 4	-	Uso de gradiente para eluição de diclofenaco.....	64
Tabela 5	-	Teores de fortificação, estrutura química, massa molar (MM) e perfil espectrofotométrico do diclofenaco.....	65
Tabela 6	-	Resultados do teste de Student, percentuais de recuperação, desvio padrão relativo e exatidão para os analitos de DIC em amostras de solução sintética fortificadas nos três níveis propostos realizados pelo método de Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (MLLD).....	68
Tabela 7	-	Efeito da dosagem do polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado PETCPCA/Fe ³⁺ em relação à capacidade de adsorção e o percentual de remoção de diclofenaco em meio aquoso simulando água de abastecimento.....	73
Tabela 8	-	Reação de cinética de adsorção e porcentagem de remoção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento em temperatura ambiente sem adição de peróxido de hidrogênio.....	75
Tabela 9	-	Reação de cinética de adsorção e porcentagem de remoção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento a uma temperatura constante de 25° C.....	77
Tabela 10	-	Reação de cinética de adsorção e porcentagem de remoção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento a uma temperatura constante de 35° C.....	78
Tabela 11	-	Reação de cinética de adsorção e porcentagem de remoção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento a uma temperatura constante de 45° C.....	80
Tabela 12	-	Coeficiente de determinação dos modelos de cinética no processo de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe ³⁺) de acordo com a temperatura e presença de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂).....	81
Tabela 13	-	Parâmetros dos ajustes dos modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Difusão intra-partícula aos dados experimentais da cinética de adsorção de diclofenaco no polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe ³⁺) de acordo com a temperatura e presença de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂).....	82

Tabela 14 -	Dados de isoterma de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe ³⁺) à temperatura ambiente sem adição de peróxido de hidrogênio.....	83
Tabela 15 -	Dados de isoterma de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe ³⁺) à temperatura constante de 25° C com adição de peróxido de hidrogênio.....	84
Tabela 16 -	Dados de isoterma de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe ³⁺) à temperatura constante de 35° C com adição de peróxido de hidrogênio.....	85
Tabela 17 -	Dados de isoterma de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe ³⁺) à temperatura constante de 45° C com adição de peróxido de hidrogênio.....	85
Tabela 18 -	Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich das isotermas de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe ³⁺) nas temperaturas de 25, 35, 45 °C e ambiente.....	88

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AINE	Anti-inflamatório não-esteroidal
ASTM	American Society for Testinf and Materials
Ca	Cálcio
CA	Carvão ativado
CAG	Carvão ativado granular
CCL	Lista de candidatos contaminantes
CE's	Contaminantes emergentes
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
Coef. V	coeficiente de variação
CPCA	Cinza Pesada de cana de Açúcar
CPE	Extração em Ponto de Nuvem (Extraction in Cloud Point)
Cu	Cobre
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DIC	Diclofenaco
DIP	Difusão intrapartícula
DPR	Desvio padrão relativo
ETE's	Estações de tratamento de esgoto
Exat	Exatidão
Fe	Ferro
Fe ²⁺	íon ferroso
Fe ³⁺	íon férrico
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
H+	íons hidrogênio
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico
HLLE	Extração Líquido-Líquido Homogênea
HPLC	High performance liquid chromatography
K	Potássio
LD	Limite de Detecção
LLE	Extração líquido – líquido
Log	Logaritmo
LQ	Limite de quantificação

MELLD	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva
MeOH	Metanol
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Matéria orgânica
Na	Sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NAPCOR	National Association for PET container resources
OH ⁻	Hidroxila
PET	Polietileno de tereftalato
pH _{pcz}	pH de potencial de carga zero
POA	Processo oxidativo avançado
PPO	Pseudo-primeira ordem
PSO	Pseudo-segunda ordem
R ²	Coeficiente de correlação
Rec	recuperação
Rpm	Rotações por minuto
S	desvio padrão
S	Enxofre
Si	Sílica
USEPA	United States Environmental Protection Agency
x	média
ZTM	Zona de transferência de massa

LISTA DE SÍMBOLOS

α	fator de separação
$\Delta\%$	variação entre a % final e inicial de B
C	constante relacionada com a resistência à difusão ($\mu\text{g g}^{-1}$)
C_0	concentração do soluto na entrada da coluna (mg.L^{-1})
C_b	ponto de ruptura
C_e	concentração do adsorvato no equilíbrio ($\mu\text{g L}^{-1}$)
C_e	concentração efluente do poluente ($\mu\text{g L}^{-1}$)
C_o	concentração afluente do poluente ($\mu\text{g L}^{-1}$)
C_o	concentração inicial ($\mu\text{g L}^{-1}$)
C_{rup}	concentração de ruptura (mg.L^{-1})
C_{sat}	concentração do soluto na saída da coluna no ponto de ruptura (mg.L^{-1})
C_x	ponto de saturação
D_l	massa específica do líquido teste (g cm^{-3})
D_p	massa específica do propante (g cm^{-3})
E	eficiência de remoção (%)
F	fluxo (mL min^{-1})
K	fator de retenção
k_1	constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
k_2	constante de PSO de taxa de adsorção ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
k_d	coeficiente de difusão intrapartícula ($\mu\text{g g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$)
K_F	constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\mu\text{g}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{ L}^{1/n}$).
K_L	constante de interação adsorvato/adsorvente ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)
$\ln$	logaritmo natural
m	massa (g)
m_b	massa do balão vazio (g)
m_b	massa do balão volumétrico vazio (g)
m_{b+l}	massa do balão + líquido do teste (g)
m_{b+l+p}	massa do balão mais o líquido teste mais o propante (g)
m_p	massa aparente do propante (g)
n	constante relacionada à heterogeneidade da superfície
N	número de pratos
pKa	constante de dissociação

q	massa de adsorvente retido (μg)
Q	vazão ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)
q_e	quantidade adsorvida de diclofenaco no equilíbrio ($\mu\text{g g}^{-1}$)
q_e^2	quantidade adsorvida de diclofenaco ($\mu\text{g g}^{-1}$)
$q_{e\text{calculado}}$	capacidade de adsorção calculada ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
$q_{e\text{experimental}}$	capacidade de adsorção obtida no experimento ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
q_{max}	capacidade máxima de adsorção (μg^{-1})
q_{rup}	quantidade adsorvida no leito até o ponto de ruptura ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
q_{sat}	quantidade adsorvida no leito até o ponto de saturação ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
q_t	quantidade adsorvidas de diclofenaco no tempo t ($\mu\text{g g}^{-1}$)
R_G	fator de separação
R_L	fator de adsorção mais favorável
R_s	resolução
t	tempo (min)
$t_{\text{calculado}}$	Teste de Student
t_G	tempo de gradiente
t_{rup}	tempo de ruptura (min)
V	volume da solução (L)
V_{ap}	volume aparente (cm^3)
V_b	volume de ruptura (cm^3)
V_m	volume morto (cm^3)
V_x	volume de saturação (cm^3)
β	beta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVOS.....	21
2.1	Objetivo Geral.....	21
2.2	Objetivos específicos.....	21
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	23
3.1	Fármacos.....	23
3.2	Diclofenaco (DIC).....	26
3.3	Legislação.....	28
3.4	Processos de tratamento de águas residuais.....	29
3.5	Processos de tratamento de águas de abastecimento.....	30
3.6	Processo de adsorção combinado com processo oxidativo avançado (POA) no tratamento de águas residuárias e águas de abastecimento.....	31
3.6.1	Adsorção.....	31
3.6.2	Adsorventes.....	32
3.6.3	Polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar (PETCPCA) não funcionalizado.....	33
3.6.4	Caracterização do compósito polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizada (PETCPCA/Fe³⁺).....	34
3.6.5	Área Superficial do polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar (PETCPCA/Fe³⁺).....	35
3.6.6	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	35
3.6.7	Processo oxidativo avançado (POA) a partir da reação de Fenton com Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂).....	37
3.6.8	Temperatura.....	38
3.6.9	Massa específica do material adsorvente.....	38
3.6.10	Potencial hidrogeniônico (pH) e o ponto de carga zero (PCZ).....	39
3.7	Processos de adsorção em batelada.....	40

3.7.1	Efeito dosagem.....	41
3.7.2	Cinética de adsorção.....	41
3.7.2.1	Modelo de pseudo-primeira ordem.....	42
3.7.2.2	Modelo de pseudo-segunda ordem.....	43
3.7.2.3	Modelo de difusão intrapartícula.....	43
3.7.3	Isotermas de adsorção.....	44
3.7.3.1	Modelo de Isoterma de Langmuir.....	46
3.7.3.2	Modelo de isoterma de Freundlich.....	48
3.8	Processo de adsorção em coluna de leito fixo.....	49
3.8.1	Curva de ruptura e Zona de transferência de Massa (ZTM).....	50
3.8.2	Parâmetros de eficiência da coluna em leito fixo.....	51
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	54
4.1	Obtenção e preparação do compósito de PETCPCA/Fe ³⁺	54
4.2	Caracterização físico-química do compósito de PETCPCA/Fe ³⁺	54
4.2.1	Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	54
4.2.2	Massa específica do adsorvente.....	55
4.2.3	Ponto de carga zero (pH _{Pcz}).....	55
4.3	Preparação das amostras de solução sintética contendo diclofenaco.	55
4.4	Determinação da massa de PETCPCA/Fe ³⁺ para adsorção de diclofenaco em água.....	56
4.5	Cinética de Adsorção.....	57
4.6	Isoterma de Adsorção.....	57
4.7	Coluna em leito fixo.....	58
4.8	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (MELLD) do diclofenaco.....	59
4.9	Análises cromatográficas.....	61
4.10	Otimização das condições cromatográficas.....	62
4.11	Uso da Eluição Gradiente.....	63
4.12	Validação do método cromatográfico para análise de diclofenaco.....	65
4.12.1	Seletividade.....	65
4.12.2	Precisão e Exatidão.....	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
5.1	Caracterização do PETCPCA/Fe ³⁺	70

5.1.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	70
5.1.2	Massa específica.....	71
5.1.3	Ponto de carga zero (pH _{Pcz}).....	71
5.2	Análise da massa de PETCPCA/Fe ³⁺ para adsorção de diclofenaco em água.....	73
5.3	Cinética de Adsorção.....	74
5.4	Isoterma de Adsorção.....	83
5.5	Processo de adsorção em coluna de leito fixo.....	89
6	CONCLUSÕES.....	92
	REFERÊNCIAS.....	93

1 INTRODUÇÃO

Um dos principais desafios da atualidade é o controle de contaminantes emergentes (CE's) que atingem o solo e a água assim como, a sua remoção de matrizes ambientais, principalmente, da água de consumo humano. Há uma real necessidade de controlar as descargas de contaminantes advindos do despejo de esgoto nos corpos d'água, principalmente pelos métodos convencionais de tratamento, embora fundamentais, muitas vezes ineficazes contra os CE's.

A escassez de água potável no mundo é causada devido à contaminação das águas subterrâneas, em particular, à descarga de efluentes sanitários e industriais não tratados ou parcialmente tratados, nos cursos d'água. A demanda de água potável aumenta a cada dia em função do crescimento exponencial da população e tornou-se um problema a ser resolvido com prioridade (AKAR; UYSAL, 2010).

Os contaminantes emergentes foram detectados em ecossistemas aquáticos e terrestres causando preocupações dos órgãos ambientais de diferentes países por serem substâncias tóxicas e não apresentarem legislação específica, além de serem altamente persistentes aos tratamentos convencionais de água e esgoto. Entre os principais CE's, destacam-se os fármacos, surfactantes, retardadores de chama, hormônios e nanomateriais (PETRIE *et al.*, 2015; SOPHIA; ZHU *et al.*, 2017; LIMA, 2018).

A preocupação ambiental relacionada aos fármacos teve seus primeiros estudos realizados nos Estados Unidos e são da década de 70, detectando a presença de ácido clofíbrico, metabólito dos antilipêmicos clofibrato e etofibrato, em concentração na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, em efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE's) (GARRISON *et al.* 1976).

Porém, apenas no século XXI é que os impactos foram notados de forma abrangente e preocupante, devido a uma maior disponibilidade tecnológica e uso intensivo de produtos farmacêuticos bem como o de cosméticos. O consumo dessas substâncias aumentou na última década e espera-se que aumente ainda mais devido à crescente população mundial e ao aumento da expectativa de vida do ser humano (VAN DER Aa *et al.*, 2011).

Dentre os fármacos considerados de importância ambiental, em relação às quantidades consumidas, toxicidade e persistência no ambiente e aos processos convencionais de tratamento de esgoto e tratamento de água, estão os betas

bloqueadores, analgésicos e anti-inflamatórios, hormônios esteroides, citostáticos e drogas para tratamento de câncer, compostos neuro-ativos, agentes redutores de lipídeos no sangue, antiparasitas e antibióticos. (CARVALHO *et al.*, 2009)

O DIC é um anti-inflamatório não-esteroidal (AINE) com ação analgésica e anti-inflamatória. Esse fármaco não precisa de prescrição médica para ser adquirido pela população e destaca-se por ser um dos compostos mais consumidos e encontrado frequentemente em ambientes aquáticos (PÉREZ-ESTRADA *et al.*, 2005; HUBER *et al.*, 2016; AMÉRICO-PINHEIRO *et al.*, 2017)

A via de entrada do DIC no ambiente ocorre por meio do efluente das estações de tratamento de esgoto (ETE), que possuem capacidades limitadas para a degradação e remoção de um amplo espectro de fármacos. Dessa forma, o DIC atinge o ecossistema aquático assim como, seus metabólitos inalterados ou até mais tóxicos que a própria substância principal ativa do contaminante (HUBER *et al.*, 2016).

A Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº. 357 de 2005, dispõe sobre o enquadramento dos corpos d'água de acordo com seus usos preponderantes, contudo não aborda sobre os CE's nem a respeito da sua toxicidade no ambiente aquático (CONAMA, 2005). A Resolução CONAMA nº. 430 de 2011 complementa a Resolução nº. 357 de 2005, e define parâmetros de tratamento e lançamentos de efluentes no ambiente de acordo com ensaio de toxicidade, porém não há padrões limites estabelecidos para os fármacos (CONAMA, 2011).

Por ter suas moléculas bioquimicamente ativas, o DIC e os fármacos em geral, se tornaram contaminantes ambientais por apresentarem características lipofílicas e baixa biodegradabilidade, o que representa alto potencial para bioacumulação e persistência no ambiente. A persistência desses compostos no ambiente pode induzir efeitos negativos nos organismos aquáticos, por exemplo, a intoxicação dos animais e plantas aquáticas, modificando a cadeia trófica natural (SIRTORI, 2010; AMÉRICO *et al.*, 2012).

Nesse sentido, houve a necessidade de se estudar novas tecnologias para o tratamento de esgoto e da água de abastecimento a fim de remover esses contaminantes emergentes. Os processos de adsorção são os mais utilizados, e desde o início do século XX são objeto de interesse dos cientistas, pois apresentam importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na

proteção ambiental. Esse processo tornou-se uma ferramenta viável no tratamento de esgoto bem como para o tratamento de água de abastecimento (MCKAY, 1996; COONEY, 1999; DABROWSKI, 2001; CRINI, 2005;).

A adsorção consiste em um processo de transferência de massa, entre um material adsorvente ou adsorbente, reagindo com o meio, chamado de adsorvato ou adsorbato. Dentre os materiais adsorventes, destaca-se o CA, contudo ainda um pouco inviável devido ao seu custo comercial. Com isso, pesquisadores buscam por meio de estudos, identificar adsorventes naturais de baixo custo que possam substituir o CA com a mesma ou até melhor eficiência (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Sendo assim, com o aumento das atividades antrópicas no meio ambiente, a preocupação com a falta de água potável é inevitável, e uma dessas preocupações são os fármacos. A contaminação da água potável por DIC é um risco notório e por isso qualquer recurso que auxilie no tratamento desta água é, de fato, importante.

Este trabalho, então, se justifica devido ao compósito estudado, polietileno de tereftalato com cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado com óxido de ferro (PETCPA/Fe³⁺), ser um material com características favoráveis à remoção de DIC da água de abastecimento por meio do processo de adsorção e baixo custo de produção, aproximadamente 0,32 centavos por kg, bem abaixo do custo do CA, que pode variar de 3 a 30 reais por kg para o CA vegetal e mineral, respectivamente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as características do compósito de polietileno de tereftalato com cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado com óxido de ferro (PETCPCA/Fe³⁺) e a sua eficiência como material adsorvente na remoção de DIC em solução aquosa (simulando água de abastecimento).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar o compósito de polietileno de tereftalato com cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado com óxido de ferro (PETCPCA/Fe³⁺);

Determinar a massa do adsorvente de polietileno de tereftalato com cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado com óxido de ferro (PETCPCA/Fe³⁺) para adsorção de DIC em solução trabalho, simulando água de abastecimento em sistema de batelada;

Avaliar a velocidade de adsorção e se esta ocorre predominantemente por interação química ou física de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula;

Analisar a influência da temperatura nos processos de cinética e isoterma de adsorção, de acordo com a interação entre a solução sintética de DIC e o material adsorvente de polietileno de tereftalato com cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado com óxido de ferro (PETCPCA/Fe³⁺);

Ajustar as curvas de isotermas de adsorção de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich, e avaliar o processo adsorptivo ocorre em monocamadas ou multicamadas e;

Determinar o tempo de saturação da coluna de leito fixo utilizando o adsorvente de polietileno de tereftalato com cinza pesada de cana de açúcar

funcionalizado com óxido de ferro (PETCPA/Fe³⁺) em fluxo contínuo de solução de DIC, simulando água de abastecimento.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 FÁRMACOS

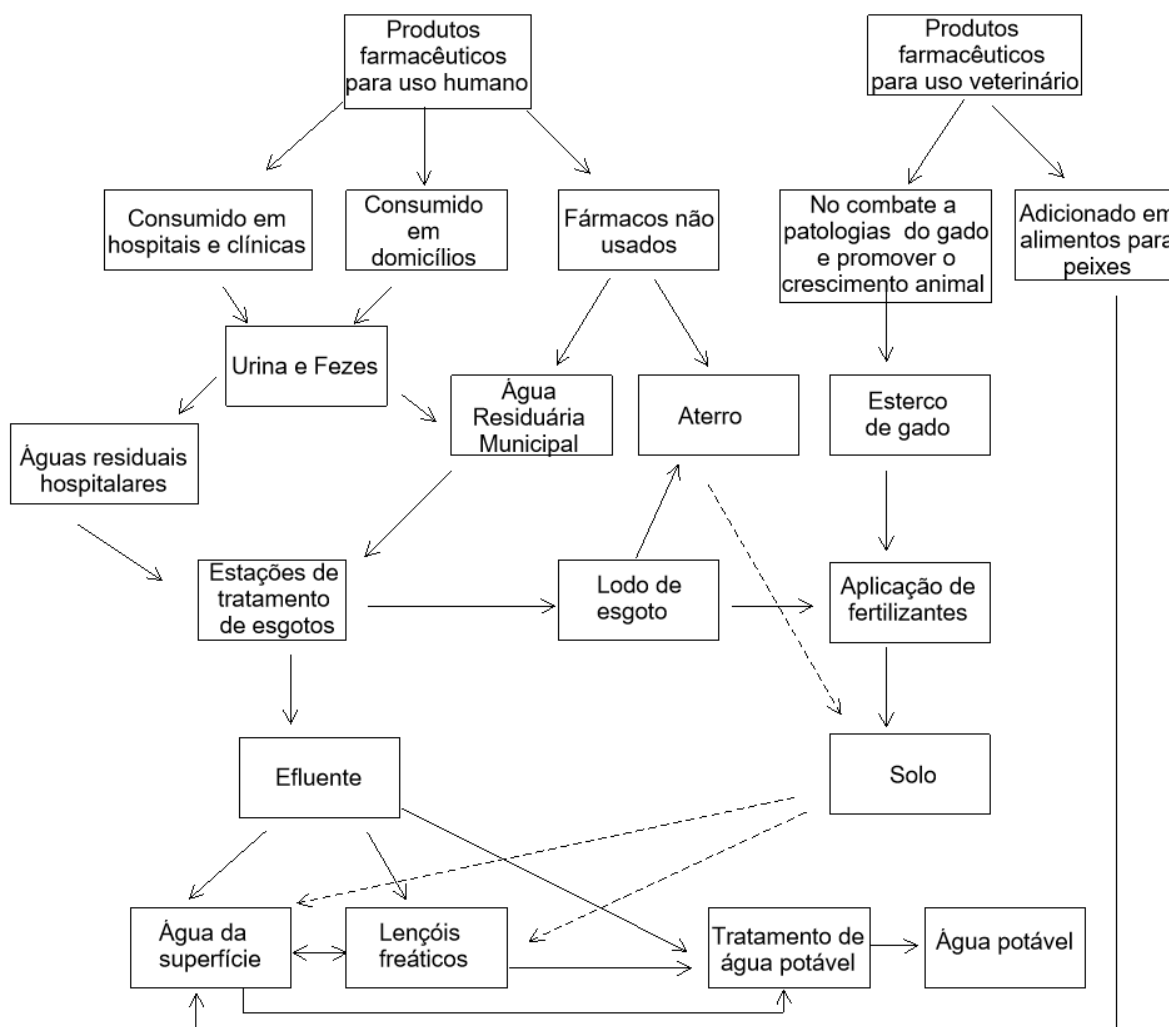
Os CE's compreendem a um amplo grupo de contaminantes detectados em baixas concentrações (ng.L^{-1} e $\mu\text{g.L}^{-1}$) nos ecossistemas aquáticos. Eles são uma classe de substâncias antropogênicas em expansão, consistindo principalmente de fármacos, produtos de higiene pessoal, pesticidas, desreguladores endócrinos e produtos industriais, como retardadores de chama e plastificantes (PETRIE *et al.*, 2015).

Os fármacos são despejados sistematicamente nos cursos d'água por meio de águas residuais e despertam a atenção dos cientistas devido a sua presença no ambiente (GROS *et al.*, 2012). Alguns riscos para os organismos aquáticos que estão associados à exposição a produtos farmacêuticos são conhecidos, como câncer, infertilidade, feminização de peixes e resistência bacteriana (CALIMAN; GAVRILESCU, 2009).

Existem várias fontes e vias possíveis para a ocorrência de fármacos no ambiente (Figura 1). Essas substâncias são parcialmente metabolizadas e excretadas na urina e fezes e tem como destino um sistema de tratamento de águas residuais e, por fim, água de abastecimento (HEBERER, 2002; JONES *et al.*, 2005). Ainda, alguns medicamentos não utilizados, excedentes, ou com prazo de validade expirado podem ser dispostos em vasos sanitários, embora este tipo de prática não seja recomendado (IKEHATA *et al.*, 2007).

Outro fator importante é o despejo de esgoto *in natura* lançado diretamente nos corpos receptores com alta carga orgânica. Nesse efluente as estruturas dos compostos farmacológicos estarão biologicamente ativas sendo prejudicial ao ecossistema aquático. O risco à biota aquática devido ao lançamento de esgoto *in natura* ou tratado é considerado como principal contribuinte para a introdução de fármacos no meio hídrico (BRANDT *et al.*, 2013).

Figura 1 - Vias de ocorrência de contaminação do meio ambiente e do ser humano por meio de fármacos



Fonte: Adaptado Ikehata *et al.* (2007).

Os valores de concentrações dos fármacos detectados em águas naturais são tipicamente inferiores ao dos níveis de dosagem médica recomendada administrados em pacientes com alguma enfermidade, porém estudos que avaliaram o risco de toxicidade para o ecossistema, indicaram efeitos adversos para os organismos aquáticos e terrestres (DAUGHTON; TERNES, 1999; KHETAN; COLLINS, 2007). A Tabela 1 apresenta alguns dos fármacos detectados nas estações de tratamento de esgoto, as respectivas concentrações médias e a classe desses compostos.

Tabela 1 - Relação de fármacos detectados nas estações de tratamento de esgoto, as respectivas concentrações médias e a classe desses compostos.

Fármaco	Concentração efluente tratados (ng.L⁻¹)	Classe do fármaco
Atenolol	1445	Bloqueador beta-adrenérgico cardiosseletivo
Cafeína	327	Estimulante do sistema nervoso central
Carbamazepina	250	Anticonvulsivo
Codeína	531	Analgésico
Diclofenaco	1868	Agente anti-inflamatório
Furosemida	1021	Diurético
Gabapentina	13200	Anticonvulsivo
Gemfibrozil	1736	Agente regulador de lipídios
Hidroclorotiazida	5478	Diurético
Ibuprofeno	24	Agente anti-inflamatório com propriedades analgésicas
Levetiracetam	12500	Anticonvulsivo
Mepivacaína	26	Anestesia local
Metoprolol	4100	Bloqueador beta
N-Acetil-4-Amino-Antipirine (4-AAA)	3413	Metabolito de metamizol
Naproxeno	421	Agente anti-inflamatório com propriedades analgésicas e antipiréticas
N-Formil-4-Amino-Antipirine (4-FAA)	6550	Metabolito de metamizol
Ofloxacina	357	Agente antibacteriano
Paraxantina	1156	Estimulante do sistema nervoso central psicoativo. metabólito da cafeína
Sulfametoxazol	332	Agente antibacteriano
Valsartan	29700	Antagonista do receptor da angiotensina

Fonte: Adaptado de Teijon *et al.* (2010) e Gurke *et al.*, (2015)

Os dados apresentados na Tabela 1 foram obtidos a partir de análises realizadas em unidades de ETEs da Espanha e Alemanha, sendo possível analisar as concentrações de cada contaminante emergente. Os processos adotados para o tratamento de esgoto na Espanha se baseiam no pré tratamento, posteriormente lodos ativados e por fim um tratamento terciário, como por exemplo o processo de

clarificação. De forma equivalente ocorre na Alemanha, onde o processo de tratamento de água residuária se dá por meio de remoção biológica.

A detecção e quantificação dessas substâncias nas ETEs ou no próprio ecossistema aquático ocorre por meio de análises cromatográficas, que é um método de separação físico-químico dos componentes de uma mistura, geralmente água e a contaminantes, como por exemplo, o anti-inflamatório DIC (COLLINS *et al.*, 2009). A Tabela 2 apresenta as concentrações de DIC detectadas em águas superficiais e sintética de acordo com a localidade e origem apresentada no estudo.

Tabela 2 – Concentrações do fármaco diclofenaco detectadas em diferentes estudos com águas superficiais e sintética em diferentes regiões.

Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Origem	Referência
4,0	Água superficial – Brasil	GHISELLI, 2006
19 a 193	Água superficial – Brasil	VERAS <i>ET AL.</i> , 2019.
1,2	Água superficial - Alemanha	TERNES, 1998
7,7	Água superficial - Antártica do Norte	GONZÁLEZ-ALONSO <i>et al.</i> , 2017

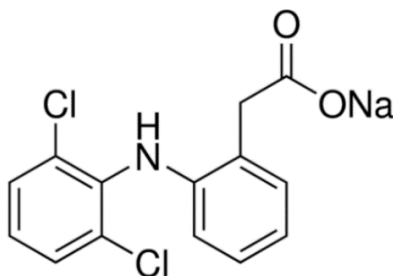
Fonte: Próprio autor

É importante ressaltar que os valores de concentrações encontradas nos trabalhos em águas superficiais estão próximos se analisarmos os três estudos em diferentes países. Contudo, nos estudos de solução trabalho, estas concentrações possuem valores mais elevados para que seja possível analisar com precisão os resultados a eficiência dos adsorventes.

3.2 DICLOFENACO (DIC)

O DIC (ácido 2 - [(2,6-diclorofenil) amino] fenilacético) é considerado um anti-inflamatório não esteroide (AINE) não seletivo, seus efeitos anti-inflamatórios ocorrem por meio da inibição das enzimas ciclooxigenase (COX) (ALTMAN *et al.* 2015). Além disso, esse fármaco tem uma estrutura do ácido fenilacético com propriedades analgésicas, anti-inflamatórias e antipiréticas (ALTMAN *et al.* 2015). A Figura 2 apresenta a estrutura molecular do DIC.

Figura 2 - Estrutura molecular do fármaco diclofenaco de sódio ($C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$).



Fonte: Sigma-Aldrich (2019).

O DIC de sódio é muito utilizado para eliminar dores e inflamações causadas por doenças reumáticas, podendo ser administrado por via oral, retal e intramuscular. É eliminado principalmente pelo metabolismo hepático e apresenta excreção urinária e biliar. Aproximadamente 35% da dose de DIC administrada pelo usuário é conjugada na bile, e 65% da dose é excretada na urina (TODD; SORKIN, 1988; ALTMAN *et al.* 2015).

A baixa biodegradabilidade do DIC geralmente resulta em baixas taxas de eliminação durante o tratamento biológico de efluentes, e apenas uma porção menor é adsorvida ao lodo (VIENO; SILLANPÄÄ, 2014). Verlicchi *et al.* (2012) relataram uma taxa média de remoção de 3% a 60% para DIC, dependendo do processo de tratamento nas ETEs. Esse anti-inflamatório é um dos poucos produtos farmacêuticos que pode ser detectado na água potável (VULLIET; CREN-OLIVE, 2011).

Alguns fármacos (incluindo o DIC) são biologicamente ativos em baixas concentrações e têm potencial para se acumular em organismos aquáticos (BRAUSCH; RAND, 2011; LILLICRAP *et al.*, 2011; TANOUE *et al.*, 2015). A ocorrência destes contaminantes em água potável e em água destinada à irrigação pode representar problemas de saúde e um desafio ao gerenciamento de água em muitas regiões. Outro problema, são as regiões nas quais a escassez de água e/ou tratamento desta não seja o mais eficiente e acabe por fim, em uma distribuição de água não tratada adequadamente (SHARMA, *et al.*, 2019).

A molécula de cloro presente na estrutura do DIC quando na presença de substâncias húmicas na água de abastecimento podem gerar subprodutos como os potenciais cancerígenos, trihalometanos por meio de reações de halogenação e oxidação, originando tais compostos (WHO, 2008).

3.3 LEGISLAÇÃO

A legislação nacional sobre lançamento de efluente nos corpos d'água é atendida pela Resolução CONAMA nº. 357 de 2005 (CONAMA, 2005) complementada pela Resolução CONAMA nº. 430/2011 (CONAMA, 2011), que enquadra os corpos receptores de efluentes e estabelece parâmetros máximos de substâncias inorgânicas, orgânicas, de acordo com as classes de cada corpo d'água, bem como o controle dos corpos receptores a partir de ensaios de toxicidade. Porém, não são determinados os valores máximos permitidos para o lançamento dos CE's em corpos d'água receptores.

A qualidade do efluente lançado nos rios está diretamente relacionada às características da água bruta utilizada no abastecimento público, uma vez que muitos corpos receptores d'água são também fontes de abastecimentos urbanos. A Portaria nº. 2.914 do Ministério da Saúde de 2011 (BRASIL, 2011) define os padrões de potabilidade da água e determina os valores máximos permitidos para os parâmetros físico-químicos e bacteriológicos, nesse último caso, a ausência de *Escherichia coli* e coliformes totais. Contudo, nota-se que limites máximos para os contaminantes emergentes não são abordados pela portaria.

A Comunidade Europeia estabeleceu a Diretiva 2000/60/CE em 23 de outubro de 2000, denominada como "Water Framework Directive". Trata-se de um meio jurídico que define um plano de gestão para alcançar uma boa qualidade da água por intermédio da redução de emissões de substâncias prioritárias e busca de novas tecnologias no processo de tratamento de águas residuais.

A partir disso, por meio da Decisão 2455/2001/CE de novembro de 2001, foi elaborado a primeira lista dos principais compostos que deveriam ser considerados substâncias prioritárias em relação ao meio aquático. Eles foram definidos com base em sua toxicidade ou capacidade de bioacumulação. Dentre eles podem-se citar o mercúrio, chumbo, cádmio, benzeno e níquel (SILVA, 2017).

Essa lista dos compostos prioritários com elevado risco ambiental vem sendo atualizada periodicamente, e em uma de suas últimas atualizações, na Decisão de Execução (UE) 2015/495, o DIC estava presente na lista de substâncias prioritárias aprovadas com limite máximo de detecção de 10 ng.L^{-1} (SILVA, 2017).

Nos Estados Unidos foi criado o "Contaminant Candidate List – (CCL)", que nada mais é do que uma lista contendo algumas substâncias não regulamentadas,

mas que necessitam de estudos mais profundos para avaliar os reais efeitos e riscos à saúde e os dos níveis as quais elas podem inferir no abastecimento de água potável. Destacam-se nessa lista os hormônios 17β -estradiol, estriol, estrona e etinilestradiol (USEPA, 2016).

Como mencionado, na Resolução CONAMA nº. 430 de 2011 não há padrões para esses micropoluentes, de forma que se observa poucas alterações realizadas ao longo dos anos relacionadas aos limites aceitáveis para muitas substâncias, principalmente fármacos, que precisam da atenção dos legisladores para que possam ser incluídos na legislação nacional atual.

3.4 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

Cada processo empregado no tratamento de água residuária visa à remoção máxima dos contaminantes, respeitando os parâmetros de lançamentos de efluente sanitário nos corpos d'água, estabelecidos na Resolução CONAMA nº. 357 de 2005 (CONAMA, 2005), complementada pela Resolução nº. 430 de 2011 (CONAMA, 2011). Os processos biológicos são os mais frequentemente utilizados porque permitem o tratamento de grandes volumes, conseguem alcançar altas taxas de remoção de matéria orgânica (MO) e os custos são relativamente baixos (MELO *et al.*, 2009). De acordo com Von Sperling (2017) o tratamento de efluentes pode ser classificado como:

Tratamento preliminar: remoção de sólidos grosseiros, de gorduras e areia;
Tratamento primário: remoção de sólidos sedimentáveis e parte da MO, predominando os mecanismos físicos;

Tratamento secundário: demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em suspensão: MO em suspensão, e DBO solúvel: MO em forma de sólidos dissolvidos;

Tratamento terciário: remoção de nutrientes, organismos patogênicos, compostos recalcitrantes, metais pesados, sólidos inorgânicos dissolvidos e sólidos em suspensão remanescente.

Sabe-se que vários compostos persistem após o processo de tratamento terciário. Gurke *et al.* (2015) estudaram sobre a remoção de fármacos em ETE's convencionais da Alemanha, e observaram a ineficiência dos processos convencionais para a remoção de fármacos nos efluentes, visto que as

concentrações desses compostos na entrada e na saída da ETE estavam praticamente iguais.

De acordo com Von Sperling (2017), para determinar a eficiência de remoção de determinado poluente em uma etapa do tratamento aplica-se a Equação 1.

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Em que:

E = Eficiência de remoção (%); C_0 = Concentração afluente do poluente ($\mu\text{g L}^{-1}$) e C_e = Concentração efluente do poluente ($\mu\text{g L}^{-1}$).

3.5 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO

De acordo com a Portaria do Ministério da Saúde nº 2914 de 2011 (BRASIL, 2011), os processos a serem aplicados em um sistema de tratamento de água são dependentes principalmente da qualidade da água do manancial de captação e, principalmente das substâncias que se deseja retirar dessa água. Vale ressaltar que água potável é aquela que atenda os valores permitidos pela portaria, livre de bactérias e vírus, que podem causar doenças, assim como, os parâmetros físico-químicos abaixo dos valores estabelecidos pela mesma. Dessa forma, é imprescindível o controle dessas substâncias durante o tratamento de água.

O processo mais comum de tratamento, nos grandes centros urbanos, é o convencional que envolve as etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção (PROSAB 2001; RECESA, 2008, PAIVA; PARREIRA 2012)

Inicia-se o processo de tratamento com a pré cloração e pré alcalinização para regular o pH. A etapa seguinte é a coagulação, na qual a água recebe a dosagem de coagulantes, como por exemplo o sulfato de alumínio e sulfato férrico para que possa haver a interação entre as partículas que formarão flocos e serão removidas.

Na etapa de floculação há uma mistura lenta da água, o que irá auxiliar na formação dos flocos. A água com os flocos é direcionada ao reservatório de decantação, onde as partículas unidas irão se sedimentar e a água irá decantar para o tanque de filtração. O processo de filtração poderá ser ascendente ou

descendente, e o leito de filtração, contendo partículas do meio filtrante, como areia e Carvão ativado granular (CAG). Após essa etapa, ocorre a adição de cloro e flúor, de acordo com os limites estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde nº 2914 de 2011.

Ao final do processo a água deverá estar em condições para ser distribuídas à população, contudo há estudos recentes que revelam a presença de DIC em águas de abastecimento. Ghiselli (2006) em seu estudo sobre a qualidade das águas que abasteciam as residências na região de Campinas -SP constatou a presença de DIC abaixo do limite de quantificação de $4,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ em amostra de água da torneira.

No estudo realizado por Stackelberg *et al.* (2007), sobre a presença de contaminantes em amostras de água de abastecimento, foi constatado que a água após o tratamento convencional (coagulação, floculação, sedimentação e filtração), incluindo ao final a desinfecção com cloro e filtração em CAG em ETA ainda havia concentrações de fármacos, e de outros contaminantes. De acordo com os autores, a etapa de clarificação foi capaz de remover 15% dos compostos orgânicos (coagulação, floculação e decantação), a desinfecção, 32%, e o processo de adsorção em CAG, removeu 53%. Sendo observado que a adsorção é uma grande aliada no processo de tratamento de água, tendo como objetivo uma melhor qualidade da água oferecida.

3.6 PROCESSO DE ADSORÇÃO COMBINADO COM PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA) NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESÍDUÁRIAS E ÁGUAS DE ABASTECIMENTO

3.6.1 Adsorção

O processo adsorção utilizando o CA é uma alternativa amplamente utilizada pelas ETAs e é aplicada no tratamento de água para remoção de sabor, odor e cor, bem como na retirada de substâncias como os CEs, que são altamente resistentes ao processo convencional, e subprodutos da desinfecção (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

A adsorção é uma alternativa bastante empregada na remoção de fármacos de efluentes devido a seu baixo custo, eficiência, simplicidade e facilidade de

operação (ALJEBOREE, *et al.* 2017; ABKENAR, *et al.* 2015). Os processos adsorptivos consiste na operação de transferência de massa, que é a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O material que se acumula na interface do produto que irá realizar a adsorção é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato, e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula (aquela responsável pela remoção do poluente), de adsorvente (RUTHVEN, 1984).

As reações de adsorção ocorrem por meio da interatividade, que pode ser tanto química quanto física. A interação química, quimissorção, depende da atratividade adsorvente/adsorvato, que criam ligações, que podem ser de forte atração. Por outro lado, a interação física, fissorção, pode ser classificada como uma ligação fraca, uma vez que estará relacionada à área superficial (poros) disponíveis do adsorvente. (NASCIMENTO *et al.*, 2014.)

Devido às reações de adsorção serem resultados de combinações entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química, os fatores que podem influenciar esse procedimento são vários, tais como: propriedades do adsorvato e do adsorvente, área superficial (porosidade, temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio. (NASCIMENTO *et al.*, 2014; FERREIRA, 2018).

3.6.2 Adsorventes

Os adsorventes são sólidos com certa porosidade que têm uma área superficial elevada para uma dada massa, o que gera a capacidade de acesso do micropoluentes ao sítio ativo. Dentre os quatro adsorventes mais utilizados comercialmente encontram-se o CA, zeólitas, sílica gel e alumina ativada, justamente pela grande área superficial que é possível observar nesses materiais (MOREIRA, 2010).

Em particular, a eficácia da adsorção em carvões ativados para remoção de uma grande variedade de contaminantes de águas residuais tornou esse material a alternativa ideal para outras opções de tratamento mais caras. No entanto, o CA apresenta várias desvantagens sendo bastante dispendioso, tem dificuldade na regeneração e não é seletivo. (YAGUB *et al.*, 2014).

Além do CA, outros materiais, como CA a base de casca de coco e casca de arroz, têm sido investigados para o uso como material adsorvente. Dentre estes se incluem os adsorventes de baixo custo e com elevada eficiência na remoção de contaminantes, como por exemplo, o polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar (PETCPCA) não funcionalizado e o PETCPCA/Fe³⁺ funcionalizado com ferro.

O fator econômico é um parâmetro que deve ser considerado ao se comparar os materiais adsorventes, visto que, um adsorvente pode apresentar baixo custo se for necessário baixo processamento e é de natureza abundante, ou é um material de resíduos de outra indústria que perdeu seu valor econômico ou é um subproduto, como é o caso do polietileno de tereftalato (PET), cinza pesada de cana de açúcar e do óxido de ferro (YAGUB *et al.*, 2014; FERREIRA, 2018).

3.6.3 Polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar (PETCPCA) não funcionalizado

A produção e o consumo generalizado de plásticos nas últimas décadas levaram a uma enorme quantidade de materiais plásticos residuais desprovidos ou inapropriadamente descartados. Paralelamente a isto, o custo crescente, a diminuição do espaço para aterros sanitários e as correspondentes preocupações com a poluição ambiental forçaram os formuladores de políticas e pesquisadores a procurar soluções alternativas para o descarte de resíduos de plástico (ZIA *et al.*, 2007).

De acordo com a Associação Nacional de recursos de garrafas PET dos Estados Unidos (NAPCOR, 2016), o PET representa cerca de 18% da produção mundial de plástico. Nos Estados Unidos, em 2008, foi produzido um total de 2,38 milhões de toneladas de PET. Em 2015, ainda segundo a NAPCOR (2016), do total produzido de PET, apenas 30% deste foram coletados para reciclagem.

O mesmo ocorre com o bagaço de cana, que necessita de um destino final nas usinas de etanol e açúcar. O Brasil gera 92 milhões de toneladas de bagaço no processamento de cana-de-açúcar nas usinas. O resíduo final produzido pela cadeia produtiva da cana-de-açúcar é a cinza pesada (CPCA), e necessita de um destino final. Dessa forma os materiais PET e CPCA são considerados de baixo custo e

podem ser utilizados como adsorventes no tratamento de efluentes e de água de abastecimento (ZHANG; HIDEAKI, 2003).

O reaproveitamento do PET pode ser uma alternativa viável não apenas para amenizar a disposição desse sólido no meio ambiente, mas também no que tange o setor econômico tendo em vista seu baixo custo de implementação no tratamento de água. Silva (2013) afirma que “o PET pode ser uma alternativa devido ao seu baixo custo e por não representar nenhuma dificuldade econômica na sua implementação em grande escala nos tratamentos de água avançados com base em processos de adsorção.”

Dessa forma, avaliando o baixo custo de aquisição do PET após seu descarte agregado ao seu alto potencial de material adsorvente, alcançando valores próximos de 100% de adsorção, sua aplicabilidade no tratamento de água pode ser justificada, acima de tudo, pelo lucro ambiental e econômico. (SILVA, 2013).

3.6.4 Caracterização do compósito Polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizada (PETCPCA/Fe³⁺)

Com o objetivo de melhorar a eficiência do adsorvente PETCPCA, pesquisadores funcionalizaram a PETCPCA com óxido de ferro buscando aumentar a área superficial do material adsorvente e consequentemente elevar a ação de adsorção (ISIQUE *et al.* 2017).

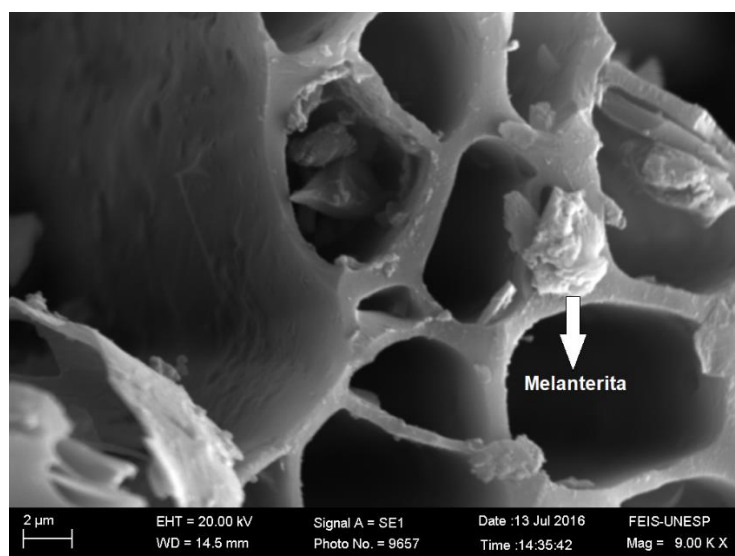
Os óxidos de ferro são abundantes na crosta terrestre e podem ser facilmente sintetizados em laboratório a baixo custo (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Devido ao seu comportamento químico redox e baixa toxicidade, o ferro tem sido amplamente utilizado em aplicações tecnológicas e em diversos processos industriais (OLIVEIRA *et al.*, 2003). Assim, os materiais compósitos à base de PET e cinza pesada de cana de açúcar (CPCA) revestido com partículas de FeSO₄.7H₂O (PETCPCA/Fe) representam um importante avanço tecnológico, uma vez que combinam as propriedades de adsorção do carbono ativado com a capacidade oxidativa dos óxidos dispersos na superfície do adsorvente (ISIQUE *et al.*, 2017).

3.6.5 Área Superficial do polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar (PETCPCA/Fe³⁺)

A área superficial é um fator importante na eficiência de remoção de contaminantes, quando se estuda um novo adsorvente, pois a intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR *et al.*, 2004).

A Figura 3 apresenta a estrutura da área superficial do compósito PETCPCA/Fe, que foi obtida por meio da análise de uma amostra em um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Figura 3 – Imagem do compósito de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar obtido por meio do Microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Isique *et al.* (2017).

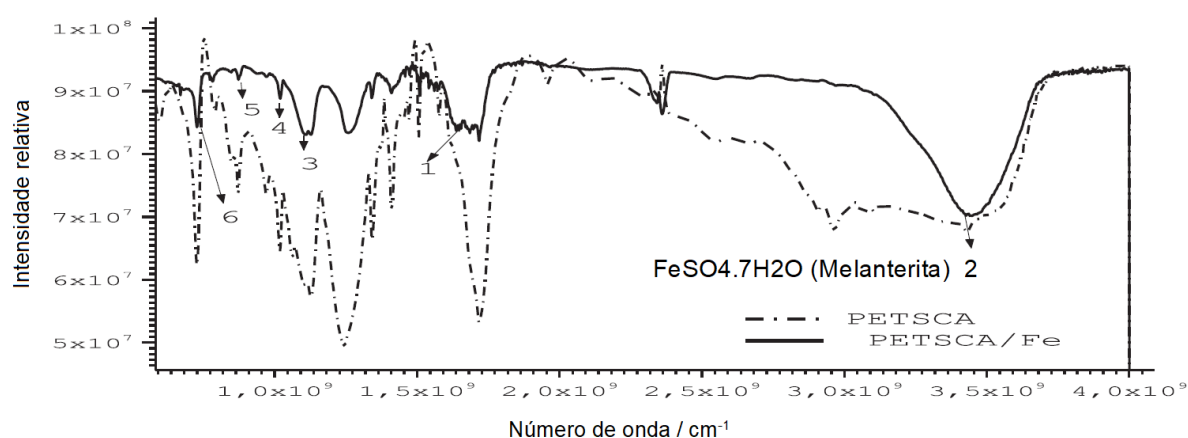
3.6.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A importância dos grupos funcionais presentes nos materiais adsorventes é necessária para ajudar a desvendar os mecanismos de adsorção. Por meio da análise de infravermelho é possível identificar quais substâncias estão presentes no compósito, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. A partir da análise de infravermelho

é possível identificar grupamentos funcionais orgânicos que podem atuar como sítios de adsorção. (NASCIMENTO *et al.* 2014; PAVIA *et al.*, 2010).

A radiação infravermelha refere-se àquela do espectro eletromagnético, situada entre a região do visível e a região de micro-ondas, a Figura 4 apresenta a análise de espectroscopia do compósito PETCPA e do PETCPA/ Fe^{3+} , em que se pode constatar a presença de melanterita (Figura 3).

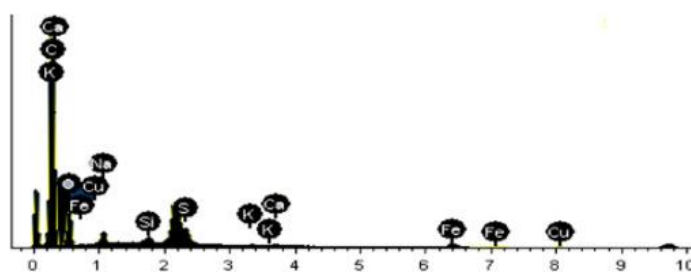
Figura 4 - Espectros infravermelhos do polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar não funcionalizado e funcionalizado.



Fonte: Isique *et al.* (2017).

Na composição do material funcionalizado, por meio do ensaio caracterização química de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), (Figura 5) pode-se quantificar a presença de elementos químicos presente no composto, confirmando o potencial de adsorção do PETCPA funcionalizado com ferro, além da porosidade da área superficial já visto (ISIQUE *et al.*, 2017)

Figura 5 - Presença de elementos químicos na superfície do compósito polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado conforme investigado pela análise de Espectroscopia de raios X.



Fonte: Isique *et al.* (2017)

A partir de estudos foi possível observar que o compósito apresentava Fe^{3+} em sua superfície, bem como Na, Si, S, K, Ca e Cu no elemento precursor PETCPA, que é de fundamental no processo de adsorção. (ISIQUE *et al.*, 2017)

As propriedades adsorventes do compósito PETCPA/Fe também podem ser explicadas por processos oxidativos avançados (POAs), que dependem da geração de radicais livres de hidroxila altamente ativos, levando à oxidação quase universal. Isso ocorre principalmente por meio da reação de Fenton, uma vez que a disponibilidade de Fe^{3+} resulta em um poderoso agente oxidante que pode ser usado para auxiliar o processo de adsorção no tratamento de efluentes e água de abastecimento (GARRIDO-RAMÍREZ *et al.*, 2010; VIGÂNCIO; SILVA, 2010), de maneira que pode-se classificar o compósito como PETCPA/Fe³⁺.

3.6.7 Processo oxidativo avançado (POA) a partir da reação de Fenton com Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

O processo de Fenton foi apresentado por Henry John Horstman Fenton no final do século XIX (1890) descrevendo pela primeira vez o que se veio a chamar reagente de Fenton. O processo de oxidação avançada (POA) tem como princípio a formação de radicais hidroxila potencialmente oxidantes a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), para tanto a solução deve possuir condições propícias como a presença de ions de ferro em condições ácidas (Fe^{2+}), sendo dessa forma, capaz de oxidar compostos não desejáveis em águas de abastecimento (BETHI *et al.* 2016; REIS, 2016). Sendo assim o mecanismo de ação para o processo de Fenton combinado com peróxido de hidrogênio é semelhante, como pode-se observar na Equação 2.



A presença de quantidade extra de peróxido de hidrogênio leva à oxidação de Fe (II) a Fe (III) em uma fração de minutos. Foi relatado que os radicais hidroxila podem ser gerados pela decomposição do peróxido de hidrogênio por Fe (III) de acordo com a sequência de equações 3, 4 e 5, onde a Equação 3 apresenta a interação entre Fe^{3+} com H_2O_2 , ocorrendo a oxidação de Fe^{3+} para Fe^{2+} na Equação

4, e por fim a formação de radicais hidroxilas mais Fe^{3+} (Equação 5), tornando um sistema cíclico.



Sendo assim a adsorção de poluentes por meio do PETCPA/ Fe^{3+} combinado com o peróxido de hidrogênio torna-se um grande aliado na remoção de DIC de sistemas de abastecimento de água, devido ao seu elevado poder cíclico de degradação envolvendo Fe^{3+} e H_2O_2 . (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003)

3.6.8 Temperatura

Outro fator de grande importância no processo de adsorção é a temperatura do sistema, visto que em processos de adsorção, o efeito da temperatura afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. O aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato, favorecendo o processo adsorptivo, uma vez que a mudança de temperatura altera a capacidade de adsorção. (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004).

Assim deve-se observar dois pontos importantes que podem ocorrer com a elevação da temperatura, um deles é a redução da viscosidade da solução favorecendo a difusão das partículas do adsorvato para com a superfície externa e interna do adsorvente. Outro ponto é a capacidade da temperatura produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato. (NASCIMENTO *et al.* 2014)

3.6.9 Massa específica do material adsorvente

A massa específica inclui a porosidade interna de uma partícula como parte do volume da partícula, caracteriza-se pela relação de massa por unidade de volume do adsorvente no leito e é determinada pelo método ASTM D2854 (American

Society for Testing and Materials). A partir da massa específica, pode-se calcular o volume aparente (V_{ap}) para uma determinada massa e posteriormente realizar o cálculo da massa específica de empacotamento da coluna de leito fixo (GABAI, 2000; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O cálculo da massa específica do adsorvente se dá pela Equação 6 (massa específica do líquido a ser utilizado, como por exemplo a água deionizada).

$$D_l = \frac{m_{b+l} - m_b}{50}, \quad (6)$$

Em que:

m_{b+l} equivale a massa do balão volumétrico + líquido de teste (g); m_b é a massa do balão volumétrico vazio (g); D_l é igual à massa específica do líquido de teste, em g/cm³ e 50 refere-se ao volume do picnômetro, em cm³.

Tendo realizado o ensaio da massa específica do líquido a ser utilizado, aplica-se o mesmo na Equação 7.

$$D_p = \frac{m_p}{50 - \frac{(m_{b+l+p} - m_b - m_p)}{D_l}}, \quad (7)$$

Em que:

D_p = massa específica do propante, em g.cm⁻³, m_p = massa do propante, em g; m_{b+l+p} = massa do balão mais o líquido de teste mais o propante, em g; m_b = massa do balão vazio, em g; D_l = massa específica do líquido de teste, em g.cm⁻³ e 50 = volume do picnômetro, em cm³.

3.6.10 Potencial hidrogeniônico (pH) e o ponto de carga zero (PCZ)

Outra caracterização fundamental para materiais adsorventes é o ponto de carga zero (pH_{PCZ}), esse parâmetro indica o valor de pH no qual o compósito apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas (DEOLIN, *et al.* 2013)

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. (NASCIMENTO *et al.* 2014).

A importância desta variável na adsorção é que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática. (TOLEDO *et al.*, 2005)

Quando o pH da solução é menor do que o pH_{PCZ} do material sólido, a superfície deste ficará carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução for maior do que o pH_{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada negativamente. Dessa forma é possível prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH da solução e avaliar qual o comportamento da adsorção bem como a sua eficiência (DEOLIN *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2010)

3.7 PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Os ensaios em batelada são de extrema importância para avaliar a eficiência de determinado adsorvente, posto em determinadas condições experimentais, e estimar alguns parâmetros tais como: cinética e a termodinâmica do processo adsorptivo. (GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015)

A capacidade de adsorção de um adsorvente é apresentada pela quantidade de massa de um adsorvato (q) em microgramas retido pela massa do adsorvente (em gramas), para obter valores de q , deve-se fazer um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos a expressão de q é definida conforme a Equação 8:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}, \quad (8)$$

Em que:

q equivale à capacidade de adsorção; C_0 = concentração inicial do adsorvato ($\mu\text{g L}^{-1}$); C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio ($\mu\text{g L}^{-1}$); V = volume da solução (L) e m = massa do adsorvente (g).

3.7.1 Efeito dosagem

A finalidade do efeito dosagem é justamente para determinar a quantidade exata de massa de adsorvente, cuja adsorção terá maior eficiência na remoção do poluente (MOREIRA, 2010). Experimentos de dosagem do adsorvente têm por objetivo verificar se, com o aumento da dosagem do adsorvente, é possível remover o adsorvato (poluente) para níveis aceitáveis de concentração, conforme valores da legislação (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

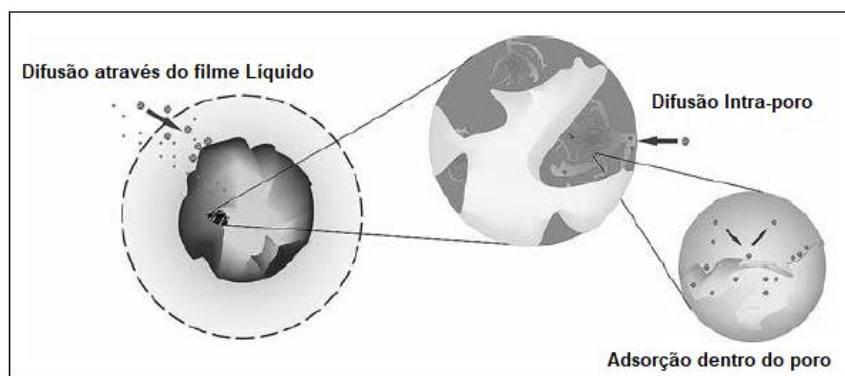
3.7.2 Cinética de adsorção

Segundo os estudos de Ahmaruzzaman (2008) e Nascimento *et al.* (2014), a cinética é um processo de adsorção sólido-fluído que é expressa a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa fluída externa para o interior da partícula do adsorvente, e pela difusão intrapartícula ou, ainda, pela concomitância dos dois fenômenos, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula. Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos:

- Transporte do soluto da fase fluida para a camada mais próxima à superfície externa do sólido;
- Difusão do soluto para dentro dos poros do adsorvente, com exceção de uma pequena quantidade já adsorvida na superfície mais externa da partícula e, paralelamente, ocorre o mecanismo de transporte de massa intrapartícula;
- Adsorção do soluto na superfície dos poros interiores e espaços capilares do adsorvente.

A Figura 6 ilustra as formas de ocorrências da cinética de adsorção de acordo com os diferentes processos.

Figura 6 - Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: Nascimento *et al.* (2014).

A transferência de massa no processo adsorptivo tem seu ápice logo no início devido a uma elevada disponibilidade de sítios ativos. Ao final da etapa, a adsorção ocorre de forma mais lenta do que no início devido à diminuição dos sítios ativos, e por fim o sistema entra em equilíbrio. (POURETEDAL; SADEGH, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Alguns modelos cinéticos têm sido estudados de maneira a obter dados característicos da velocidade de adsorção de novos adsorventes na remoção de CE's, quando este entra em contato com o adsorvente, além de avaliar o mecanismo principal que rege a cinética desses processos de adsorção (VASQUES, 2008).

3.7.2.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (PPO) foi proposto por Lagergren em 1898 para descrever sistemas de adsorção em sistemas sólido-líquido. Esse sistema foi o primeiro a descrever a adsorção de um adsorvato de uma solução aquosa (HO, 2004; FRANCO, 2018). A Equação 9 representa a Equação de Lagergren .

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}), \quad (9)$$

Em que:

k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$).

Satisfeito o modelo cinético de pseudo-primeira ordem traduz que a adsorção ocorre pelo fenômeno de fissorção.

O valor de k_1 pode ser determinado através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

3.7.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) é baseado na capacidade de adsorção do adsorvente. Uma vez que satisfeita a reação de PSO a principal premissa estará na consideração da adsorção como reação química, ou seja, a ocorrência de quimissorção. Dessa forma, é capaz de prever o comportamento de uma vasta gama de compostos (HO; MCKAY, 1998; POURETEDAL; SADEGH, 2014). A reação de PSO (Equação 10) pode ser satisfeita quando o processo ocorre em baixas concentrações, sendo assim esse modelo cinético é favorecido.

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)}, \quad (10)$$

Em que:

q_e e q_t são as quantidades adsorvidas ($\mu\text{g.g}^{-1}$) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, k_2 é a constante de taxa de adsorção ($\text{g}.\mu\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e t é o tempo em minutos.

3.7.2.3 Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de cinética de difusão intrapartícula (DIP), relaciona-se com a fase lenta do processo de adsorção, visto que esta etapa é considerada como a limitante do processo adsorptivo e ocorre com a difusão do soluto dentro da partícula do adsorvente. Já a etapa de adsorção na superfície interna pode ser considerada instantânea. (HO; MCKAY, 1998; FRANCO, 2018. Quando a difusão intrapartícula satisfaz o sistema de adsorção, esta pode ser descrita por um único estágio, e pode ser calculada pela Equação 11.

$$q_t = k_d \cdot t^{0,5} + C , \quad (11)$$

Em que:

q_t é a quantidade de soluto adsorvida no tempo t ($\mu\text{g g}^{-1}$); k_d é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$); t é o tempo em minutos e C é uma constante relacionada com a resistência à difusão ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Nascimento *et al.* (2014) relaciona o valor de K_d à inclinação da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$ e o valor de C com a intersecção dessa mesma reta. A constante C também fornece uma ideia sobre a espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite.

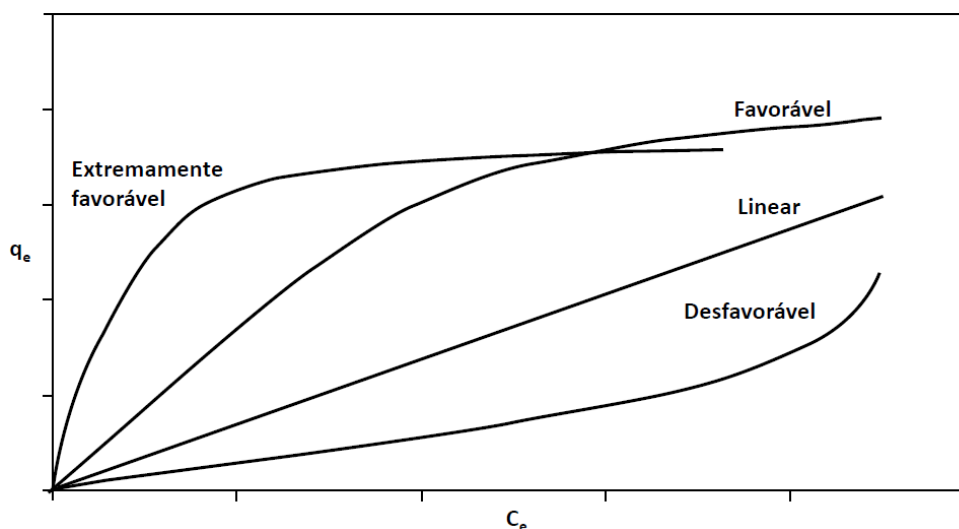
Contudo, o DIP não leva em consideração alguns parâmetros que podem influenciar a adsorção, como a porosidade e o raio da partícula, além de não considerar o comportamento cinético instantâneo, quando t está próximo de $t=0$, visto que a Equação envolve $t^{0,5}$ (NASCIMENTO *et al.*, 2018).

3.7.3 Isotermas de adsorção

A palavra isoterma está relacionada com o fato de que os ensaios são realizados em temperatura constante (isto é, sob condições isotérmicas). Em estudos mais apurados, pôde-se repetir os testes de batelada em diferentes temperaturas constantes e, desse modo, gerar um outro conjunto de dados q_e (capacidade de adsorção) versus C_e (concentração do adsorvato no equilíbrio) para cada temperatura (KINNIBURGH, 1986; NASCIMENTO *et al.* 2014).

Sendo assim, nos processos de adsorção, o soluto presente na solução adsorve na superfície do adsorvente, podendo reduzir a concentração do poluente na solução ao longo do tempo. Os valores de q_e e C_e , por meio de modelagem matemática geram curvas (Figura 7), que são denominadas de Isotermas de adsorção. As isotermas representam a condição de equilíbrio do sistema a uma determinada temperatura, como mencionado acima (FRANCO, 2018; MCCABE *et al.* 1993).

Figura 7 - Possíveis formas de isotermas de adsorção.



C_e – Concentração do adsorvato no equilíbrio; q_e – Capacidade de adsorção;

Fonte: Nascimento *et al.* (2014).

Analisando as curvas de isotermas pode-se observar a isoterma linear, que transmite a informação de que a massa de adsorvato retida no adsorvente é proporcional a concentração de equilíbrio do adsorvato no líquido. Com relação a curva favorável, esta informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Com relação à isoterma irreversível e a desfavorável, estas indicam que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente (MOREIRA, 2008; NASCIMENTO, *et al.* 2014).

Utilizando os parâmetros de q_e versus C_e algumas equações de isotermas foram modeladas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais, dentre essas pode-se citar as equações de Langmuir e Freundlich, que foram abordadas nesse estudo. Suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais. (FRANCO, 2018; NASCIMENTO *et al.* 2014)

Dentre as curvas características a isoterma de Langmuir é classificada como uma isoterma favorável. Entre as isotermas muito favoráveis, destaca-se a isoterma

de Freundlich, que prevê um crescimento acentuado da quantidade adsorvida pela concentração de equilíbrio. O limite da isoterma muito favorável é a adsorção irreversível, onde a quantidade adsorvida independe da concentração residual, quando esta é muito baixa (MCCABE; *et al.*, 1993).

3.7.3.1 Modelo de Isotherma de Langmuir

Nascimento *et al.* (2014) afirmam que Equação do modelo de Langmuir é uma das mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Essa, por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos:

Existe um número definido de sítios. Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras. A adsorção ocorre em uma monocamada. Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A Equação 12, representa a isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1916a):

$$q = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}, \quad (12)$$

Em que

q é quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); q_{max} refere-se a capacidade máxima de adsorção ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L = constante de interação adsorvato/adsorvente ($\text{L} \cdot \mu\text{g}^{-1}$) e C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

A isoterma de adsorção de Langmuir, originalmente desenvolvida para descrever a adsorção gás-fase sólida em CA, tem sido tradicionalmente usada para quantificar e contrastar o desempenho de diferentes bioasorventes. (LANGMUIR, 1916b; NASCIMENTO *et al.* 2014). Em sua formulação, este modelo empírico assume que a adsorção ocorre em monocamada (a camada adsorvida é de uma molécula de espessura), com adsorção ocorrendo em um número finito (fixo) de locais definidos, que são idênticos e equivalentes, sem interação lateral e estérica, impedindo a ação entre as moléculas adsorvidas, mesmo em locais adjacentes (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006; FOO; HAMEED, 2010).

As expressões matemáticas linearizadas (Equações 14, 15, 16 e 17) dos modelos derivados da isoterma de Langmuir (Equação 12) estão ilustradas na Tabela 3. A partir desses dados pode-se chegar a uma constante adimensional, conhecida como fator de separação (R_L) representada pela Equação 13 (WEBBER; CHAKKRAVORTI, 1974).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}, \quad (13)$$

Em que:

K_L refere-se à constante de Langmuir ($L \mu g^{-1}$); C_0 denota à concentração inicial de adsorvato ($\mu g L^{-1}$) e R_L tende a caracterizar o processo de adsorção, em favorável, linear ou desfavorável.

Em uma explicação mais profunda, o valor R_L indica que a natureza da adsorção é desfavorável quando ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), e favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$).

Tabela 3 - Modelos de equações de isotermas de adsorção de Langmuir.

Isoterma	Forma não linear	Forma Linear	Plotagem do Gráfico
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}$	Equação 14
		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L \cdot q_{max} \cdot C_e}$	Equação 15
		$q_e = q_{max} - \frac{q_e}{K_L \cdot C_e}$	Equação 16
		$\frac{q_e}{C_e} = K_L \cdot q_{max} - K_L \cdot q_e$	Equação 17
			$\frac{C_e}{q_e} vs C_e$
			$\frac{1}{q_e} vs \frac{1}{C_e}$
			$q_e vs \frac{q_e}{K_L \cdot C_e}$
			$\frac{q_e}{C_e} vs q_e$

Fonte: Langmuir (1916a).

Segundo Nascimento *et al.* (2014) as Equações 14 e 15 são as formas mais utilizadas na modelagem da isoterma de Langmuir e com base na Equação 15, ao plotar os pontos no gráfico, este resultará em uma linha reta, com inclinação em $1/K_L \cdot q_{max}$ e intercepto em $1/q_{max}$. E assim, conhecendo os valores da inclinação e seu intercepto, pode-se facilmente calcular os valores para os dois parâmetros K_L e

$q_{\max}$. Em geral, adsorventes eficientes apresentam altos valores de $q_{\max}$ e K_L . A constante K_L está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (NASCIMENTO *et al.* 2014).

3.7.3.2 Modelo de isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma proposto por Freundlich em 1932, foi um dos primeiros a relacionar a quantidade de material adsorvido com a concentração do material na solução. Esta relação assume a forma de uma Equação empírica (Equação 18) aplicável a sistemas caracterizados por sua heterogeneidade (CUEVAS, 2011; NASCIMENTO, *et al.* 2014). Ela descreve uma relação não ideal, favorável à adsorção em multicamadas e um processo reversível (MCKAY, 1996; FRANCO, 2018).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (18)$$

Em que:

q_e é quantidade de soluto adsorvido ($\mu\text{g g}^{-1}$); C_e concentração de equilíbrio em solução ($\mu\text{g L}^{-1}$); $1/n$ = constante relacionada à heterogeneidade da superfície e K_F a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\mu\text{g}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{ L}^{1/n}$).

Contudo, para a plotagem dos pontos no gráfico a Equação 18 pode ser expressa na forma linearizada, aplicando a função logaritma em cada lado, resultando na Equação 19.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (19)$$

Dessa forma a determinação dos valores de K_L e $1/n$ estão condicionados ao gráfico de q vs $\log C_e$, obtido por meio da regressão linear, onde o valor de $1/n$ é a inclinação da reta e $\log C_e$ o intercepto da mesma reta (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

A característica da isoterma de Freundlich é baseada na ausência de um limite para a capacidade de adsorção, visto que a quantidade de material adsorvido

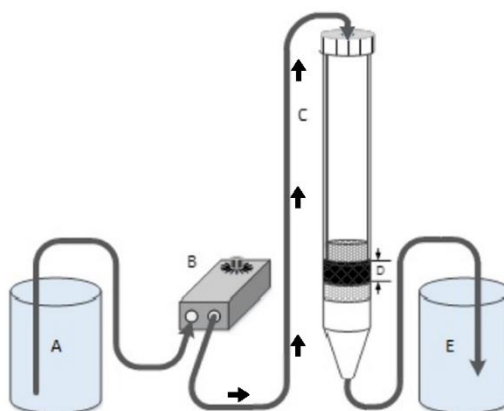
tende ao infinito por não se presumir a ocorrência de saturação (EL-NAAS *et al.*, 2010; FRANCO, 2018).

3.8 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

O processo de adsorção em coluna de leito fixo é o que mais se assemelha aos processos que ocorrem em sistemas reais devido ao fluxo do processo ser contínuo. Esse processo possui grande aplicabilidade na indústria alimentícia e farmacêutica, recuperação de solutos, separação de componentes de uma mistura e para o tratamento de efluente e água de abastecimento (HOMEM, 2001).

O processo em leito fixo (Figura 8) ocorre por meio de uma coluna que contém material adsorvente empacotado. A fase líquida atravessa o leito que contém o material adsorvente e o material a ser retido fica aderido na coluna por meio de um processo de transferência de massa. A coluna se mantém operando até que se atinja o ponto de ruptura. A partir deste ponto, a eficiência da coluna diminui até o atingir o ponto de saturação do material adsorvente, isto é, quando a concentração de diclofenaco no efluente tratado é a mesma do afluente (CUEVAS, 2011, FRANCO, 2018). A Figura 8 apresenta o sistema composto por uma solução contendo o material a ser analisado (A); uma bomba peristáltica (B); uma coluna de vidro (C); um leito fixo (D) e um armazenamento do efluente tratado (E), escoamento em fluxo descendente.

Figura 8 - Esquema do sistema descendente de adsorção em coluna de leito fixo.



A – Solução contaminante a ser adsorvida; B – Bomba Peristáltica; C – Coluna; D – Leito fixo contendo sólido adsorvente; E – Efluente tratado;

Fonte: Franco *et al.* (2018).

Nascimento, *et al.* (2014) ressaltam a importância do processo em leito fixo e conclui ser um modelo de sistema muito eficiente, principalmente para o tratamento de grandes volumes, além de possuir uma modelagem cíclica de adsorção-dessorção (procedimento físico-químico para a recuperação do adsorvente), permitindo o uso mais eficiente dos compósitos adsortivos.

O comportamento dinâmico e a eficiência de uma coluna de leito fixo são descritos em termos da concentração efluente/afluente versus tempo ou volume de líquido tratado, ou seja, a curva de ruptura, também denominada de *breakthrough* (NASCIMENTO, *et al.* 2014).

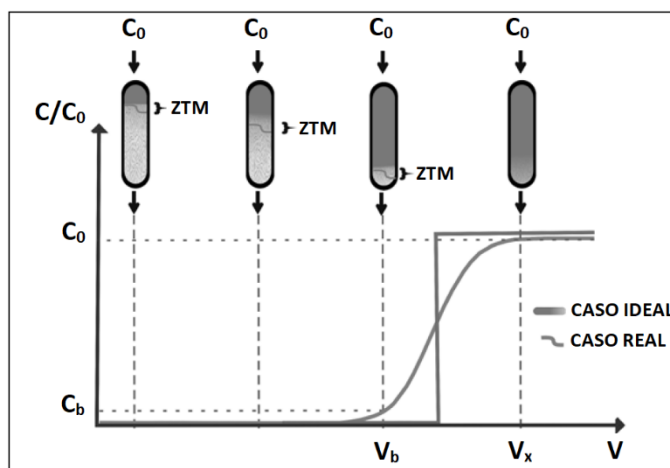
3.8.1 Curva de ruptura e Zona de transferência de Massa (ZTM)

A curva de *breakthrough* (Figura 9) é fundamental para avaliar a eficiência de um adsorvente. A partir dela é possível analisar a viabilidade do compósito, podendo ainda definir o tempo de saturação dos novos materiais de baixo custo estudados. Esses dados são obtidos por meio do monitoramento da concentração do efluente na saída da coluna, após ter sido atravessado o leito fixo empacotado de adsorvente (FRANCO, 2018).

Nascimento *et al.* (2014), exemplificam o processo de adsorção em leito, e atribui à eficiência do sistema devido a zona de transferência de massa (ZTM) (Figura 9), o qual pode ser considerada como uma região dentro da coluna em que a concentração do adsorvato varia de 90% a 5% do seu valor de alimentação. E em outras palavras, a ZTM se desenvolve conforme há adsorvente não saturado no interior da coluna, isto ocorre até que a coluna esteja completamente saturada, e o efluente que sai da mesma, seja o mesmo que entra, não havendo adsorção.

Para uma curva de ruptura ideal supõe inicialmente que a remoção do adsorvato é completa nos estágios iniciais de processamento. O ponto de ruptura, designado por C_b , é escolhido como sendo o ponto em que a concentração do adsorvato efluente à coluna é de 5 % em relação a concentração inicial (C_0) que entra na coluna. De forma equivalente pode-se obter o ponto de saturação, uma concentração em torno de 90% a 95%% de C_0 , de acordo com o volume de efluente tratado V_b e V_x (GUPTA *et al.*, 1997; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 9 - Representação esquemática da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo e a curva de ruptura.



C_b – Ponto de ruptura; V_b – Volume de ruptura; C_0 – Ponto de saturação; V_x – Volume de saturação;
ZTM – Zona de transferência de massa; C – Concentração no volume V .

Fonte: Nascimento, *et al.* (2014)

A curva de ruptura em condições ideais pode ser considerada uma função em formato de um degrau para separações favoráveis, pois há um salto instantâneo da concentração do efluente de zero para a concentração de alimentação no momento em que a capacidade da coluna é saturada. Porém, na prática não ocorre dessa forma, conforme é visualizado na Figura 9 as duas condições (ideal e real), confirmando o modelo de curvatura real, apresentando um formato característico em “S” (AKSU; GONEN, 2006)

Ao material adsorvente empacotado, cabe ainda o processo denominado dessorção que visa à recuperação do adsorvente por meio de sistema físico, químico ou físico-químico, sendo realizado por meio de lavagens com soluções eluentes (agente competidor), e, posteriormente, reutilizado para um novo ciclo de adsorção, até que possa ser descartado, em muitos casos, incinerado (NASCIMENTO, *et al.* 2014).

3.8.2 Parâmetros de eficiência da coluna em leito fixo

Franco (2018) ressalta a importância de alguns parâmetros para avaliar a eficiência da coluna em leito fixo, dentre eles o tempo de ruptura (t_{rup}) (Equação 20), que é definida como o tempo necessário para que seja atingida a concentração de

ruptura (C_{rup}) na saída da coluna. A autora conclui ainda que o ponto de ruptura da coluna seja correspondente a 5% da concentração inicial.

$$C_{rup} = 0,05 \cdot C_0 \quad (20)$$

Em que:

C_{rup} é a concentração do soluto na saída da coluna no ponto de ruptura (mg.L^{-1}) e C_0 a concentração do soluto na entrada da coluna (mg.L^{-1});

O tempo de saturação (t_{sat}) (Equação 21) corresponde ao tempo necessário para que seja atingida a concentração de saturação (C_{sat}). O ponto de saturação simplifadamente pode ser considerado como 95% da concentração inicial (C_0), isto é, 95% do soluto está presente no efluente da saída da coluna. (FRANCO, 2018).

$$C_{sat} = 0,95C_0 \quad (21)$$

Em que:

C_{sat} é a concentração do soluto na saída da coluna no ponto de ruptura (mg.L^{-1}) e C_0 é igual a concentração do soluto na entrada da coluna (mg.L^{-1});

Dessa forma pode-se definir a quantidade de material adsorvido, por meio da Equação 22 e 23. A quantidade adsorvida também pode ser a área proporcional acima da curva de ruptura. Geralmente, obtém-se a quantidade adsorvida nos pontos que se justifica mais interessante, no caso, até o tempo de ruptura (q_{rup}), pela Equação 22, e até o tempo de saturação (q_{sat}) pelo emprego da Equação 23.

$$q_{rup} = \frac{C_0 \cdot Q}{1000 \cdot m} \int_0^{t_{rup}} \left(1 - \frac{C_{rup}}{C_0}\right) dt, \quad (22)$$

$$q_{sat} = \frac{C_0 \cdot Q}{1000 \cdot m} \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C_{sat}}{C_0}\right) dt \quad (23)$$

Em que:

q_{rup} equivale a quantidade adsorvida no leito até o ponto de ruptura (mg.g^{-1}); C_0 = concentração do soluto na entrada da coluna (mg.L^{-1}); Q é a vazão (mL.min^{-1}); m =

massa (g); t_{rup} é o tempo de ruptura (min); C_{rup} equivale a concentração do soluto no ponto de ruptura ($mg.L^{-1}$); q_{sat} é a quantidade adsorvida no leito até o ponto de saturação ($mg.g^{-1}$); t_{sat} = tempo de saturação (min) e C_{sat} é a concentração do soluto no ponto de saturação ($mg.L^{-1}$).

4 MATERIAL E MÉTODOS

O procedimento adotado neste trabalho baseou-se inicialmente em realizar a caracterização do material adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizada (PETCPCA/Fe³⁺), para avaliar preliminarmente se haveria características viáveis para ser um bom adsorvente e confirmar os dados apresentados por Isique *et al.* (2017). Após a confirmação da viabilidade do material, realizou-se o ensaio em batelada, avaliando o efeito dosagem, cinética de adsorção, bem como os modelos de isoterma. Por fim, realizou-se o ensaio de coluna de leito fixo para observar a capacidade de adsorção do compósito sendo exposto ao fluxo contínuo de uma solução trabalho.

4.1 OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO DE PETCPCA/Fe³⁺

O material de polietileno tereftalato (PET) e a cinza pesada de cana de açúcar (cinza calcinada da caldeira de destilaria de etanol) utilizados neste estudo foram adquiridos da indústria e Comércio de Plásticos Técnicos Ltda (Itupeva -SP) e Usina Da Mata SA Açúcar e Etanol (Valparaíso – SP), respectivamente. A partir desses materiais foi preparado o compósito de PETCPCA/Fe³⁺ de acordo com metodologia proposta por Isique *et al.* (2017). O custo total da produção do material adsorvente foi de R\$0,32 por kg, evidenciando o baixo custo.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO COMPÓSITO DE PETCPCA/Fe³⁺

4.2.1 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Análise da superfície do adsorvente é essencial para se conhecer a porosidade do mesmo. A partir disso, foi preparada uma porção do compósito PETCPCA/Fe³⁺ e analisada em laboratório por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Zeiss EVO LS15, no qual se pode obter magnificações de até 20.000 vezes.

4.2.2 Massa específica do adsorvente

A massa específica é a relação de massa por unidade de volume do adsorvente e foi determinada separando-se uma massa conhecida do adsorvente PETCPCA/ Fe^{3+} , devidamente seca, colocada em um balão volumétrico de massa pré-determinada em balança de alta precisão. O balão foi completado com água deionizada e pesado novamente. Após esses procedimentos realizou-se os cálculos a partir das equações 6 e 7 para avaliar a massa específica do material adsorvente PETCPCA/ Fe^{3+} .

4.2.3 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Uma caracterização extremamente importante para materiais adsorventes é o ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Esse parâmetro representa o valor de pH no qual um composto apresenta carga superficial eletricamente nula em sua superfície, isto é, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas.

O ensaio baseou-se no método do “experimento dos 11 pontos” proposto por Regalbuto e Robles (2004). O procedimento para a análise do pH_{PCZ} consistiu em adicionar 0,3 g do adsorvente em 25 mL de solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sob 12 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13), ajustados com soluções de HCl ou NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Após 24 horas de equilíbrio em banho termostático, sob agitação de 150 rpm, a 25°C , mesa agitadora orbital (Deltalab), as soluções foram filtradas e o pH final da solução anotado. O pH_{PCZ} corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SOLUÇÃO SINTÉTICA CONTENDO DICLOFENACO

Foi preparada uma solução estoque na concentração de $2,51 \text{ g.L}^{-1}$ de DIC 97% de grau de pureza, marca Nanjing Dorra Pharmaceutical Technology Cg. Ltd/ - China, em água deionizada. A partir da solução estoque, foram preparadas soluções aquosas simulando uma água de abastecimento contendo $1000 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ de DIC em água deionizada.

A concentração de DIC abordada nesse estudo em batelada baseou-se na literatura estudada, uma vez que os valores de concentrações encontrados em águas superficiais é inferior à $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$. Como se pode notar no estudo de Ghiselli (2006) realizado no Brasil, que encontrou concentração média de $4 \mu\text{g.L}^{-1}$ de DIC em águas superficiais. Ternes (1998) detectou o valor médio de DIC em águas superficiais na Alemanha na ordem de $1,2 \mu\text{g.L}^{-1}$. González-Alonso (2017) analisou águas superficiais da Antártica do Norte e obteve valor médio de $7,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ de DIC.

Contudo, pode-se observar nos estudos realizados em batelada que os autores com a finalidade de validar com precisão os resultados, trabalharam com soluções sintéticas em concentrações bem superiores às encontradas em águas superficiais, na ordem de até 50 mg.L^{-1} . Gil *et al.* (2018) utilizou uma solução trabalho para avaliar a remoção de DIC em uma concentração de 15 mg.L^{-1} . Jodeh *et al.* (2016), variou sua solução trabalho de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ a 50 mg.L^{-1} .

Dessa forma, observando a disparidade de concentrações encontradas em cursos d'água com àquelas utilizadas em solução trabalho, foi proposto utilizar uma concentração que não tivesse uma diferença tão elevada para com concentrações encontradas nas águas superficiais, porém que fosse capaz de atender o modelo de confiabilidade dos testes, por essa razão chegou-se a concentração de $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ ou 1 mg.L^{-1} . Tonucci (2014) em seu estudo sobre adsorção de DIC em CA, estimou uma concentração inicial de DIC em solução aquosa em $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ para avaliar confiabilidade do processo.

4.4 DETERMINAÇÃO DA MASSA DE PETCPA/Fe³⁺ PARA ADSORÇÃO DE DICLOFENACO EM ÁGUA

A fim de se determinar a massa de PETCPA/Fe³⁺ que possibilite a melhor adsorção e consequentemente maior remoção de DIC da água de abastecimento, foram testadas 6 massas de PETCPA/Fe³⁺ (0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40 e 0,50 g) a uma série de erlenmeyers contendo 25 mL da solução de água de abastecimento com DIC na concentração de $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$, adicionando 500 μL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em pH $\sim 7,00$. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Os erlenmeyers foram colocados em agitação de 150 rpm por 24 h a temperatura de 25 °C, em mesa agitadora orbital (Deltalab). Posteriormente, as soluções foram extraídas e preparadas para as análises cromatografias.

4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo cinético foi realizado para a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção entre o DIC e a superfície da PETSCSA/Fe³⁺. Uma massa pré-determinada do adsorvente PETCPKA/Fe³⁺ (item 4.4) foi colocada em 7 erlenmeyers de 125 mL em contato com 25 mL de solução sintética de água de abastecimento na concentração 1000 µg.L⁻¹ em temperatura ambiente de 25 a 30°C e pH ~ 7,00, sob agitação de 150 rpm, em mesa agitadora orbital (Deltalab), com tempo de contato variando de 5 a 180 min. Posteriormente repetiu-se o ensaio adicionando 500 µL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) no processo de adsorção, em três temperaturas distintas (25°C, 35°C e 45°C) para se avaliar o efeito da temperatura no tempo de contato (Figura 10). Ao final de cada intervalo de agitação as soluções foram extraídas, filtradas e preparadas para as análises cromatográficas. A capacidade de adsorção em cada tempo investigado, q_t foi calculada segundo as Equações 9, 10 e 11.

Figura 10 - Ensaio de cinética de adsorção em mesa agitadora à temperatura constante de 25°C.



Fonte: Próprio autor (2019).

4.6 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Os experimentos de isotermas de adsorção foram realizados por meio da adição de uma quantidade pré-determinada de PETCPKA/Fe³⁺ em 25 mL de

soluções trabalho de água de abastecimento em uma série de 6 erlenmeyers de 125 mL. As soluções de DIC possuíam concentrações variando na faixa de 31,25 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ e pH $\sim 7,00$. Estes sistemas foram mantidos em agitação de 150 rpm, em mesa agitadora orbital (Deltalab), por 24 horas em temperatura ambiente de 25 a 30°C. Posteriormente repetiu-se o ensaio adicionando 500 μL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no processo de adsorção em temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C. Finalizado o tempo de agitação, as suspensões foram centrifugadas e as concentrações finais foram extraídas, filtradas e preparadas para a cromatografia. As quantidades adsorvidas por unidade de massa nas condições de equilíbrio foram calculadas pelas equações 12 a 19. Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram aplicados no ajuste dos dados experimentais (LANGMUIR, 1918; FREUNDLICH, 1906).

4.7 COLUNA EM LEITO FIXO

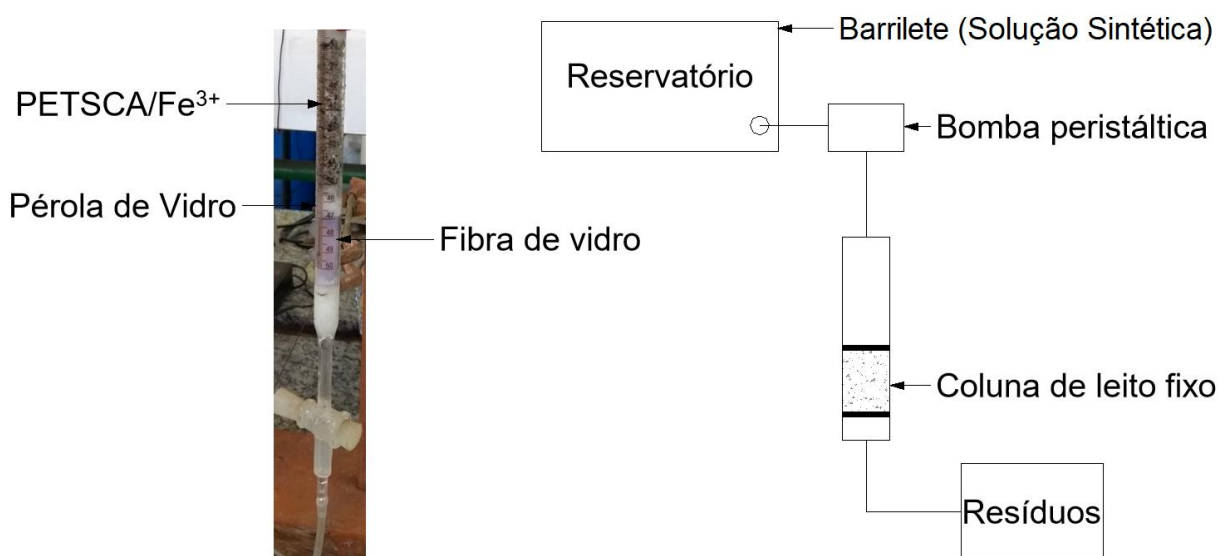
Um dos elementos mais importantes associados ao projeto de uma coluna é pré-estabelecer o tempo de saturação do adsorvente, nesse caso o tempo necessário até que a concentração de DIC na entrada seja igual a concentração da saída. (LUZ, 2012). Ao apresentar determinado adsorvente para o tratamento de água é essencial que seja informado ao consumidor o tempo para a saturação, para que seja estudado a aplicabilidade desse sólido de acordo com as características do efluente da ETA.

A coluna foi montada em uma bureta graduada de 50 mL e 1,2 cm de diâmetro, com comprimento de 69 cm, com altura de 8,5 cm. Realizou-se o empacotamento com 4 g de material adsorvente PETCPA/ Fe^{3+} , sendo as partículas peneiradas e utilizadas apenas partículas de 2 mm de diâmetro. A solução trabalho, simulando água de abastecimento, foi formulada com uma concentração de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de DIC em água deionizada e bombeada para dentro da coluna com uma bomba peristáltica modelo LMI MILTON ROY, com vazão de 2,0 mL min^{-1} . A coluna em leito fixo, por ser um sistema de fluxo não estático se assemelha ao processo em grande escala, o qual poderá ser replicado. Dessa forma, o uso de uma concentração de DIC menor se justifica simulando uma aplicação real do sistema, dessa forma reduziu a concentração para valores mais próximos dos encontrados nas águas superficiais, porém assegurando a saturação da coluna a

curto prazo. Sotelo *et al.* (2012) adotaram uma concentração inicial de DIC na ordem de 10 mg L^{-1} , concentração mais elevada daquela que foi adotada neste estudo.

A temperatura do ensaio variou de 25° C a 30° C , uma vez que foi utilizada a variação da temperatura ambiente local. A primeira amostra foi retirada com o intervalo de 1 hora de funcionamento da coluna, e as demais foram coletadas em um intervalo de 2 em 2 horas por um período de 36 horas, de acordo com a literatura. A cada intervalo de coleta de amostras, estas foram extraídas e preparadas para a cromatografia. As quantidades adsorvidas por unidade de massa nas condições de equilíbrio foram calculadas pelas equações 20 a 23. A Figura 11 ilustra o modelo de instalação experimental utilizado para a realização do ensaio em coluna.

Figura 11 - Modelo de instalação experimental para os ensaios de adsorção de diclofenaco em coluna de leito fixo.



Fonte: Próprio autor.

4.8 MICROEXTRAÇÃO LIQUIDO-LIQUIDO DISPERSIVA (MELLD) DO DICLOFENACO

O preparo de amostra é uma das etapas críticas do processo analítico e tem sido um dos principais obstáculos para a obtenção de resultados adequados em termos de precisão e detectabilidade (MARTINS *et al.*, 2012). Para minimizar estes problemas, diferentes métodos têm sido propostos a fim de otimizar e propor alternativas à extração líquido-líquido (LLE, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*)

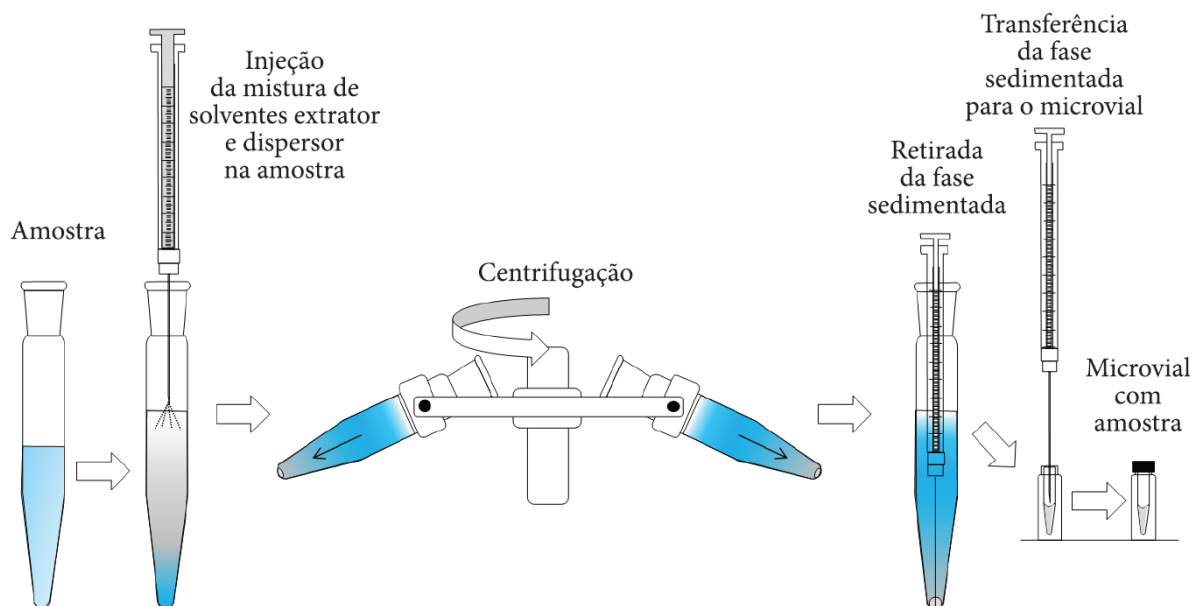
convencional. Uma atenção especial é dispensada para os métodos que sejam de baixo custo, rápidos, eficientes e ambientalmente corretos. Desta forma, métodos baseados em microextração vêm sendo desenvolvidos como alternativas aos métodos clássicos de extração (MARTINS *et al.*, 2012).

A Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME, do inglês *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*), foi proposta por Rezaee *et al.* (2006) e Ojeda e Rojas, 2011 e utiliza um solvente dispersor, miscível no solvente extrator (fase orgânica) e na amostra (fase aquosa), bem como um solvente extrator, imiscível na fase aquosa, sendo baseado em um sistema ternário de solventes como a Extração Líquido-Líquido Homogênea (HLLME, do inglês *Homogeneous Liquid-Liquid Extraction*) e a Extração em Ponto de Nuvem (CPE, do inglês *Cloud Point Extraction*) (REZAAEE *et al.*, 2006).

As amostras da solução trabalho de água de abastecimento com DIC (1000,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$), bem como as resultantes do processo de adsorção (5,0 mL), contendo DIC foram inicialmente filtradas e transferidas para tubos cônicos tipo Falcon de centrifugação de 15,0 mL e a seguir submetidas ao método MELLD proposto por Martins *et al.* (2012). Como agente dispersor foi utilizado 500 μL de Metanol (MeOH) (grau PA Synth) seguido de 500 μL de Tetracloreto de Carbono (grau HPLC JT Baker) como agente extrator de acordo com Martins *et al.*, (2012).

Os tubos foram agitados por 2,0 min e depois centrifugados (3.500 RPM por 3,0 min.) em uma centrífuga de bancada. As fases orgânicas contidas no fundo dos tubos foram então transferidas para tubos de ensaio de 10,0 mL e colocadas para secar sob o fluxo de nitrogênio gasoso. A ressuspensão do eluato foi realizada com 300,0 μL de metanol (MeOH) (grau PA Synth) e posteriormente foi injetada 25,0 μL da amostra em cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE)

Figura 12 - Diagrama simplificado do processo de microextração líquido-líquido dispersiva (MLLD).



Fonte: Berijani *et al.* (2006); Martins *et al.* (2012)

4.9 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

As análises para determinação da concentração de DIC em água foram realizadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu) munido de duas bombas LC-20AT e LC-20AD; CBM-20A (Prominence Communications Bus Module. Injetor Rheodyne (Rohnert Park, CA, USA) equipado com válvula do tipo loop de 20 μL e Detector SPD-M20A (*Prominence Diode Array Detector*) utilizando comprimentos de onda de 220 nm a 280 nm e empregando *software LCsolution*. Os solventes orgânicos grau HPLC (High performance liquid chromatography) utilizados foram ácido trifluoracético P.A. (Vetec), acetonitrila, acetona, metanol, tetracloreto de carbono e solvente aquoso em água ultrafiltrada.

As colunas cromatográficas utilizadas foram LC Column Shim-pack C_{18} (250 mm x 4.6 mm ID, partículas de 5,0 μm) e LC Column Zorbax ODS C_{18} (150 mm x 4.6 mm ID, partículas de 5,0 μm). Todas as amostras foram injetadas em triplicatas em um volume de 25,0 μL . Posteriormente os dados foram ajustados e modelados por meio dos softwares estatísticos Excel e OriginPro 8.5.

4.10 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

A Equação 24 relaciona os parâmetros cromatográficos k , α e N com a resolução. A separação de misturas complexas pode ser otimizada sabendo-se como a resolução varia experimentalmente com estes parâmetros.

$$R_s = \left(\frac{1}{4}\right) (\alpha - 1) \sqrt{N} \frac{K}{1+K} \quad (24)$$

Em que:

R_s = resolução mede a qualidade da separação; α = fator de separação mede a seletividade da separação para duas bandas adjacentes; N = número de pratos correspondente a uma etapa de equilíbrio do soluto entre as duas fases e k = fator de retenção constitui a razão entre o número de moléculas do soluto na fase estacionária e o número de moléculas do soluto na fase móvel (CASS, 2001).

A otimização de uma separação de misturas de compostos químicos por cromatografia, pode ser efetuada por meio da alteração dos parâmetros cromatográficos, de acordo com a Equação básica da resolução em busca da resolução necessária. Dentre os parâmetros a serem alterados, inicialmente trabalha-se com o fator de retenção (k), e posteriormente o fator de separação (α). Em último caso, se necessário, recomenda-se alterar o número de pratos teóricos (N). Contudo, tendo em vista que esses parâmetros não são interdependentes, pode-se variar os três parâmetros cromatográficos simultaneamente ou separadamente (CASS, 2001).

Considerando a equação básica da resolução (Equação 24), e sabendo que a migração diferencial requer retenção preferencial das moléculas do soluto pela fase estacionária, isto é, que o termo $k/(1+k)$ seja diferente de zero, e que a resolução depende da migração diferencial dos componentes da amostra para bandas adjacentes, é razoável dizer que R_s é proporcional a $k/(1+k)$. Quando k é inicialmente pequeno ($k < 1$), observa-se um rápido aumento na resolução com o incremento de k . Para os valores de $k > 5$ a resolução passa a ser muito pouco afetada, porém, para os valores altos de k , a resolução (R_s) poderá ser aumentada pelo seu decréscimo (CASS, 2001).

O fator de retenção (k), geralmente constitui o primeiro parâmetro cromatográfico a ser ajustado, não sendo muito pequeno (demonstra que o composto pouco interage com a fase estacionária), ou muito grande (ocasiona alargamento das bandas). Sendo o k muito pequeno significa que a fase móvel é muito forte e/ou soluto tem pouca interação com fase estacionária, enquanto um k muito grande implica que a fase móvel é muito fraca e/ou o soluto tem muita afinidade com a fase estacionária. Portanto, é importante ressaltar que, em separações de misturas complexas pelo modo isocrático, raramente serão obtidos valores ideais de k para todos os componentes da amostra, sendo então recomendável o uso de eluição gradiente (CASS, 2001).

4.11 USO DA ELUIÇÃO GRADIENTE

A eluição gradiente deve ser efetuada aumentando-se a força da fase móvel durante a separação cromatográfica; principalmente quando se trabalha com misturas complexas com solutos que possuem uma grande variedade de fatores de capacidade, k' (CASS, 2001). Entretanto, os problemas inerentes para a eluição gradiente em muitas separações, ocorrem somente com o uso de gradiente. É importante distinguir na otimização cromatográfica quando uma eluição isocrática deverá ser utilizada em relação à eluição gradiente, frente ao desenvolvimento de um método, visto que a eluição gradiente é recomendada nas seguintes situações: Amostras com uma ampla faixa de k' ($0,5 < k' < 20$); Amostras contendo interferentes com valores de k altos ocasionando maior tempo de análise; Soluções diluídas em um solvente fraco; e separações de macromoléculas como proteínas, peptídeos e polímeros sintéticos.

Em eluição gradiente, a força da fase móvel aumenta durante a separação cromatográfica, o que significa dizer que o k' decresce enquanto a banda migra na coluna. Portanto, como em eluição isocrática, o valor de k' é importante para cada banda, na eluição gradiente o valor de k' será aquele cujo a banda migra a metade do comprimento da coluna (representado por k^*) (CASS, 2001). Também é importante ressaltar que, em eluição com gradiente linear, os valores de k^* aproximadamente são constantes e, assim, as bandas em eluição gradiente apresentam a mesma largura. Os valores de k^* podem ser estimados usando a Equação 25:

$$k^* = \frac{20 \, t_G \, F}{V_m (\Delta\%B)} \quad (25)$$

Em que:

(tG) é o tempo de gradiente; F (mL min⁻¹), fluxo; V_m, volume morto; e Δ%, a diferença entre a % final de B e a % inicial. Esta Equação geralmente é aplicada para moléculas com peso molecular entre 100 e 500 Da.

Considerando os fatores para os parâmetros cromatográficos *k*, *α* e *N* mencionados anteriormente a Tabela 4 descrevem o uso de eluições de gradiente nas análises cromatográficas de fármaco (DIC), respectivamente com fluxo de 1,0 mL min.⁻¹ (NEBOT *et al.*, 2007).

Tabela 4 - Uso de gradiente para eluição de diclofenaco.

Gradiente	Diclofenaco	
	Tempo (min.)	Fase móvel
MeOH	0,01	10
H ₂ O Milli-Q	0,01	90
MeOH	10	10
H ₂ O Milli-Q	10	90
MeOH	11	80
H ₂ O Milli-Q	11	20
MeOH	17	95
H ₂ O Milli-Q	17	5
MeOH	20	95
H ₂ O Milli-Q	20	5
MeOH	21	80
H ₂ O Milli-Q	21	20
MeOH	22	10
H ₂ O Milli-Q	22	90
	28	Finalização

H₂O Milli-Q: Acidificação com ácido trifluoracético (0.01%)

H₂O Milli-Q: Água deionizada purificada em sistema Mili-Q pela Millipore Corporation;

MeOH: Metanol;

Fonte: Próprio autor.

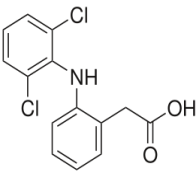
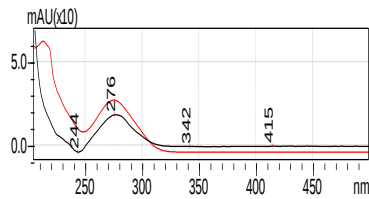
4.12 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA ANÁLISE DE DICLOFENACO

4.12.1 Seletividade

A seletividade de um método instrumental de separação é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir com sua determinação em uma amostra complexa (CASS, 2001).

Para testar a seletividade do método de análise de DIC presente na solução aquosa, uma amostra (1,0 L) como sendo a matriz foi acrescida de uma concentração conhecida de padrões de DIC (Tabela 5) e posteriormente submetida à Microextração Líquido-Líquido dispersiva. Os teores dos padrões utilizados foram baseados nos dados da literatura proposta por Alberio et. al. (2012). A Tabela 5 apresenta os teores de fortificação, constante de dissociação (pKa), estrutura química, massa molar e perfil espectrofotométrico dos padrões de DIC.

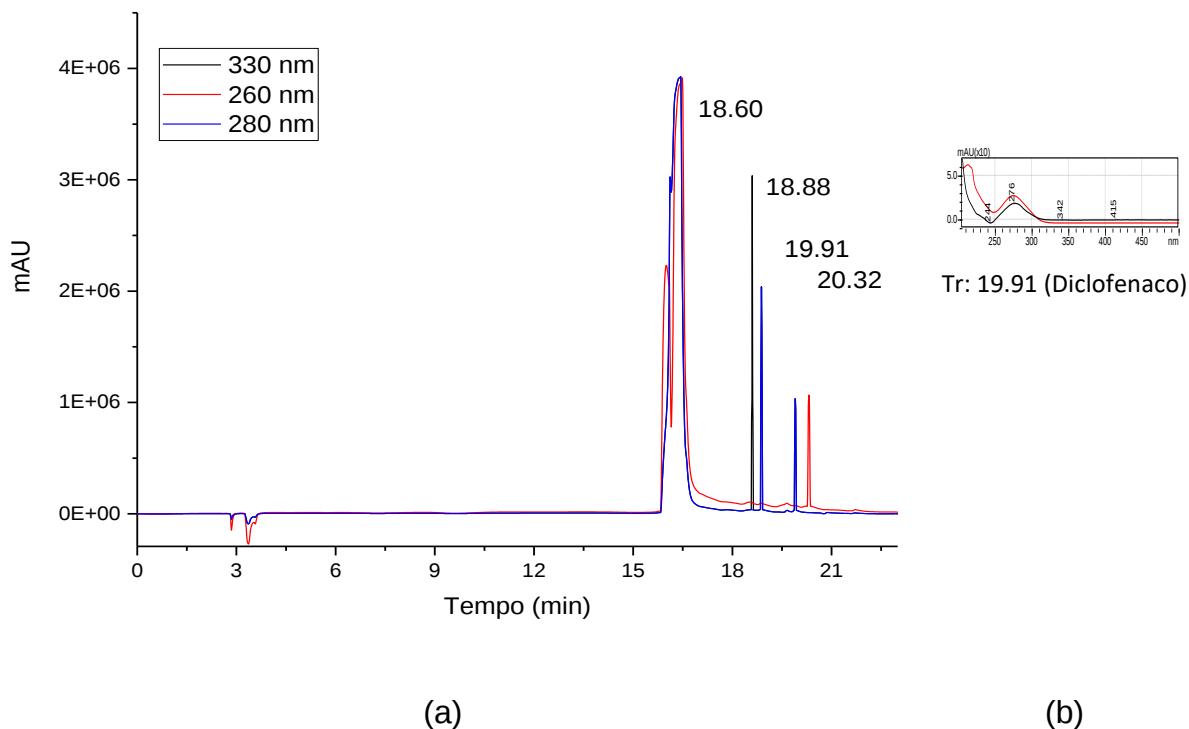
Tabela 5 - Teores de fortificação, estrutura química, massa molar (MM) e perfil espectrofotométrico do diclofenaco.

Composto	Teor de Fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	pKa	Estrutura Química	Perfil Espectrofotométrico
Diclofenaco $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}_2)$ MM:296,148	15,1 30,2 60,3	4,15		

Fonte: Próprio autor.

A Figura 13 demonstra o perfil cromatográfico e espectrofotométrico do padrão do DIC.

Figura 13 - (a) Perfil cromatográfico do de DIC. DIC (Tr: 19.54 min.). (b) Perfis espectrofotométricos. Coluna C18 (modelo Shim-pack) comprimento 4,6 x 250 mm e diâmetro de partícula de 5 µm, comprimentos de onda: 260, 280 e 330 nm.



Fonte: Próprio autor.

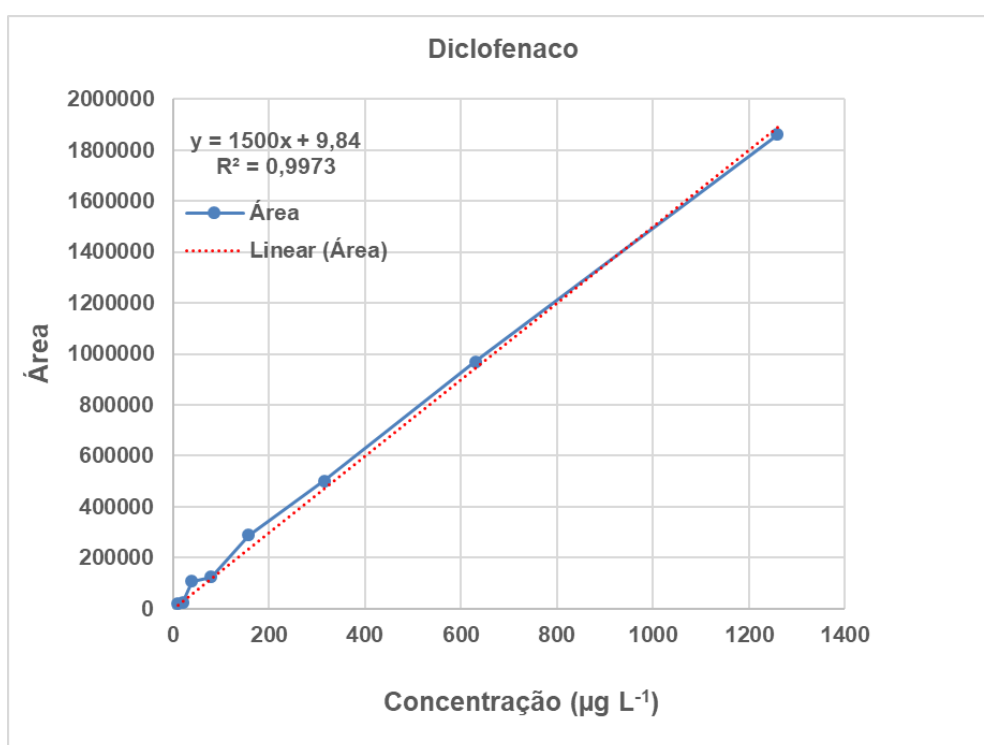
O perfil cromatográfico com o respectivo tempo de retenção para o padrão utilizado (Figura 13) não apresentou picos coeluídos após a análise dos seus espectros de absorvância (Tabela 5), demonstrando haver excelente seletividade para o composto analisado.

A validade do método empregado na otimização para a quantificação do padrão de DIC presente na solução foi elaborada através de sua referente curva analítica (Figura 14) por meio do método do padrão interno (CASS, 2001). Dessa forma foi obtido concomitantemente o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) ($\mu\text{g L}^{-1}$) por meio de uma planilha de validação proposta por (RIBEIRO, 2008). O LD é definido como a menor quantidade do analito presente em uma amostra o qual pode ser detectada sob as condições experimentais estabelecidas. Enquanto que o LQ é a menor quantidade do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis em condições experimentais (ANVISA, 2003).

A linearidade do método foi avaliada a partir da regressão linear da curva analítica cujas concentrações variaram de 9,84 a 1260,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, e estão apresentadas abaixo na Figura 14.

Por meio da curva analítica para DIC (9,84; 19,69; 39,38; 78,75; 157,50; 315,00; 630,00 e 1260,00 $\mu\text{g L}^{-1}$) utilizando-se os métodos proposto por (RIBEIRO, 2007; VERBINNEN, 2010; OJEDA; ROJAS 2011) os teores finais dos compostos foram plotados e estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Curva analítica do diclofenaco



Fonte: Próprio autor.

O coeficiente de correlação (R^2) da curva analítica referente ao DIC foi de 0,9973. O coeficiente de correlação é um parâmetro que permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0 menor será a dispersão do conjunto de pontos experimentais. A ANVISA (2003) recomenda um coeficiente de correlação maior ou igual a 0,99 e, o valor de correlação linear obtido neste experimento demonstrou estar acima deste valor, sendo então a curva analítica considerada linear.

A partir dos dados obtidos com a regressão linear (Figura 14) foram então determinados os LD e LQ (Tabela 6) por meio da planilha de validação do método

proposto por Ribeiro (2008). A ANVISA (2003) admite que o desvio padrão relativo (DPR) seja $\leq 20\%$ para o LQ, não sendo superior a 15% para os demais níveis (ANVISA, 2003). O método analítico foi linear na faixa composta pelos parâmetros de sensibilidade (LD e LQ), encontrados por meio da curva analítica do padrão (Figura 14) onde o coeficiente de correlação linear (R^2) resultou em um valor maior que 0,99. O estudo de recuperação (extração em MELLDD) por meio de 3 alíquotas de: DIC (15,1; 30,2 e 60,3 $\mu\text{g L}^{-1}$) demonstraram que os valores de desvio padrão (DP) também apresentam serem adequados (Tabela 6). Dessa forma, os resultados indicam que nesta faixa o método analítico para quantificação e separação cromatográfica é seguramente adequado para a determinação do analito de interesse. A Tabela 6 contém os resultados do teste de *Student*, percentuais de recuperação, desvio padrão e exatidão para os analitos acima mencionados.

Tabela 6 - Resultados do teste de *Student*, percentuais de recuperação, desvio padrão relativo e exatidão para os analitos de DIC em amostras de solução sintética fortificadas nos três níveis propostos realizados pelo método de microextração líquido-líquido dispersiva (MLLD)

Analito	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$ (*)	Média e	t calculado	Coef V	Rec	DP	Exat
Desvio Padrão								
DIC	LD: 3,2	15,1	X: 16,1; s: ($\pm 0,206$)	0,565	0,010	106,7	1,28	98,7
	LQ: 9,2	30,2	X: 31,4; s: ($\pm 0,413$)		0,010	104,3	1,31	98,7
		60,3	X: 60,2; s: ($\pm 1,05$)		0,001	99,81	0,23	99,8

Analito: LD: Limite de detecção, LQ: Limite de quantificação, X; Média, s; desvio padrão, $T_{\text{calculado}}$:

Teste de Student, Coef V: Coeficiente de variação, Rec: Recuperação, DP: Desvio padrão,

Exat: Exatidão e (μg)*: massa utilizada.

Fonte: Próprio autor.

4.12.2 Precisão e Exatidão

A precisão e exatidão dos métodos utilizados foram determinadas a partir de ensaios de recuperação em amostras de solução aquosa de DIC fortificados com padrões de fármacos utilizando três níveis distintos de concentração mencionados anteriormente.

De acordo com os valores de $t_{\text{calculado}}$ (Tabela 6) não se pode afirmar que houve diferenças significativas entre as recuperações obtidas e o valor esperado (100%) para as amostras, uma vez que o valor absoluto de $t_{\text{calculado}}$ é menor que o valor tabelado para t .

Os intervalos dos coeficientes de desvio padrão relativo para as amostras de solução aquosa contendo DIC (0,206 a 1,05) demonstraram serem adequados, visto que não ultrapassam os limites estabelecidos ($\pm 20\%$). Desta forma os resultados do estudo de recuperação (Tabela 6), demonstrou a eficiência do método utilizado na determinação deste analito quanto ao quesito exatidão (% de recuperação e $t_{\text{calculado}}$) e a precisão (coeficiente de variação) para os níveis de fortificações estudados em um mesmo dia, mesmo analista, para os métodos utilizados, o mesmo instrumento e o mesmo local, repetições em um curto intervalo de tempo (repetitividade).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

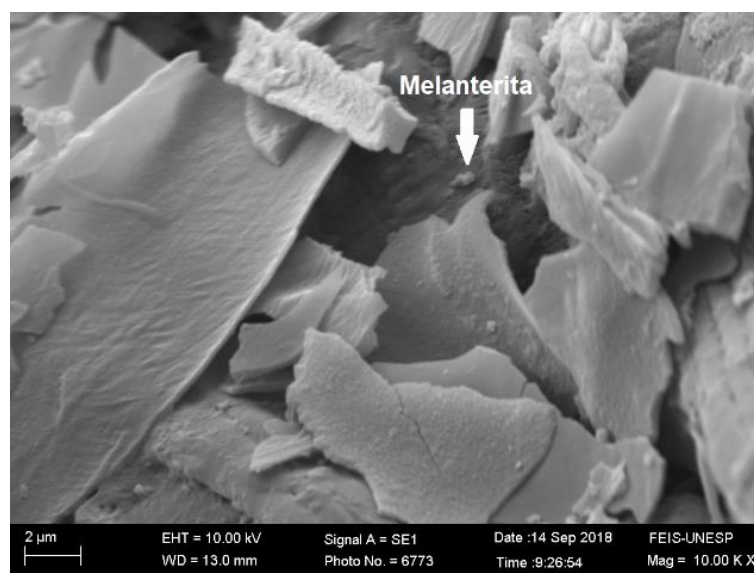
É importante para o desenvolvimento de um novo adsorvente, primeiramente, avaliar as suas características, uma vez que a partir delas pode-se prever se este material tem ou não propriedades adsorptivas. Dessa forma será apresentado os resultados das características do compósito PETCPCA/Fe³⁺, cinética de adsorção, isoterma de adsorção e por fim o ensaio de coluna em leito fixo.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PETCPCA/Fe³⁺

5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O resultado do MEV constatou a presença de melanterita (Figura 15), e apresentou a estrutura da superfície, tendo em vista a mistura de PET + CPCA (Figura 16)

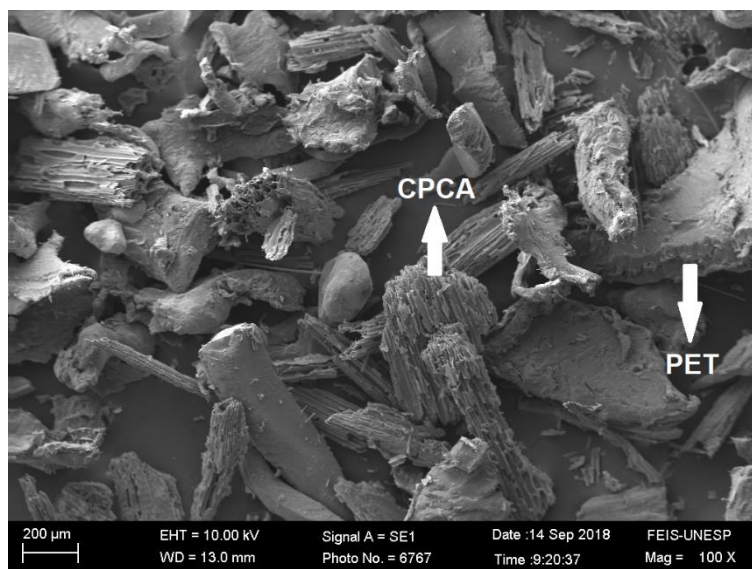
Figura 15 - Presença de melanterita no compósito de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe³⁺)



Fonte: Próprio autor.

Como observado na Figura 15, a funcionalização do adsorvente foi comprovada com a presença de melanterita no compósito, possuindo assim característica semelhante às estudadas por Isique *et al.* (2017).

Figura 16 - Estrutura da superfície do polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe³⁺)



CPCA: Cinza pesada de cana de Açúcar;

PET: Polietileno de tereftalato

Fonte: Próprio autor.

A Figura 16 tem sua importância no que tange a caracterização da área superficial do composto, pois um adsorvente com área irregular pode ter sua eficiência aumentada por meio dos processos físicos de adsorção.

5.1.2 Massa específica

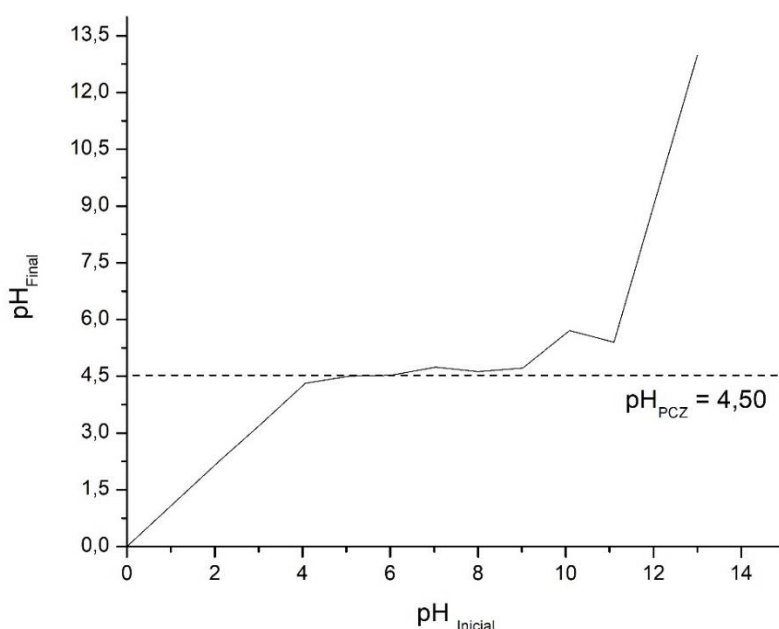
Pode-se verificar que o composto de PETCPCA/Fe³⁺ possui massa específica de 1,35 g cm⁻³, e uma granulometria média selecionada de 2,00 mm. Franco (2018), estudou as características do CA que apresentou uma massa específica de 0,49 g cm⁻³. Dessa maneira, pode-se observar uma variação entre os valores das massas específicas, o que pode ser satisfatório, visto que tal diferença atuou de forma positiva nos resultados da curva de *breakthrough*.

5.1.3 Ponto de carga zero (pH_{Pcz})

O pH do meio tende a sofrer alterações devido a interação das forças iônicas que ocorrem quando o material adsorvente entra em contato com a solução aquosa de DIC, tendo este último um pKa de 4,15 de acordo com a ficha de informações de

segurança de produtos químicos (FISPQ). (COSTA, 2013; INMETRO, 2013). Por isso em meio aquoso, esses fatores são fundamentais para manter o controle do sistema adsorativo, pois interferem diretamente no ponto de carga zero, e consequentemente na eficiência de adsorção do material compósito (COSTA, 2013). Dessa forma, é fundamental essa característica estar bem explícita no processo de adsorção, pois com ela é possível prever a carga da superfície do adsorvente. A Figura 17 apresenta o gráfico do potencial de equilíbrio do adsorvente estudado.

Figura 17 - Ponto de carga zero do polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado PETCPA/Fe³⁺.



pH_{pcz}: Ponto de carga zero

Fonte: Próprio autor.

O valor do pH_{pcz} para o adsorvente foi de 4,50 caracterizando a carga da superfície do adsorvente, e assim, pode-se observar a maneira como as reações irão se comportar na solução aquosa. Com o pH da solução sintética de DIC próximo de 7, ou seja, superior ao pH_{pcz}, presume-se que a carga da superfície do sólido esteja carregada negativamente, ficando propício a adsorção de substâncias carregadas positivamente. Favorecendo, dessa forma, a adsorção de DIC na solução aquosa.

5.2 ANÁLISE DA MASSA DE PETCPCA/Fe³⁺ PARA ADSORÇÃO DE DICLOFENACO EM ÁGUA

A partir dos ensaios de determinação de massa foi possível obter a quantidade de compósito cujo efeito de adsorção de DIC fosse o maior possível (Tabela 7). Para melhor compreender os dados, foi plotado um gráfico de barras (Figura 18) que apresenta as porcentagens de remoção obtidas por cada quantidade de massa de adsorvente utilizada.

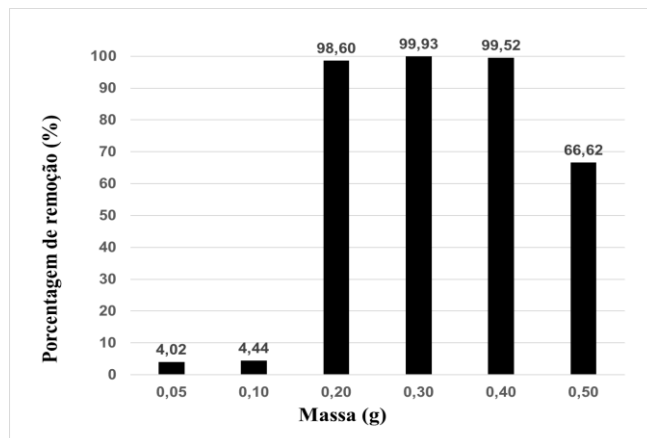
Tabela 7 - Efeito da dosagem do polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado PETCPCA/Fe³⁺ em relação à capacidade de adsorção e o percentual de remoção de diclofenaco em meio aquoso simulando água de abastecimento.

Amostras	Massa (PETCPCAFe ³⁺) (g)	Vol. (L)	C _e (µg.L ⁻¹)	q _e (µg.g ⁻¹)	% Remoção
1	0,050	0,025	1152,056	570,325	4,0
2	0,104	0,025	1147,019	274,144	4,4
3	0,200	0,025	16,828	2,100	98,6
4	0,304	0,025	0,786	0,064	99,9
5	0,406	0,025	5,794	0,356	99,5
6	0,500	0,025	400,701	20,031	66,6
Controle			1200,312		

Vol.: Volume da amostra; C_e: Concentração de diclofenaco no equilíbrio; q_e: capacidade de adsorção;

Fonte: Próprio autor.

Figura 18 - Massa de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado PETCPA/ Fe^{3+} em relação a porcentagem de remoção de diclofenaco em meio aquoso simulando água de abastecimento



Fonte: Próprio autor.

É importante ressaltar que mesmo aumentando a quantidade de massa de adsorvente, diferente do que poderia supor, não há relação de proporcionalidade com o aumento da remoção, pois em uma massa de 0,5 g teve um percentual de remoção inferior ao obtido com 0,3 g. Tal comportamento pode ser atribuído à disposição dos sítios ativos no processo de interação entre adsorvato e adsorvente, sendo que a sobreposição ou agregação deles pode levar à redução do acesso aos sítios ativos disponíveis para adsorção (GARG *et al.*, 2004; HUANG *et al.*, 2011). Isso justifica diminuição da eficiência de adsorção conforme eleva-se a massa de PETCPA/ Fe^{3+} . A pouca eficiência em baixa quantidade de massa, deve-se ao fato da quantidade de sítios ativos não ser suficiente para interagir com todas as moléculas de adsorvato.(NASCIMENTO *et al.* 2014)

Ferreira (2018) realizou testes de adsorção de DIC com celulose funcionalizada com aminosilano e concluiu que os ensaios de adsorção mostraram que o aumento na dosagem de adsorvente levou à diminuição da capacidade de adsorção do mesmo.

5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O processo de cinética de adsorção tem sua importância para poder compreender como o procedimento de transferência de massa ocorre quando o adsorvato entra em contato com o adsorvente dentro da solução. Dentre os diversos modelos cinéticos estudados na literatura, foram utilizados para a modelagem dos

dados experimentais, sendo eles: modelo de cinética de pseudo-primeira ordem (Equação 9), pseudo-segunda ordem (Equação 10) e o modelo de difusão intrapartícula (Equação 11).

Preliminarmente tem-se a modelagem da curva correspondente ao ensaio de cinética sem a adição de peróxido de hidrogênio em temperatura ambiente (Tabela 8). É importante ressaltar que a realização do ensaio sem peróxido em apenas uma temperatura foi suficiente para comparar com os demais dados, devido às características obtidas com os resultados. Posteriormente modelaram-se os resultados de acordo com a variação da temperatura e influência do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), para que fosse possível analisar o efeito destes nas reações de transferência de massa. A Tabela 8 fornece a relação do tempo de contato com a remoção de DIC da solução. O tempo variou de 5 a 180 min de exposição do adsorvente à solução aquosa contendo DIC sem presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

Tabela 8 - Reação de cinética de adsorção e porcentagem de remoção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento em temperatura ambiente sem adição de peróxido de hidrogênio.

Cinética de Adsorção - Temperatura ambiente						
Amostra	Tempo de Contato (min.)	Vol. (L)	Massa (g)	Ce ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	qe ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	% Remoção
1	5	0,025	0,300	608,032	46,658	48,1
2	15	0,025	0,300	310,774	71,094	73,4
3	30	0,025	0,300	146,241	83,210	87,5
4	45	0,025	0,300	48,818	93,027	95,8
5	60	0,025	0,300	84,989	87,587	92,7
6	120	0,025	0,301	64,691	92,169	94,5
7	180	0,025	0,301	16,952	94,139	98,6
Controle		0,025	sem massa	1170,722		

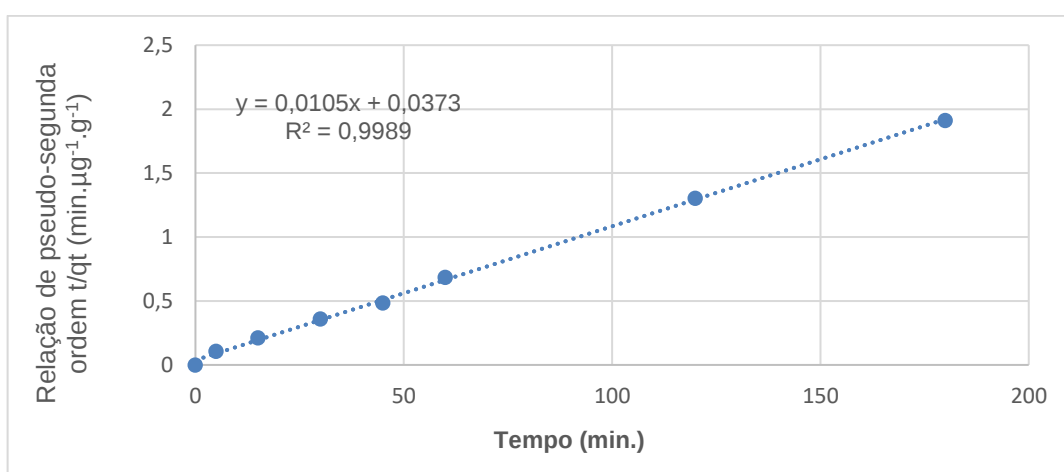
Vol.: Volume da amostra; Ce: Concentração de diclofenaco no equilíbrio; qe: capacidade de adsorção;

Fonte: Próprio autor.

A velocidade de reação do processo de adsorção do PETSCA/ Fe^{3+} em contato com a solução sintética de DIC é rápida, uma vez que nos primeiros 5 minutos há uma adsorção de 48% de DIC e o tempo de equilíbrio de adsorção pode ser obtido com 180 minutos.

A Figura 19 apresenta a regressão linear do modelo de pseudo-segunda ordem dos dados de cinética de adsorção sem a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), elencados na Tabela 8.

Figura 19 - Regressão linear de pseudo-segunda ordem no processo de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento, a temperatura ambiente utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/ Fe^{3+}) sem adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)



Fonte: Próprio autor.

Os resultados de cinética sem a adição de peróxido de hidrogênio foram modelados e observada a velocidade de adsorção combinado com a reação de Fenton nas três temperaturas distintas, 25, 35 e 45 °C. A Tabela 9 apresenta os dados de equilíbrio de adsorção em uma temperatura constante de 25°C.

Tabela 9 - Reação de cinética de adsorção e porcentagem de remoção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento a uma temperatura constante de 25° C.

Cinética de Adsorção - 25 °C						
Amostra	Tempo de Contato (min.)	Vol. (L)	Massa (g)	Ce (µg.L ⁻¹)	qe (µg.g ⁻¹)	% Remoção
1	5	0,025	0,301	678,110	33,332	37,1
2	15	0,025	0,301	536,044	45,091	50,3
3	30	0,025	0,300	242,684	69,604	77,5
4	45	0,025	0,301	149,193	77,284	86,2
5	60	0,025	0,301	84,585	82,683	92,2
6	120	0,025	0,300	66,099	84,389	93,9
7	180	0,025	0,300	35,278	86,899	96,7
Controle		0,025	sem massa	1078,7627		

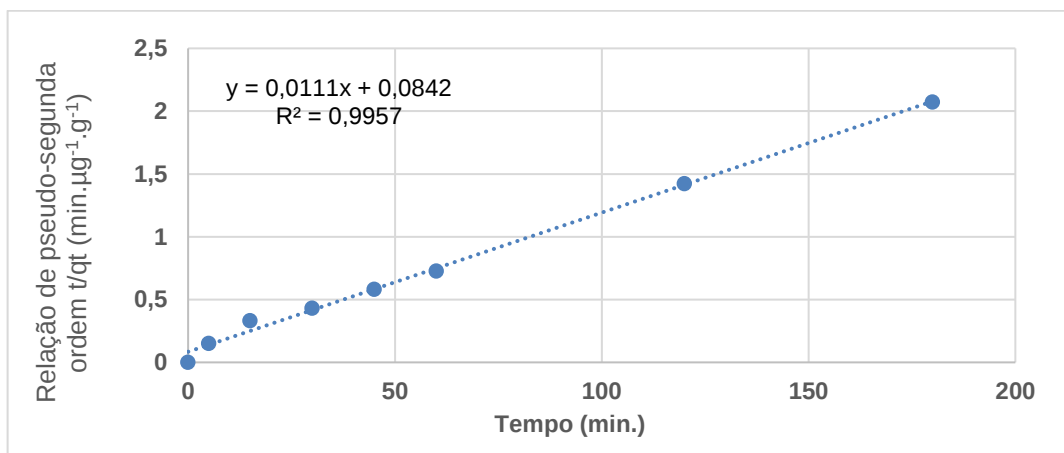
Vol.: Volume da amostra; Ce: Concentração de diclofenaco no equilíbrio; qe: capacidade de adsorção;

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que a reação de contato também ocorre em caráter instantâneo, visto que aos 5 minutos mais de 37% de DIC havia sido adsorvido. A vantagem da interação de Fenton é que a adsorção ocorre de forma mais gradativa e crescente, diferente do que ocorre sem a presença de H₂O₂, que tem oscilações ao longo do tempo (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; NASCIMENTO, *et al.* 2014). A constância do sistema pode ser atribuída às ligações que ocorrem pela interação entre Fe³⁺ e o peróxido de hidrogênio formando radicais hidroxila (OH[·]) auxiliando na adsorção.

Ahmed (2017) ressalta que o processo de adsorção pode-se alterar (Tabela 8) de acordo com o tempo e concentração de DIC devido a alta competição dos sítios ativos no sistema de adsorção. Após ajuste dos dados aos modelos foi provado que as reações de transferência de massa ocorrem pelo processo de pseudo-segunda ordem (Figura 20), ou seja, o processo ocorre por meio da quimissorção, favorecendo a adsorção.

Figura 20 - Regressão linear de pseudo-segunda ordem no processo de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento, a temperatura constante de 25° C utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe³⁺)



Fonte: Próprio autor.

De forma equivalente, quando se elevou a temperatura para 35° C conseguiu atingir mais de 96% de remoção ao final do experimento (Tabela 10), contudo a temperatura influenciou o processo de transferência de massa inicial. Nos primeiros 5 minutos houve uma redução do percentual de remoção, o que pode ser explicado pela perda de viscosidade da solução, bem como a dilatação dos poros do material adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Tabela 10 - Reação de cinética de adsorção e porcentagem de remoção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento a uma temperatura constante de 35° C.

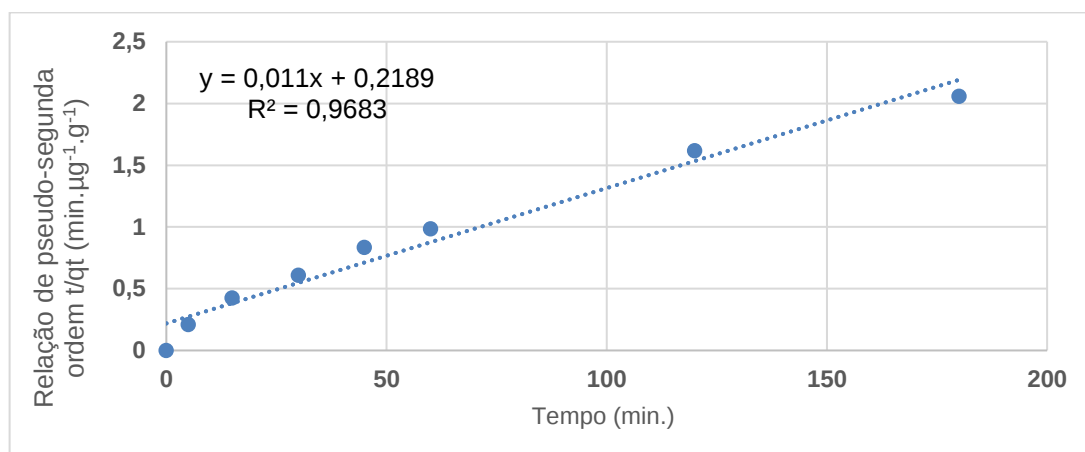
Cinética de Adsorção - Temperatura 35°C						
Amostra	Tempo de Contato (min.)	Vol. (L)	Massa (g)	Ce ($\mu\text{g}.\text{L}^{-1}$)	qe ($\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$)	% Remoção
1	5	0,025	0,301	805,361	23,780	26,2
2	15	0,025	0,301	666,327	35,335	38,9
3	30	0,025	0,300	499,964	49,270	54,2
4	45	0,025	0,301	442,890	53,900	59,4
5	60	0,025	0,301	358,373	60,947	67,2
6	120	0,025	0,300	199,869	74,203	81,7
7	180	0,025	0,300	41,188	87,472	96,2
Controle		0,025	sem massa	1091,1992		

Vol.: Volume da amostra; Ce: Concentração de diclofenaco no equilíbrio; qe: capacidade de adsorção;

Fonte: Próprio autor.

A figura 21 descreve o modelo de pseudo-terceira ordem, assim como a 25°C, ocorrendo por meio de reações químicas.

Figura 21 - Regressão linear de pseudo-terceira ordem no processo de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento a temperatura constante de 35° C utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPA/Fe³⁺)



Fonte: Próprio autor.

Por fim, na Tabela 11 são apresentados os resultados com temperatura à 45 °C. É notório o aumento da eficiência de remoção ao longo do tempo, visto que ao final foi obtido mais de 98% de remoção de DIC. Porém, pauta-se no fato de que há redução de remoção do fármaco no tempo inicial de 5 minutos se comparado com os dados de 25 e 35 °C, aumentando o tempo de contato. A Figura 22 apresenta a regressão linear de pseudo-terceira ordem.

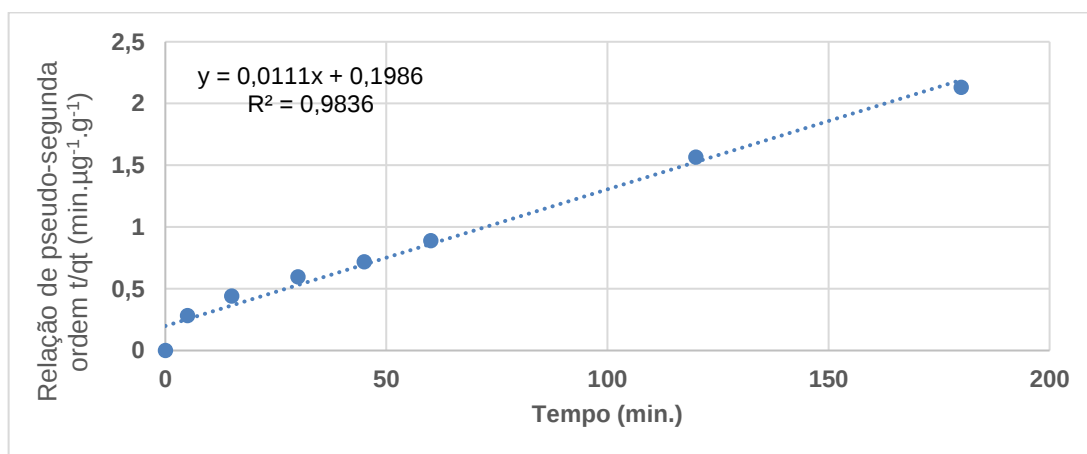
Tabela 11 - Reação de cinética de adsorção e porcentagem de remoção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento a uma temperatura constante de 45° C.

Cinética de Adsorção - Temperatura 45°C						
Amostra	Tempo de Contato (min.)	Vol. (L)	Massa (g)	Ce ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	qe ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	% Remoção
1	5	0,025	0,300	816,889	17,702	20,7
2	15	0,025	0,300	620,535	34,054	39,7
3	30	0,025	0,300	425,144	50,354	58,7
4	45	0,025	0,300	275,720	62,781	73,2
5	60	0,025	0,300	219,914	67,383	78,6
6	120	0,025	0,301	107,686	76,621	89,5
7	180	0,025	0,301	14,710	84,433	98,6
Controle		0,025	sem massa	1.029,592		

Vol.: Volume da amostra; Ce: Concentração de diclofenaco no equilíbrio; qe: capacidade de adsorção;

Fonte: Próprio autor.

Figura 22 - Regressão linear de pseudo-segunda ordem no processo de adsorção de DIC em solução aquosa simulando água de abastecimento a temperatura constante de 45° C utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe³⁺)



Fonte: Próprio autor.

Alguns fatores são determinantes para a análise do processo cinética de adsorção, sendo um deles o coeficiente de determinação (R^2) que apresenta a linearidade da reta, quanto mais próximo de 1, maior a probabilidade desse evento ocorrer de forma predominante na solução (NASCIMENTO, *et al.* 2014). Sendo assim, podem-se destacar na Tabela 12 os valores de R^2 de acordo com a temperatura, com relação aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapora.

Tabela 12 - Coeficiente de determinação dos modelos de cinética no processo de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPA/Fe³⁺) de acordo com a temperatura e presença de peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

Coeficiente de determinação - R ²				
Peróxido de hidrogênio	Temp.	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Difusão Intrapartícula
Presente	25 °C	0,1384	0,9957	0,7960
Presente	35 °C	0,0047	0,9683	0,9667
Presente	45 °C	0,0070	0,9836	0,9249
Ausente	Ambiente	0,131	0,9989	0,6699

Fonte: Próprio autor.

É notória a diferença entre os modelos apresentados, principalmente com relação ao modelo de pseudo-primeira ordem. Pois bem, é evidente que o processo de pseudo-segunda ordem tem maior R², por isso supõe-se que as reações ocorrem devido as reações químicas, e tendem a crescer com o aumento da temperatura. As reações envolvendo a difusão intrapartícula ganha relevância quando se eleva a temperatura à 35°C, porém não se mantém constante, tendo em vista que a 45°C a reação perde afinidade. O coeficiente de determinação obtido pelo ensaio sem H₂O₂ demonstra que independente da adição ou não de H₂O₂ o processo tende a ocorrer pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

Outro fator importante que confirma que as reações são limitadas às ligações dos sítios ativos (químisorção), são os valores de $q_{\text{calculado}}$ (capacidade de adsorção calculada), e a $q_{\text{experimental}}$ (capacidade de adsorção obtida no experimento), assim como as constantes de cada modelo (k_1 , k_2 , k_d e C). A Tabela 13 tem como propósito apresentar esses parâmetros ajustados e calculados.

Tabela 13 - Parâmetros dos ajustes dos modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Difusão intra-partícula aos dados experimentais da cinética de adsorção de diclofenaco no polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe³⁺) de acordo com a temperatura e presença de peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

Pseudo-primeira ordem				
Parâmetros/temp.	25°C	35°C	45°C	Ambiente sem H ₂ O ₂
k₁ (min ⁻¹)	1,31E-02	2,30E-03	2,80E-03	1,31E-02
q_{e cal} (μg.g ⁻¹)	14,6859	18,6509	18,4502	9,3821
q_{e exp} (μg.g ⁻¹)	86,8991	87,4718	84,4328	94,139
Pseudo-segunda ordem				
k₂ (g.μg ⁻¹ .min ⁻¹)	1,46E-03	5,53E-04	6,21E-04	2,95E-03
q_{e cal} (μg.g ⁻¹)	90,909	90,909	90,090	95,238
q_{e exp} (μg.g ⁻¹)	86,899	87,472	84,433	94,139
Difusão intrapartícula				
k_d (μg.g ⁻¹ .min. ^{-1/2})	48,473	48,194	49,857	46,932
C (μg.g ⁻¹)	20,477	8,9072	8,6076	32,806

k₁: Constante de pseudo-primeira ordem; **q_{e cal}** : Capacidade de adsorção calculada; **q_{e exp.}**: Capacidade de Adsorção experimental; **k₂**: constante de pseudo-segunda ordem; **k_d**: coeficiente de difusão intrapartícula; **C**: constante de difusão intrapartícula; H₂O₂: peróxido de hidrogênio.

Fonte: Próprio autor.

Portanto, os modelos de PSO e DIP em temperatura de 35 e 45 °C apresentam valores de R² muito próximos, assim como observado na Tabela 12. Na comparação entre os valores de quantidade adsorvida calculadas pelos modelos e a quantidade obtida experimentalmente pelo modelo de PSO (Tabela 13), apresentam valores equivalentes, o que garante dizer que as reações ocorrem no modelo de PSO.

Bhadra *et al.* (2016), estudaram um adsorvente a partir do CA oxidado para a adsorção de DIC e concluíram que as reações de cinética ocorrem pelo modelo de PSO, sugerindo mais uma vez que a etapa limitante da taxa de adsorção corresponde à quimissorção e que o equilíbrio do processo é obtido após 6 horas de contato.

Baccar *et al.* (2012) também investigaram o processo de cinética de adsorção de DIC em CA preparado com resíduos agroindustriais, e ao comparar os modelos

de PPO e PSO notou que a expressão de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor para proceder a adsorção de DIC, bem como de outros fármacos.

Franco (2018) em sua pesquisa de adsorção de DIC em CA pode concluir que os valores de R^2 dos três modelos apresentados (PPO, PSO e DIP) foram muito similares, no entanto o modelo de PSO foi o que melhor descreveu o comportamento da curva da quantidade adsorvida com relação ao tempo, assim como apresentou um coeficiente de correlação pouco superior.

Segundo Ferreira *et al.* (2015), quanto menor for o valor da constante cinética (k_2), maior é a quantidade de adsorvente necessária para atingir a mesma eficiência de adsorção. Isso significa que o processo estudado é mais eficiente que outros sistemas de adsorção, como por exemplo, a adsorção de DIC utilizando CA, que possui valores de k_2 de aproximadamente $0,0056 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ de acordo com os estudos realizados por Franco (2018).

Ao estudar os efeitos cinéticos da adsorção de DIC em Goenthita, Zhao, Liu e Qin (2017) relataram que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou para o processo adsorvivo com um coeficiente de determinação (R^2) maior que 0,96 e a constante de velocidade (k_2) variando de $1,40 \times 10^{-3}$ a $4,40 \times 10^{-3} \text{ g.}\mu\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

5.4 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Quando se estuda os métodos adsorvivos ou se busca avaliar um novo adsorvente um dos principais fatores de análise são as isotermas de adsorção. Para o estudo da isoterma de adsorção de DIC em PETCPA/Fe³⁺ foram realizados experimentos com variação da concentração inicial de DIC. A capacidade de massa adsorvida q_e , em $\mu\text{g g}^{-1}$, e a concentração de equilíbrio C_e , em $\mu\text{g L}^{-1}$, foram verificadas para as três temperaturas distintas: 25, 35 e 45 °C com adição de H₂O₂ e para temperatura ambiente sem a presença de H₂O₂.

Nas Tabelas 14, 15, 16 e 17 apresentam os valores de q_e , C_e e porcentagem de remoção de DIC nas temperaturas ambiente, 25, 35 e 45 °C, respectivamente. As amostras contendo 25 mL de solução trabalho (água deionizada contendo DIC) foram analisadas por um período de 24 horas.

Tabela 14 - Dados de isoterma de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato

combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe³⁺) à temperatura ambiente sem adição de peróxido de hidrogênio.

Amostras	Conc. (%)	Massa (g)	[Conc.] µg L ⁻¹	C _e - µg L ⁻¹	q _e (µg g ⁻¹)	% Remoção
1	3,125	0,3041	15,930	8,8382	0,5830	44,5
2	6,25	0,3000	31,861	17,3918	1,2057	45,4
3	12,5	0,3099	63,721	34,4281	2,3631	45,9
4	25	0,3024	127,442	76,6570	4,1985	39,8
5	50	0,3012	254,885	197,9467	4,7260	22,3
6	100	0,3030	509,770	372,8383	11,2980	26,9
Controle		s/massa	1019,540			

Vol.: Volume da amostra; C_e: Concentração de diclofenaco no equilíbrio; q_e: capacidade de adsorção;
Conc.: Concentração de Diclofenaco em solução aquosa;

Fonte: Próprio autor.

Tabela 15 - Dados de isoterma de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe³⁺) à temperatura constante de 25° C com adição de peróxido de hidrogênio.

Amostras	Conc. (%)	Massa (g)	[Conc.] µg L ⁻¹	C _e - µg L ⁻¹	q _e (µg g ⁻¹)	% Remoção
1	3,125	0,306	15,934	13,347	0,211	16,2
2	6,25	0,300	31,869	16,699	1,236	47,6
3	12,5	0,302	63,738	32,290	2,597	52,5
4	25	0,301	127,476	60,544	5,553	52,5
5	50	0,300	254,953	42,460	17,690	83,3
6	100	0,300	509,906	33,058	39,737	93,5
Controle		s/massa	1019,8129			

Vol.: Volume da amostra; C_e: Concentração de diclofenaco no equilíbrio; q_e: capacidade de adsorção;
Conc.: Concentração de Diclofenaco em solução aquosa

Fonte: Próprio autor.

Tabela 16 - Dados de isoterma de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe³⁺) à temperatura constante de 35° C com adição de peróxido de hidrogênio.

Amostras	Conc. (%)	Massa (g)	[DIC] µg L ⁻¹	Ce - µg L ⁻¹	qe (µg g ⁻¹)	% Remoção
1	3,125	0,300	15,771	8,303	0,621	47,4
2	6,25	0,300	31,541	15,416	1,342	51,1
3	12,5	0,300	63,082	22,386	3,386	64,5
4	25	0,300	126,165	43,494	6,868	65,5
5	50	0,300	252,329	66,012	15,500	73,8
6	100	0,300	504,658	77,798	35,548	84,6
Controle		s/massa	1009,317			

Vol.: Volume da amostra; Ce: Concentração de diclofenaco no equilíbrio; qe: capacidade de adsorção;
Conc.: Concentração de Diclofenaco em solução aquosa

Fonte: Próprio autor.

Tabela 17 - Dados de isoterma de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe³⁺) à temperatura constante de 45° C com adição de peróxido de hidrogênio.

Amostras	Conc. (%)	Massa (g)	[DIC] µg L ⁻¹	Ce - µg L ⁻¹	qe (µg g ⁻¹)	% Remoção
1	3,125	0,300	16,290	7,768	0,709	52,3
2	6,25	0,300	32,581	13,653	1,575	58,1
3	12,5	0,300	65,161	27,712	3,111	57,5
4	25	0,300	130,322	46,806	6,957	64,1
5	50	0,300	260,645	46,036	17,842	82,3
6	100	0,300	521,289	78,237	36,810	84,9
Controle		s/massa	1042,579			

Vol.: Volume da amostra; Ce: Concentração de diclofenaco no equilíbrio; qe: capacidade de adsorção;
Conc.: Concentração de Diclofenaco em solução aquosa

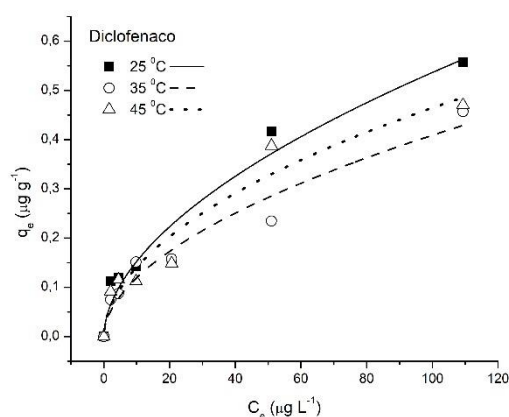
Fonte: Próprio autor.

Os dados de remoção apresentados nas tabelas 14, 15, 16 e 17, foram plotados em gráficos de acordo a modelagem da Isoterma de Langmuir e Freundlich. Tal análise é fundamental para descrever a característica da curva da isoterma e definir se o adsorvente é eficiente ou não para a remoção de DIC.

A Figura 23 apresenta as isotermas de Langmuir na adsorção de DIC em PETCPCA/Fe³⁺ nas três temperaturas, 25, 35 e 45°C com adição de peróxido de

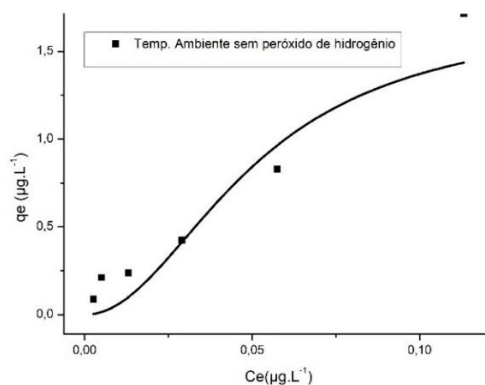
hidrogênio, bem como na temperatura ambiente sem adição de H_2O_2 (Figura 24). Da mesma forma a Figura 25 indica o ajuste de isotermas para o modelo de Freundlich.

Figura 23 - Isotermas de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/ Fe^{3+}) e ajustes das curvas de Langmuir para a temperatura 25, 35 e 45 °C.



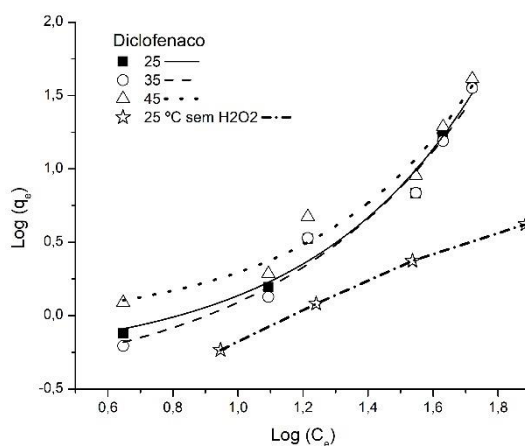
Fonte: Próprio autor.

Figura 24 - Isotermas de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/ Fe^{3+}) e ajustes das curvas de Langmuir para a temperatura ambiente sem adição de peróxido de hidrogênio.



Fonte: Próprio autor.

Figura 25 - Isotermas de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe³⁺) e ajustes das curvas de Freundlich para a temperatura 25, 35, 45 °C e ambiente.



Fonte: Próprio autor.

Os cálculos dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich foram realizados conforme as equações numeradas de 12 a 19. As curvas características de cada equação foram comparadas de acordo com as possíveis formas de isotermas de adsorção apresentadas anteriormente no item 3.5.3.

A modelagem das curvas da isoterma permite pressupor que o ajuste de curva que melhor se adequou à adsorção de DIC em PETCPCA/Fe³⁺ para todas as isotermas foi o modelo de Langmuir, (Figura 23 e Figura 24). De acordo com a literatura Langmuir é favorável, como pode-se observar pela concavidade da mesma, uma vez que a massa do adsorvato retida (q_e) por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (C_e) (MOREIRA, 2008).

Por outro lado, o modelo de Freundlich (Figura 25), apresenta curva desfavorável, pois nos revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (MOREIRA, 2008).

Embora a concavidade da curva possibilite admitir o modelo de Langmuir como favorável, há também os parâmetros de certificação para uma maior confiabilidade dos resultados, como o R^2 e as constantes de cada modelo aqui estudado K_L e K_F , para Langmuir e Freundlich, respectivamente. A Tabela 18 ilustra cada parâmetro abordado de acordo com o modelo apresentado.

Tabela 18 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich das isotermas de adsorção de diclofenaco em solução aquosa simulando água de abastecimento utilizando adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPA/Fe³⁺) nas temperaturas de 25, 35, 45 °C e ambiente.

Modelo	Parâmetros/Temperatura	25°C	35°C	45°C	Ambiente sem H ₂ O ₂
Langmuir	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	2,0952	7,9619	8,5446	17,18
	K_L (L mg ⁻¹)	0,0273	0,0105	0,0112	0,0040
	R^2	0,8845	0,9848	0,9186	0,9929
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}	0,3837	0,1613	0,1813	0,4381
	n	0,8822	0,5880	0,6018	1,3926
	R^2	0,2946	0,9729	0,9280	0,9529

Fonte: Próprio autor.

Portanto, além da curva característica, os coeficientes de determinação R^2 para as isotermas de Langmuir e Freundlich (Tabela 18) evidenciam que a correlação dos resultados de adsorção para Langmuir prevalece, sendo mais eficiente do que modelo de Freundlich, pois apresenta um R^2 mais próximo de 1 nas temperaturas 25 e 35 °C, porém com o incremento da temperatura, evidencia-se Freundlich, tendo em vista que o coeficiente de determinação para Freundlich a 45°C foi de 0,928 superior aos 0,9186 apresentados por Langmuir. Contudo pode-se supor que o processo ocorre em monocamada (Langmuir), e que as moléculas adsorvidas possuem exclusivamente um sítio ativo para cada molécula adsorvida.

Outro ponto importante é a eficiência de adsorção do material adsorvente quando preparado sem adição de H₂O₂, visto que não atingiu valores de remoção maiores que 50% em todo o ensaio. Prevalecendo a importância da reação de Fenton ao longo do processo

O cálculo do fator R_L da isoterma de Langmuir por meio da aplicação da Equação 13 resulta em um valor de 0,194 para temperatura ambiente sem a

presença de H_2O_2 , 0,035 para a temperatura de 25 °C, 0,086 para 35 °C e 0,079 para 45 °C. O fato desse valor ser menor que 1 indica que as isotermas são favoráveis no intervalo de concentração avaliado. Da mesma forma, pela análise do parâmetro empírico $1/n$ da isoterma de Freundlich verifica-se que o parâmetro apresenta um valor de 1,13 para a temperatura de 25 °C, 1,70 para 35 °C e 1,66 a 45 °C, sendo todos valores maiores que 1, indicando que o processo de adsorção é desfavorável.

A exceção ocorre para a curva de Freundlich em temperatura ambiente sem adição de peróxido de hidrogênio, que possui uma relação de $1/n$ igual a 0,7181, indicando que o processo de adsorção pode ser favorável para Freundlich, contudo prevalecesse Langmuir tendo em vista o coeficiente de determinação (R^2) ser maior (Tabela 18)

Nascimento *et al.* (2014) afirmaram que em geral para o modelo de Langmuir, uma adsorção favorável tende a ter um valor $0 < R_L < 1$, isso significa que adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é favorável. Com relação a Freundlich, o valor da constante de Freundlich (n) é menor que 1 o que remete um valor de $1/n > 1$, neste caso quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois e a adsorção é dita desfavorável (DELLE-SITE, 2001; NASCIMENTO *et al.* 2014).

Franco (2018) em seu estudo de adsorção de DIC em CA, obteve valores de R_L e $1/n$ abaixo de 1, supondo que os dois modelos (Langmuir e Freundlich) seriam favoráveis para o processo adsorptivo.

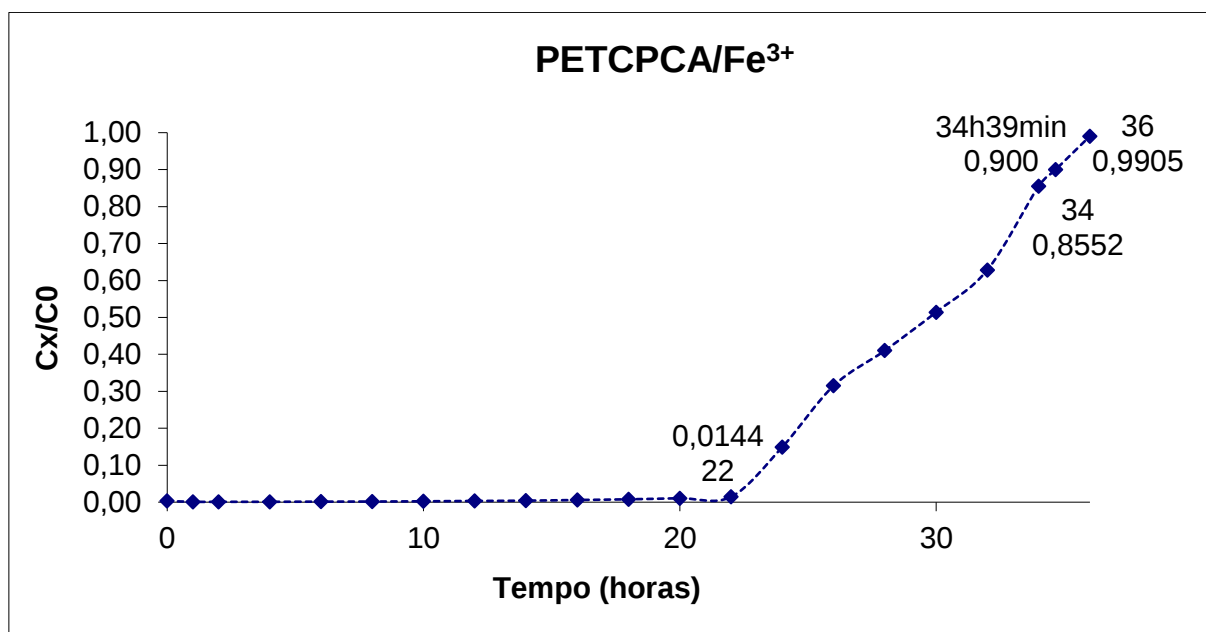
Na pesquisa desenvolvida por Tonucci (2014), foi avaliado a adsorção de DIC em CA de Pinus e obteve como resultado o processo ocorrendo mais favorável pelo modelo de Freundlich, ou seja, o sistema de adsorção estava operando em multicamadas, com mais de uma ligação por sítio ativo.

5.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os resultados obtidos com o ensaio de coluna em leito fixo foram ajustados e apresentados na curva de ruptura (curva de *breakthrough*) (Figura 26). A eficiência de um processo em leito fixo está vinculada diretamente à zona de transferência de

massa (ZTM). A ZTM estabelece o tempo ou volume que a coluna irá remover efetivamente o adsorvato da água (NASCIMENTO, *et al.* 2014).

Figura 26 – Curva de ruptura do processo de adsorção de diclofenaco em coluna de leito fixo empacotado com material adsorvente de polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe³⁺) em temperatura ambiente.



Cx.: Concentração de diclofenaco em um tempo t; Co: Concentração inicial de diclofenaco;

Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que o sistema foi mantido em funcionamento durante um período de 36 horas até que se atingiu o ponto de saturação, o qual o adsorvato (DIC) passou a ter uma concentração de 99,05% da concentração inicial, ou seja, a solução sintética que afluente era a mesma do efluente.

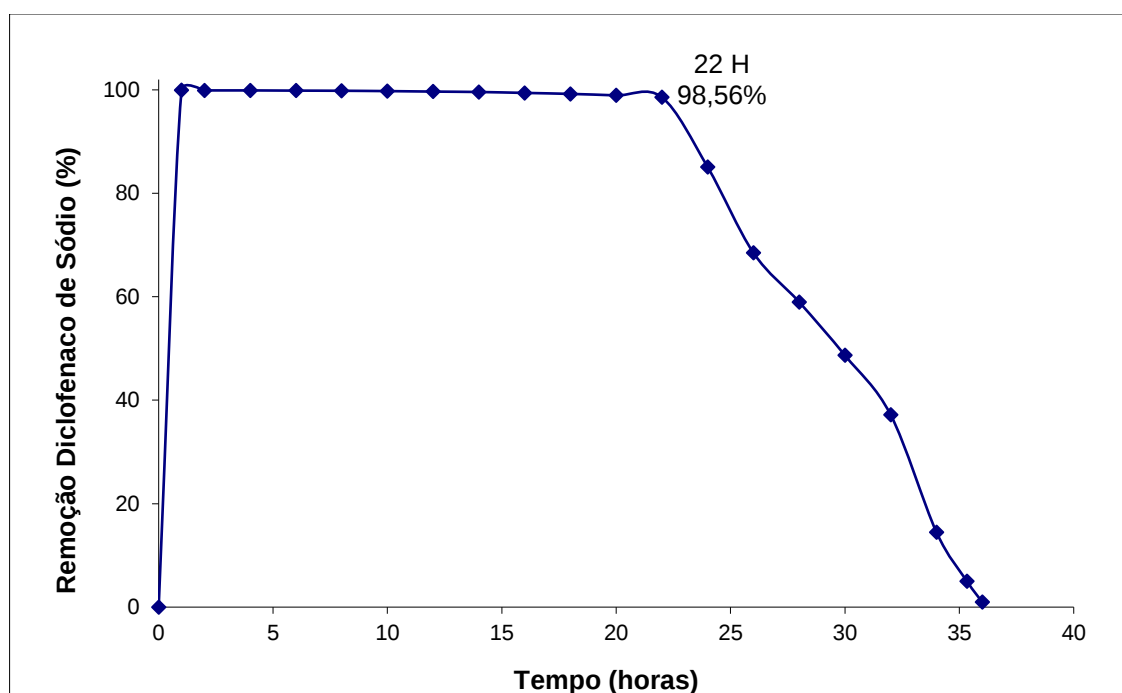
Segundo Nascimento *et al.* (2014) a ZTM é estabelecida como a concentração do contaminante que atravessa a coluna variando de 90% a 5% da sua concentração inicial. Dessa forma o tempo para o estabelecimento da ZTM do PETCPCA/Fe³⁺ foi de 35 horas

O tempo de ruptura como se pode ver na Figura 26 foi de 22 duas horas com uma capacidade de adsorção no ponto de ruptura (q_{rup}) de 324,347 $\mu\text{g.g}^{-1}$. No ponto de ruptura a capacidade de adsorção da coluna foi de 98,56 %. O tempo de saturação atingiu 35 horas e 20 minutos, cujo a C_{sat} correspondeu a 95% da

concentração inicial (C_0). Neste ponto de saturação a quantidade adsorvida no leito era de $27,414(\mu\text{g.g}^{-1})$ de DIC por grama de material adsorvente (PETCPCA/ Fe^{3+}).

Lonappanan *et al.* (2019) realizaram ensaios de adsorção de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ DIC em coluna de leito fixo utilizando 5 g carvão vegetal a base de pinho a um fluxo de 2 mL min^{-1} e obtiveram um tempo de saturação de 30 horas. Ainda de acordo com os autores, a remoção de DIC utilizando o carvão vegetal a base de pinho foi de 70%, enquanto que o adsorvente de PETCPCA/ Fe^{3+} obteve uma remoção de 98%, como pode ser visto na Figura 27.

Figura 27. Porcentagem de degradação do diclofenaco no processo de adsorção em coluna de leito fixo utilizando como material adsorvente, polietileno de tereftalato combinado com a cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/ Fe^{3+}) em temperatura ambiente.



Fonte: Próprio autor.

Dessa forma o material de PETCPCA/ Fe^{3+} , como pode ser visto na Figura 26 e Figura 27 se torna viável para a remoção de DIC em fluxo contínuo uma vez que possui taxa de remoção e tempo de ruptura bem como de saturação melhores que as relacionadas ao adsorvente de origem vegetal citado no estudo de Lonappanan *et al.* (2019).

6 CONCLUSÕES

- O compósito de polietileno de tereftalato combinado com cinza pesada de cana de açúcar funcionalizado (PETCPCA/Fe³⁺) apresenta boas características para adsorção de DIC;
- O material adsorvente de PETCPCA/Fe³⁺ em processo de adsorção em batelada com a presença de H₂O₂ apresentou resultados satisfatórios na remoção de DIC;
- A cinética de adsorção é descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem, onde as reações químicas são os fatores limitantes ao processo;
- Langmuir é o método que melhor representa o modelo de isoterma de adsorção;
- O processo de adsorção em leito fixo mostrou uma eficiência de 98% de remoção tendo um tempo de operação até a ruptura de 22 horas, permanecendo ainda até 35 horas para que houvesse a saturação da coluna;
- No ponto de ruptura a capacidade de adsorção do compósito de PETCPCA/Fe³⁺ foi de 324,347 µg.g⁻¹;

Portanto, recomenda-se a utilização de PETCPCA/Fe³⁺ como material adsorvente em sistemas de filtros para pequenos volumes de água, a fim de se remover DIC.

REFERÊNCIAS

- ABKENAR, S.S. *et al.* Dye adsorption of cotton fabric grafted with PPI dendrimers: Isotherm and kinetic studies. **Journal of Environmental Management**, London, v. 163, p. 53-61, 2015.
- AHMARUZZAMAN, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. **Advances in colloid and interface science**, Amsterdam, v. 143, p. 48–67, 2008.
- AHMED, M. J. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. **Journal Environment. Manager**, London, v. 190, p. 274–282, 2017.
- AKAR, S.T.; UYSAL, R. Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v.162, p. 591-598, 2010.
- AKSU, Z.; GÖNEN, F. Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and *breakthrough* curves. **Separation and Purification Technology**, Kidlington, v. 49, p. 205–216, 2006.
- ALBERO B., PÉREZ R.A., SÁNCHEZ-BRUNETE C., TADEO J.L. Occurrence and analysis of parabens in municipal sewage sludge from wastewater treatment plants in Madrid (Spain). **Journal Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 239–240, p. 48–55, 2012.
- ALJEBOREE, A.M. *et al.* Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, Amsterdam, v. 10, p. 381–3393, 2017.
- ALTMAN, R. *et al.* Advances in NSAID Development: Evolution of Diclofenac Products Using Pharmaceutical Technology. **Drugs**, Northcote, v. 75, p. 859-877, 2015.
- AMÉRICO, J.H.P.; *et al.* Fármacos em uma estação de tratamento de esgoto na região centro-oeste do Brasil e os riscos aos recursos hídricos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v.17, p. 61-67, 2012.
- AMÉRICO-PINHEIRO, J.H.P. *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 destes anti-inflamatórios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 22, p. 429-435, 2017.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos métodos analíticos**. 2003. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fd6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b. Acesso em: 15 out. 2018.

BACCAR, R. *et al.* Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 211–212, p. 310–317, 2012.

BERIJANI, S. *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection Very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1123, p. 1-9, 2006.

BETHI, B. *et al.* Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Amsterdam, v. 109, p. 178-189, 2016.

BHADRA, B. N. *et al.* Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 301, p. 27-34, 2016.

BRANDT, E. M. F. *et al.* Behaviour of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in simplified sewage treatment systems. **Journal of Environmental Management**, London, v. 128, p. 718-726, 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria 2914 de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF, 2011.

BRAUSCH, J. M.; RAND, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity. **Chemosphere**, Kidlington, v. 82, p. 1518-1532, 2011.

CALIMAN, F.A., GAVRILESCU, M. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment: a review. **CLEAN – Soil, Air, Water**, Brighton, v.37, p. 277-303, 2009.

CARVALHO, E. V. de; *et al.* Aspectos legais e toxicológicos do descarte de medicamentos. **Revista Brasileira de Toxicologia**, São Paulo, v. 22, p. 1-8, 2009.

CASS, Q. B; DEGANI, L. G. **Desenvolvimentos de métodos por HPLC: fundamentos, estratégias, e validação**. São Carlos: EDUFSCAR, 2001. (Apontamentos).

CRITTENDEN, J. C. *et al.* **MWH's Water Treatment Principles and Design**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

COLLINS, C. H. *et al.* **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Unicamp, 2009, 453 p.

CONAMA. **Resolução nº357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá

outras providências, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, 2005, 27 p.

CONAMA. **Resolução nº430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, 2011, 8 p.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Florida: CRC, 1999. 208 p.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. 3 rd ed. New York: Weinheim VHC, 2003.

COSTA, A. M. **Estudo de adsorção de proteínas em hidroxiapatita e zinco, hidroxiapatita nanoestruturadas**. [S. l.]: IME, 2013.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, London, v. 30, p. 38-70, 2005.

CUEVAS, L. A. S. **Adsorção de corantes em turfa de origem magalhânica**. Campinas: Unicamp, 2011.

COMISSÃO EUROPÉIA. **Decisão de Execução (UE) 2015/495 da Comissão, de 20 de março de 2015**. Estabelece uma lista de vigilância das substâncias para monitorização a nível da União no domínio da política da água nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu. [S. l.], 2018. Disponível em: <https://publications.europa.eu/pt/publication-detail/-/publication/a90868de-d1f9-11e4-9de8-01aa75ed71a1/language-pt>. Acesso em: 05 set. 2018.

COMISSÃO EUROPÉIA. **Decisão no 2455/2001/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 20 de novembro de 2001**. Estabelece a lista das substâncias prioritárias no domínio da política da água e altera a Diretiva 2000/60/CE. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/ALL/?uri=CELEX:32001D2455>. Acesso em: 05 set. 2018.

COMISSÃO EUROPÉIA. **Directiva nº 2000/60/CE do parlamento europeu e do conselho de 23 de Outubro de 2000**. Estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:02000L0060-20141120&from=EN>. Acesso em: 05 set. 2018.

DABROWSKI, A. Adsorption: from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 93, p. 135-224, 2001.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 107, p. 907-38, 1999.

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

DEOLIN, M. H. S. *et al.* Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA CESUMAR – EPCC, 8., Maringá. **Anais** [...] Maringá: [s. n.], 2013.

EL-NAAS, M. H. *et al.* A. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 162, p. 997–1005, 2010.

FEBRIANTO, J. *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 162, p. 616-645, 2009.

FERREIRA, F. J. L. **Funcionalização da celulose com aminosilano e aplicação na adsorção de corante aniônico**. 2018. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) –Universidade Federal do Piauí, Piauí, 2018.

FERREIRA, R. C. *et al.* Effect of Solution pH on the Removal of Paracetamol by Activated Carbon of Dende Coconut Mesocarp. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly Journal**, Zagreb, v. 29, p. 47–53, 2015.

FRANCO, M. A. E. **Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura**. 2018. 201 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

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

FREUNDLICH, H. M. Over the Adsorption in Solution. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 57, 385-470, 1906.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 156, p. 02–10, 2010.

GABAI, B. **Remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) por adsorção**. 2000. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.

GARCÍA-MATEOS, F. J. *et al.* Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed *breakthrough* curves using batch adsorption experiments. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 279, p. 18–30, 2015.

GARRIDO-RAMÍREZ, E. G. *et al.* Clays and oxide minerals as Catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - a review. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 47, p. 182–192, 2010.

GARG, V.K.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*. **Dyes and Pigments**, Kidlington, v. 62, p. 1–10, 2004.

GARRISON, A. W *et al.* Analysis of organic compounds in domestic wastewater. In: KEITH, C.H. (ed.). Identification and analysis of organic pollutants in water. **Ann Arbor Science**, Michigan v. 30, p. 517–566, 1976.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. 2006. 190 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GIL, A. *et al.* Removal of Caffeine and Diclofenac from Aqueous Solution by Adsorption on Multiwalled Carbon Nanotubes. **Colloid and Interface Science Communications**, Amsterdam, v. 22, p. 25-25, 2018.

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

GROS, M. *et al.* Fast and comprehensive multiresidue analysis of a broad range of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in surface and treated waters by ultra-highperformance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v.1248, p.104-121, 2012.

GUPTA, V. K. *et al.* Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. **Waste Management**, Kidlington, v. 17, p. 517-522, 1997.

GURKE, R. *et al.* Occurrence and removal of frequently prescribed pharmaceuticals and corresponding metabolites in wastewater of a sewage treatment plant. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 532, p. 762-770, 2015.

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

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, London, v. 76, p. 332–340, 1998.

HOLKAR, C.R. *et al.* A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, London, v. 182, p. 351-366, 2016.

HOMEM, E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**. Campinas: Unicamp, 2001.

HUANG, X.-Y.; BIN, J.-P.; BU, H.-T.; JIANG, G.-B.; ZENG, M.-H. Removal of anionic dye eosin Y from aqueous solution using ethylenediamine modified chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 1350–1356, 2011.

HUBER, C. *et al.* Emerging pollutants and plants – metabolic activation of diclofenac by peroxidases. **Chemosphere**, Kidlington, v. 146, p. 435-441, 2016.

IKEHATA, K. *et al.* Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. **Science and Engineering**, Kolkata, v. 28, p. 353-414, 2007.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA - INMETRO. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos – FISPQ**. Rio de Janeiro, 2013.

ISIQUE, W. D. *et al.* A composite of polyethylene terephthalate and sugarcane ash-coated $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (PETCPCA/Fe) as a low-cost adsorbent material. **Material Letters**, Amsterdam, v. 188, p. 423-425, 2017.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734- 738, 2004.

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

JONES, O.A.H. *et al.* “Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes”, Critical Reviews. **Environmental Science and Technology**, Dordrecht, v. 35, p. 401-427, 2005.

KINNIBURGH, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms. **Environmental Science and Technology**, Dordrecht, v. 20, p. 895-904, 1986.

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

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 38, 2221–2295, 1916a.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 38, p. 1145-1156, 1916b.

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

LILLICRAP, A. *et al.* 2011. Bioconcentration of the intense sweetener sucralose in a multitrophic battery of aquatic organisms. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Washington, v. 30, p. 673–681, 2011.

LONAPPANAN, L. *et al.* Removal of diclofenac using microbiochar fixed-bed column bioreactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 7, art. 102894, 2019.

LUZ, A. D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos.** 2012. 193 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

MARTINS, M. L. *et al.* Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME): fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, v. 4, p. 35-51, 2012.

MCCABE, W. L. *et al.* **Unit Operations of Chemical Engineering.** 5. ed. New York: McGraw-Hill International Editions, 1993.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters.** Boca Raton: CRC Press, 1996. 208 p.

MELO, S. A. S *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 188-197, 2009.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia** 2018. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.** 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

NATIONAL ASSOCIATION FOR PET CONTAINER RESOURCES - NAPCOR. **Report on Postconsumer PET Container Recycling Activity in 2015.** [S. l.], 2016.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção, aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NEBOT, C.; GIBB, S. W.; BOYD, K. G. Quantification of human pharmaceuticals in water samples by high performance liquid chromatography– tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 598, n. 1, p. 87-94, 2007.

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

OJEDA, C.B., ROJAS, F.S. Separation and preconcentration by dispersive liquid-liquid microextraction procedure: recent applications. **Chromatographia**, Heidelberg, v. 74, p. 651-679, 2011.

OLIVEIRA L. C. A. *et al.* Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 22, p. 169–177, 2003.

PAIVA, M. W.; PARREIRA, R. L. T. Resíduos de estação de tratamento ETA. **Linguagem Acadêmica**, London, v. 2, p. 83-96, 2012.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução a espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PÉREZ-ESTRADA, L.A. *et al.* Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. **Water Research**, London, v. 38, p. 219-226, 2005.

PETRIE, B., *et al.* A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, London, v. 72, p. 3–27, 2015.

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

PROSAB - REDE COOPERATIVA DE PESQUISAS. **Aproveitamento do lodo gerado em estações de tratamento de água e esgotos sanitários, inclusive com a utilização de técnicas consorciadas com resíduos sólidos urbanos**. São Carlos: Rima Artes e Textos, 2001, p. 257.

RECESA. **Transversal**: lodo gerado durante o tratamento de água e esgoto. Guia do profissional em treinamento, nível 2. Brasília, DF: Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, 2008. 90 p.

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

REIS, P.M. **Estudo de processos de tratamento de águas residuais de lagares de azeite**. 2016. 126 f. Dissertação (Mestrado) - Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente – Universidade de Coimbra - Coimbra, Portugal, 2016.

REZAEI, M.; ASSADI, Y.; HOSSEIN, M.M.; AGHAEE, E.; AHMADIA, F.; BERIJANI, S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A.**, Amsterdam, v. 1116, p. 1-9, 2006.

RIBEIRO, C.; TRITAN, M. E.; ROCHA, E.; ROCHA, M. J. Development and validation of a hplc-dad method for determination of several endocrine disrupting compounds in estuarine water. **Journal of Liquid Chromatography & Related.**, New York, v. 30, p. 2729-2746, 2007.

RIBEIRO, F. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.

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

SHARMA, B. M. *et al.* Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India. **Science of the total environment**, Amsterdam, v. 646, p. 1459-1467, 2019.

SEKAR, M. *et al.* Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 279, p. 307-313, 2004.

SIGMA-ALDRICH. **Diclofenac sodium salt**. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma>. Acesso em: 01 fev. 2019.

SILVA, F. M. *et al.* Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaulis da Bananeira (Musa sp). **Cadernos de Pesquisa**, São Luís, v. 17, p. 71-77, 2010.

SILVA, J. P. **Uso do poli(tereftalato de etileno) no pós-tratamento de água para a remoção de fármacos residuais**. 2013. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.

SILVA, M.P.L. **Contaminação de águas por diclofenaco e ibuprofeno: impacto ambiental e implicações ecotoxicológicas**. 2017. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Farmácia) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

SIRTORI, C. **Evaluación analítica de procesos de transformación biológica, fotoquímica y fotocatalítica de fármacos en agua**. 2010. 304 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Hidrogeología y Química Analítica, Universidad de Almería, Almería, 2010.

SOPHIA, A. C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Maryland Heights, v. 150, p. 1–17, 2018.

SOTELO, J. L. *et al.* Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. **Chemical Engineering Research and Design**, London, v. 90, p. 967-974, 2012.

STACKELBERG, P. E. *et al.* Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 377, p. 255-272, 2007.

TANOUE, R. *et al.* Uptake and tissue distribution of pharmaceuticals and personal care products in wild fish from treated-wastewater-impacted streams. **Environmental Science e Technology**, Amsterdam, v. 49, p. 11649–11658, 2015.

TEIJON, G. *et al.* Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, p. 3584–3595, 2010.

TERNES, T. A. Ocurrence of Drugs in German Sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, London, v. 32, p. 3245-3260, 1998.

TODD, P. A.; SORKIN, E. M. Diclofenac sodium. A reappraisal of its pharmacodynamic and pharmacokinetic properties, and therapeutic efficacy. **Drugs**, Auckland, v. 35, p. 244–85, 1988.

TOLEDO, B. I. *et al.* Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**. Washington, v. 39, p. 6246–6250, 2005.

TONUCCI, M.C. **Adsorção de Diclofenaco, Estradiol e Sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudo cinético e termodinâmicos**. 2014. 109 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2014.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Contaminant Candidate List (CCL) and Regulatory Determination**, 2016. Disponível em: <https://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-4-ccl-4-0> Acesso em: 05 set. 2018.

VAN DER Aa, N.G.F.M. *et al.* Demographic projections of future pharmaceutical consumption in The Netherlands. **Water Science and Technology**, London, v. 63, p. 825-831, 2011.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. [S. l.] UFSC, 2008.

VERAS, T. B. *et al.* Analysis of the presence of anti-inflammatories drugs in surfacewater: A case study in Beberibe river - PE, Brazil. **Chemosphere**, Kidlington, v. 222, p. 961-969, 2019.

VERBINNEN, R. Determinação de hormônios estrógenos em água potável usando CLAE-DAD. **Química Nova**, São Paulo, v. 33,n. 9,p. 1837-1842, 2010.

VERLICCHI, P., *et al.* Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—a review. **Science Total Environment**, Amsterdam, v. 429, p. 123–155, 2012.

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

VIGÂNCIO, E. M.; SILVA, R. A. Hydrometallurgical-UV process to produce ferrous sulfate from the pyrite presente in coal tailings. *In*: INTERNATIONAL MINE WATER ASSOCIATION SYMPOSIUM: mine Water And Innovative Thinking. **Proceedings** [...] Sydney: CBU Press, 2010. p. 603–606.

VIJAYARAGHAVAN, K. *et al.* Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models. **Journal Hazardous Materials**, Amsterdam, v. B133, p. 304–308, 2006.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2017. 470 p.

VULLIET, E; CREN-OLIVE, C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. **Environmental Pollution**, Kidlington, v. 159, p. 2929-2934, 2011.

YAGUB, M.T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 209, p. 172–184, 2014.

WEBBER, T. W.; CHAKKRAVORTI, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed Adsorbers. **AIChE Journal**, New York, v. 20, p. 228–238, 1974.

WHO. **Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating 1 st and 2nd addenda**. 3 rd ed. Geneva, 2008. v. 1.

ZHANG, F. S; HIDEAKI, I. J. Adsorbents made from waste ashes and post-consumer pet and their potential utilization in wastewater treatment. **Hazard Mater**, Rockville, v. 101, p. 323-327, 2003.

ZHAO, Y; LIU, F; QIN, X. Adsorption of diclofenac onto goethite: Adsorption kinetics and effects of pH. **Chemosphere**, Kidlington, v.180, p. 373-378, 2017.

ZHU, S. *et al.* Adsorption of emerging contaminant metformin using graphene oxide. **Chemosphere**, Kidlington, v. 179, p. 20–28, 2017.

ZIA, K. M. *et al.* Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: a review. **Reactive and Functional Polymers**, Amsterdam, v. 67, p. 675-692, 2007.