

Estudo da remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso usando carvão ativado

O aumento exponencial da população atrelados às atividades antrópicas e a falta ou ineficiência dos tratamentos de efluentes resultam no lançamento de um número alarmante de micropoluentes emergentes. Esses micropoluentes têm um grande efeito tóxico na saúde humana e nos ecossistemas aquáticos. Vários métodos físicos, químicos e biológicos têm sido implementados para minimizar os impactos negativos no meio ambiente. Como os tratamentos convencionais não são capazes de remover totalmente esses microcontaminantes, tecnologias mais eficientes, como adsorção, vêm sendo investigadas por apresentar alta eficiência de remoção, e ainda proporcionar vantagens como a facilidade de operação e não geração de subprodutos tóxicos. No presente estudo avaliou-se o carvão ativado - CA como adsorvente para remoção de diclofenaco - DCF. A otimização do processo foi realizada através da aplicação de um planejamento fatorial completo 24 para avaliar a influência das variáveis independentes massa de adsorvente, concentração de DCF, pH da solução e tempo de contato, nas respostas percentual de redução (%R) na concentração de DCF e quantidade adsorvida (qt). O melhor resultado em relação a variável resposta qt apresentou valor de 24,38 mg. g⁻¹ e o melhor resultado para a variável resposta %R obteve um valor de 97,50%. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou a melhor ajuste aos dados experimentais. Os dados de equilíbrio obtidos foram melhor descritos pelas isoterma de Sips. O CA obteve resultados satisfatórios na remoção de DCF, apresentando remoções satisfatórias do fármaco, se mostrando uma alternativa eficiente para remoção de microcontaminantes emergentes.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes; Tratamento de efluentes; Fármacos; Planejamento experimental.

Study of the removal of diclofenac sodium in aqueous medium using activated charcoal

The exponential increase in the population linked to human activities and the lack or inefficiency of effluent treatments result in the release of an alarming number of emerging micropollutants. These micropollutants have a major toxic effect on human health and aquatic ecosystems. Various physical, chemical and biological methods have been implemented to minimize negative impacts on the environment. As conventional treatments are not able to fully remove these microcontaminants, more efficient technologies, such as adsorption, have been investigated because they present high removal efficiency, and also provide advantages such as ease of operation and non-generation of toxic by-products. In the present study, activated charcoal - CA was evaluated as an adsorbent for the removal of diclofenac - DCF. The process optimization was carried out through the application of a complete 24 factorial design to evaluate the influence of the independent variables adsorbent mass, DCF concentration, solution pH and contact time, on the percentage reduction (%R) responses in the concentration of DCF and amount adsorbed (qt). The best result in relation to the response variable qt presented a value of 24.38 mg. g⁻¹ and the best result for the response variable %R obtained a value of 97.50%. The pseudo-second order model presented the best fit to the experimental data. The equilibrium data obtained were better described by the Sips isotherm. The CA obtained satisfactory results in the removal of DCF, presenting satisfactory removals of the drug, proving to be an efficient alternative for the removal of emerging microcontaminants.


Keywords: Emerging contaminants; Wastewater treatment; Pharmaceuticals; Experimental design.


Topic: Engenharia Ambiental


Received: 14/10/2022


Approved: 26/10/2022


Reviewed anonymously in the process of blind peer.


Ketyla Karla Rodrigues do Nascimento 
Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/2641842929010662>
<http://orcid.org/0000-0001-6751-5744>
ketyllakarilla@gmail.com


Fernando Fernandes Vieira 
Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/1129711375633007>
<http://orcid.org/0000-0002-1823-6236>
fernando.desa@servidor.uepb.edu.br

Cynthia Sany França Xavier 
Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/3551830626885374>
<http://orcid.org/0000-0002-4840-2653>
cynthia.xavier@aluno.uepb.edu.br

Adna de Alcântara e Souza Bandeira 
Universidade Federal da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/0711892451950121>
<http://orcid.org/0000-0002-2193-6073>
adnasouzabandeira@gmail.com

Amanda Leticia Oliveira Silva 
Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/7974326212234411>
<http://orcid.org/0000-0003-1737-7894>
amandaoli.eng@gmail.com

Marcello Maia de Almeida 
Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/6615089215336621>
<http://orcid.org/0000-0001-7889-126X>
marcello_maia2000@yahoo.com.br

Otaciana Pereira Leite Neta 
Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8909129221699072>
<http://orcid.org/0000-0002-1191-046X>
otacianaleite21@gmail.com



DOI: 10.6008/CBPC2179-6858.2022.010.0013

Referencing this:

NASCIMENTO, K. K. R.; VIEIRA F. F.; XAVIER, C. S. F.; BANDEIRA, A. A. S.; SILVA, A. L. O.; ALMEIDA, M. M.; LEITE NETA, O. P.. Estudo da remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso usando carvão ativado. *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, v.13, n.10, p.137-153, 2022. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2022.010.0013>

INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos essenciais para a manutenção da vida na Terra e ao longo das últimas décadas uma infinidade de contaminantes, resultantes das atividades antropogênicas, são lançados ao meio ambiente ocasionando inquietação global devido aos impactos negativos na saúde pública. A degradação ambiental, provocada pelo lançamento desses contaminantes tem sido considerada um dos problemas que causam alterações com maior intensidade nos ecossistemas, na biodiversidade e na saúde humana. Uma extensa gama de contaminantes são amplamente disseminados em matrizes aquosas por meio de práticas industriais controladas e não controladas, e insumos oriundos das atividades humanas (RASHEED et al., 2019; BILAL et al., 2020; VIEIRA et al., 2022).

A ocorrência, o destino e a toxicidade ambiental de microcontaminantes no ambiente aquático (rios, reservatórios, oceanos), tem sido objeto de muitos estudos. Embora esses contaminantes sejam detectados em concentrações traço (razoavelmente baixas), os efeitos adversos em vários organismos não alvo possuem magnitude incerta tendo em vista a infinidade de contaminantes pertencentes a esse grupo como como medicamentos, defensivos agrícolas, desreguladores endócrinos, produtos cosméticos e de higiene pessoal, nanopartículas e produtos químicos (WILKINSON et al., 2016; LONAPPAN et al., 2018).

Mais de 700 micropoluentes foram detectados em corpos aquáticos no continente europeu, dentro dessa listagem os fármacos e seus metabólitos recebem destaque devido ao constante crescimento da indústria farmacêutica e conseqüentemente a introdução de novos ativos medicamentosos no mercado e o uso extensivo em seres humanos e animais (GARCIA et al., 2019).

O crescimento populacional, atrelado ao aumento da expectativa de vida, contribui para o aumento global do consumo de fármacos. Esses compostos não são completamente metabolizados no organismo, assim as frações não metabolizadas são excretadas provocando a exposição aos organismos não-alvo. Esta situação tem efeito direto na qualidade do ambiente aquático, pois esses compostos são inseridos diariamente nos corpos hídricos (ARAÚJO et al., 2021; SHAMSUDIN et al., 2022; KOŁECKA et al., 2022).

Os fármacos e seus metabólitos são despejados nos corpos d'água por diversas vias, sendo o lançamento de águas residuais a principal fonte de contaminação dos ecossistemas aquáticos pelos compostos ainda quimicamente ativos. A contaminação pode ocorrer por descarte inadequado, uso indevido, elevadas concentrações, ou pela falta ou processos ineficientes nas estações de tratamento de efluentes (ETEs), causando sua persistência no meio ambiente (GEBHARDT et al., 2007; LIU et al., 2014; CARVALHO FILHO et al., 2022).

Os anti-inflamatórios não esteroides (AINEs) são os fármacos mais prescritos em todo o mundo, embora que, na maioria dos países, não são necessárias prescrições para a aquisição desses compostos, fato que resulta em um uso acima do recomendado, desperdício e descarte inadequado. Estima-se que 30 milhões de pessoas/dia em todo o mundo utilizem AINEs (GUNAYDIN et al., 2018).

O diclofenaco de sódio (DCF) é um AINEs amplamente utilizado em todo o mundo e como consequência desse elevado consumo, este composto é comumente detectado em corpos d'água. Embora

que, em alguns casos, as concentrações de DCF detectadas tenham sido baixas, esse composto é classificado como persistente, pois, pode levar meses para ser naturalmente degradado devido a baixa taxa de degradação biológica, e pode permanecer absorvido nas partículas suspensas e no solo (HANIF et al., 2020; YOUNES et al., 2022). Devido ao uso massivo e à geração de metabólitos, estima-se que 65% do DCF consumido pode ser liberado pela urina e fezes (SHAMSUDIN et al., 2022a).

Inúmeros estudos foram realizados nos continentes asiático, europeu e americano entre 1998 e 2020 nas águas superficiais de diversas nascentes, bem como no esgoto bruto e tratado de ETEs. Esses estudos detectaram a presença de DCF, cuja concentração variou de 0,04 ng. L⁻¹ a 11 mg. L⁻¹ (CARVALHO FILHO et al., 2022).

Os tratamentos convencionais de efluentes não são projetados para remover esses micropoluentes e apenas contribui para a remoção parcial dessas substâncias (JOSS et al., 2008; GIDSTEDT et al., 2022). Recentemente, a implementação da adsorção para o tratamento de micropoluentes em efluentes surgiu como método alternativo aos processos convencionais devido a fácil operação, custo-benefício e alta eficiência de remoção. Como resultado, uma grande variedade de adsorventes, como à base de carbono, à base de nanopartículas, óxidos metálicos, nanotubos de carbono, à base de hidróxidos, zeólitas naturais, resinas de troca iônica e adsorventes modificados têm sido investigados para a remoção de micropoluentes em águas residuais (FARD et al., 2018; BHATT et al., 2022).

O presente estudo apresenta a utilização do carvão ativado no processo de adsorção em banho finito para remoção de diclofenaco de sódio.

No decorrer do artigo é apresentada uma breve revisão da literatura alusiva aos temas abordados, a metodologia empregada, os resultados obtidos e por fim as conclusões.

REVISÃO TEÓRICA

Contaminantes emergentes

A ocorrência de micropoluentes recalcitrantes (contaminantes emergentes - CE) no ambiente natural emergiu como uma preocupação prioritária em todo o mundo, pois, esses compostos compreendem uma gama crescente de contaminantes emergentes, incluindo produtos químicos industriais, resíduos farmacêuticos ativos, hormônios esteroides, produtos de higiene pessoal, defensivos agrícolas e outras substâncias tóxicas. A maioria dos micropoluentes são provenientes de atividades domésticas, agrícolas, hospitalares e industriais e podem ser detectadas em sistemas aquosos em uma faixa de concentração de alguns ng·L⁻¹ a vários µg·L⁻¹ (KOMOLAFE et al., 2021; BHATT et al., 2022).

Contaminantes emergentes é o termo utilizado para descrever os riscos associados à descarga de novos poluentes com consequências imprevisíveis, porém, com potencial riscos aos ecossistemas como um todo. A grande maioria desses compostos ainda não estão inclusos nas legislações que regulamentam os padrões de qualidade da água. Outra característica desses contaminantes é que não são ou são parcialmente removidos pelos sistemas de tratamento de efluentes convencionais, e podem apresentar um efeito

deletério ao ser humano e ao meio ambiente (RATHI et al., 2020).

De acordo com a United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization – UNESCO, o conhecimento científico e a compreensão sobre os potenciais riscos para a saúde humana e ao ecossistema, causados por poluentes emergentes, ainda são muito escassos, bem como sobre sua presença nos recursos hídricos, nas águas residuais e seus caminhos e acúmulo no meio ambiente. A maioria dos contaminantes emergentes não são regulamentados por legislações ambientais, de qualidade da água e de descarte de águas residuais.

A crescente detecção desses compostos, em corpos hídricos, e os estudos sobre toxicidade, aumentam a preocupação dos pesquisadores com a constante inserção desses compostos nos sistemas hídricos. Devido à crescente demanda por recursos hídricos, a água tem sido frequentemente reutilizada, principalmente em países que enfrentam cenários de escassez. Oriunda de estações de tratamento de águas residuais, a água recuperada tem sido amplamente utilizada em muitos países para reabastecimento de rios, especialmente em países e regiões com escassez de água, como Israel, Cingapura, Austrália, Califórnia e China (LIN et al., 2020).

No Brasil, os serviços de coleta e tratamento de efluentes ainda se apresentam sob forma precária e as atividades agrícolas são intensas, podendo-se concluir que, além da presença de compostos orgânicos da classe dos contaminantes emergentes nos mananciais, os níveis de concentração podem ser significativamente mais elevados do que os observados nos países desenvolvidos (CARVALHO et al., 2021).

O perfil dos fármacos e produtos de higiene pessoal em efluentes de ETEs varia por região e reflete as diferenças nos padrões de consumo de produtos e na eficácia das estratégias que são aplicadas no tratamento de águas residuais. As estações de tratamento de águas residuais municipais e hospitalares são escassas ou mesmo ausentes na maioria das cidades, em países em desenvolvimento, incluindo áreas urbanas ou semiurbanas. Conseqüentemente, nessas regiões, os cursos de água superficiais são vulneráveis à contaminação com uma ampla gama de contaminantes emergentes de águas residuais (SUBEDI et al., 2017).

A grande maioria dos fármacos e seus metabólitos são altamente solúveis em água, quando combinada com a baixa biodegradação, a remoção durante os tratamentos convencionais de águas residuais é conseqüentemente limitada para esses compostos. Essas substâncias têm características persistentes à medida que são desenvolvidas para resistir à biodegradação, porque sua estabilidade metabólica aumenta a ação farmacológica (DIETRICH et al., 2002; HARO et al., 2017).

Considerados por alguns autores como a classe de micropoluentes mais perigosa, os fármacos tem recebido atenção especial em relação as propriedades toxicológicas e a sua destinação final (GANZENKO et al., 2017). Na literatura encontra-se um grande número de estudos que analisam a concentração de fármacos e metabólitos em córregos, aquíferos superficiais e subterrâneos. Eles relatam a eficiência das estações de tratamento de efluentes em sua remoção, fornecendo provas consistentes da baixa eficiência de remoção para amplos grupos de compostos farmacêuticos, tornando necessária a implementação de tratamentos adicionais de efluentes para sua efetiva remediação (MATEOS et al., 2015).

Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa de uma fase fluida (líquida ou gasosa) para uma fase sólida. No estudo de adsorção, é chamado adsorvato a espécie que se adsorve à superfície sólida, enquanto o sólido com essa propriedade é chamado adsorvente. A adsorção como sendo uma propriedade físico-química de operação de transferência de massa, a qual estuda a aptidão de certos sólidos em aderir na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO et al., 2014).

Desde o início do século XXI, em busca de atenuar as limitações dos processos convencionais de tratamento de água e efluentes, a adsorção tem sido estudada por pesquisadores por apresentar importância tecnológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental (MO et al., 2018).

Este método de tratamento pode oferecer várias vantagens para purificação de água e efluentes, pois, pode ser operado em diferentes cenários, além de facilidade de uso, flexibilidade, requisitos de baixa energia, baixo custo, alta eficiência e nenhum risco de subprodutos altamente tóxicos (BAHAMON et al., 2017; AHMED et al., 2018).

A eficiência dos processos de adsorção é diretamente afetada pelo tipo de adsorvato e as propriedades do adsorvente (área superficial, porosidade e diâmetro dos poros) (YU et al., 2016). O preenchimento de poros é o mecanismo de adsorção mais comum para adsorventes porosos, juntamente com várias outras interações (ou seja, atração eletrostática, ligação de hidrogênio, precipitação superficial e troca catiônica) que dependem do adsorvato e das características dos poros do adsorvente (TRAN et al., 2017).

Existem dois tipos de adsorção: a química (quimissorção); e a física (fisissorção). Na fisissorção ocorre um fenômeno reversível de deposição de mais de uma camada sobre a superfície do adsorvente, devido a forças intermoleculares entre as espécies, logo, a fisissorção facilita a recuperação de componentes adsorvidos. A quimissorção se caracteriza por um forte grau de interação entre as moléculas, onde o adsorvato geralmente sofre uma mudança química, sendo um fenômeno irreversível e altamente seletivo, uma vez que a reação química ocorre apenas em sítios específicos do adsorvente e isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção (RUTHVEN, 1984).

METODOLOGIA

Adsorvente

Foi utilizado Carvão ativado granular – CAG adquirido no comércio local da cidade de Campina Grande – PB. Esse produto é comercializado em lojas de produtos para limpeza de água de piscina. O CAG é comercializado em lascas de aproximadamente 0,5 cm, para esse estudo, o material foi triturado em almofariz e passado nas peneiras de MESH 100 e 200. Utilizou o CAG ficou retido na peneira de MESH 200 (granulometria inferior a 0,149 mm).

Adsorvato: solução de DCF

O DCF padrão de grau analítico foi adquirido junto à Sigma/Aldrich. Foi utilizada uma solução de DCF com concentração de 50 mg. L⁻¹. A solução foi preparada a partir da dissolução do fármaco em água destilada, em que, 50 mg de DCF foi pesado em balança analítica (SHIMADZU modelo AY220), essa massa foi transferida para um béquer e em seguida foi dissolvida em água destilada e transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 1L. A curva de calibração para quantificação de DCF foi obtida a partir de soluções com concentrações conhecidas, variando de 0 a 50 mg. L⁻¹.

As concentrações de DCF foram obtidas espectrofotometria em um espectrofotômetro UV/Visível (GLOBAL ANALYZER) utilizando o comprimento de onda de 275 nm (semelhantes aos comprimentos de onda encontrados na literatura) (SUN et al., 2017; GARCIA et al., 2019; SHAMSUDIN et al., 2022a) para esse procedimento, foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho ótico de 10 mm.

Ensaio de adsorção

O processo de adsorção foi submetido à variação das condições experimentais (dosagem de carvão ativado, concentração do fármaco, pH e tempo de agitação) de acordo com metodologia de planejamento fatorial completo com quatro variáveis, utilizando o software Minitab. Esse delineamento experimental permite avaliar a influência das variáveis nas respostas. Os valores reais e codificados podem ser observados na Tabela 1. Todos os experimentos de adsorção de DCF em CA foram realizados em triplicata.

Tabela 1: Valores reais e codificados para as variáveis independentes aplicadas no planejamento experimental 2⁴ para remoção de diclofenaco de sódio em CA.

FATORES	NÍVEL		
	-1	0	+1
MASSA DE ADSORVENTE (g)	0,10	0,2	0,30
CONCENTRAÇÃO DO FÁRMACO (mg. L ⁻¹)	30	40	50
pH	5	7	9
TEMPO DE AGITAÇÃO (min)	30	60	90

A eficiência de adsorção do fármaco no carvão ativado foi medida por meio da quantidade adsorvida (Qt) e do percentual de remoção (REM), sendo estas, as variáveis de resposta dos experimentos.

A quantidade de material adsorvido e o percentual de remoção foram calculadas utilizando as Equações 1 e 2, respectivamente:

$$Qt = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{M} \quad (1)$$

$$REM(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

em que:

C_i - Concentração inicial do fármaco (mg. L⁻¹);
M - Massa do adsorvente (g), e

C_f - Concentração final de fármaco (mg. L⁻¹).
V - Volume da solução do fármaco (L).

Cinética de Adsorção

Para obtenção das curvas cinéticas, os ensaios foram realizados com a condição que obteve melhor resposta, para a resposta Qt, no planejamento experimental. A melhor condição experimental foi obtida com

o experimento realizado com 0,10 g do adsorvente e concentração de 50 mg. L⁻¹. Não houve modificação do pH, visto que, a partir dos resultados obtidos com o planejamento experimental, essa variável não apresentou relevância do ponto de vista estatístico.

O procedimento experimental foi iniciado com a introdução de 50 mL da solução do adsorvato em uma série de Erlenmeyers e colocados sob agitação durante 1 hora, com rotação de 140 rpm. A cada 5 minutos, um erlenmeyer foi retirado da agitação e o material sobrenadante foi centrifugado, a uma rotação de 3500 rpm, para a sedimentação dos sólidos em suspensão. Após essa etapa, as amostras líquidas foram passadas em filtros de papel qualitativo para remoção do material particulado restante.

A concentração remanescente de cada amostra foi determinada por meio da leitura de absorvância em espectrofotômetro, utilizando cubetas de quartzo. A quantidade de material adsorvido será calculada utilizando a Equação 1.

Isotermas de adsorção

Para o estudo do equilíbrio, os ensaios foram realizados aplicando a condição que obteve melhor resposta no planejamento experimental.

Os ensaios experimentais foram realizados em Erlenmeyers contendo 0,10 g do CA em contato com 50 mL da solução do fármaco (DCF), com concentrações variando de 0 a 90 mg. L⁻¹ com intervalos de 15 mg. L⁻¹.

Os frascos erlenmeyers foram colocados em agitação, com rotação de 140 rpm, durante 120 minutos. Ao final dos ensaios experimentais, o material sobrenadante foi centrifugado a uma rotação de 3500 rpm, para a sedimentação dos sólidos em suspensão. Após essa etapa, as amostras líquidas foram passadas em filtros de papel qualitativo para remoção do material particulado restante.

A concentração remanescente de cada amostra foi determinada por meio da leitura de absorvância em espectrofotômetro, utilizando cubetas de quartzo. A quantidade de material adsorvido será calculada utilizando a Equação 1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudo da Adsorção

Nos gráficos de Pareto, indicados nas Figura 1, são apresentadas as influências das variáveis independentes para as variáveis repostas Q_t (quantidade adsorvida por massa de adsorvente) e redução da concentração em percentual (%REM), obtidas no planejamento experimental. Observa-se que, com exceção da variável pH, as demais variáveis são estatisticamente significativas ao intervalo de confiança de 95% para ambas as respostas, sendo, a massa de CA a mais importante para esse processo de adsorção do DCF.

A variável massa, apresentou efeito negativo para a variável resposta q_t , indicando que no menor nível dessa variável, a quantidade adsorvida foi maior, pois, com o aumento da massa de 0,1 g para 0,3 g, houve uma diminuição de 64,64% na quantidade adsorvida, ou seja, ocorreu o subaproveitamento do carvão

ativado, esse comportamento pode ser melhor observado no gráfico de contorno ilustrado na Figura 2A. Georgin et al. (2021) avaliaram a remoção do fármaco cetoprofeno, em meio aquoso, em um carvão ativado de semente de jacarandá e relataram resultados semelhantes, em que, a quantidade adsorvida reduziu com o incremento de massa. Costa et al. (2021), avaliaram a remoção de anti-inflamatórios não esteroidais (Ibuprofeno e naproxeno) em carvão ativado de resíduos de murumuru e observaram comportamento semelhante, em que, o aumento na massa do adsorvente ocasionou uma menor quantidade adsorvida. Os autores afirmam que esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da resistência difusiva e a diminuição da superfície efetiva área causada por sobreposição dos sítios de adsorção.

Já para a resposta percentual de redução (REM), a massa apresentou efeito positivo, ou seja, o incremento de massa proporcionou um maior percentual de remoção, esse comportamento já era esperado, pois, com o acréscimo da massa de adsorvente aumenta também a quantidade de sítios ativos no meio, e consequentemente, propicia uma maior redução em percentual da concentração do fármaco, comportamento inverso ao observado na resposta Qt (que expressão a quantidade de DCF removido por cada grama de adsorvente utilizado). Esse fato pode ser justificado, pois, o percentual da remoção é estabelecido, apenas, em função das concentrações inicial e final, não levando em consideração a massa de adsorvente utilizado no experimento. Esse desempenho também foi relatado nas pesquisas desenvolvidas por Costa et al. (2021), Georgin et al. (2021), quando avaliaram apenas a variável REM em percentual.

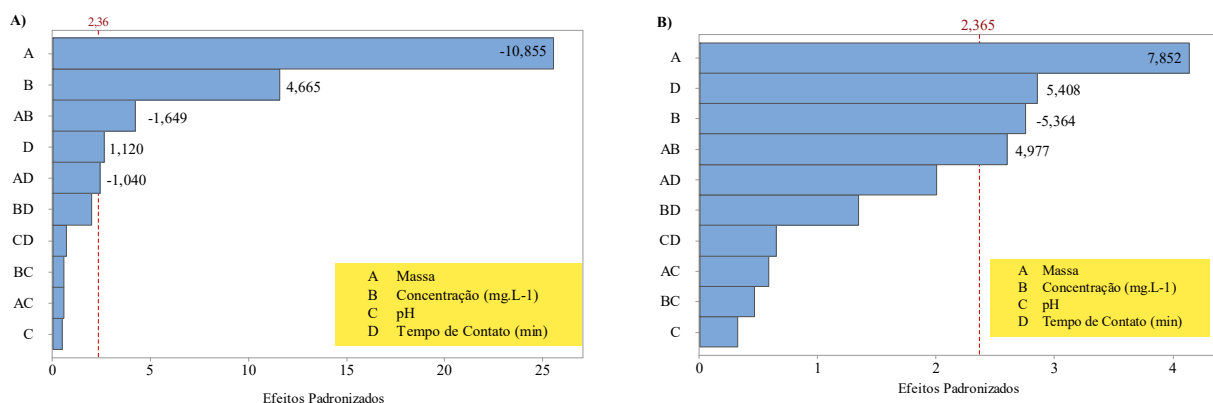


Figura 1: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as respostas Qt (A) e %REM (B), obtidos com o planejamento experimental realizado com o CA.

A concentração inicial mostrar-se com efeito positivo para a variável resposta qt, evidenciando que, com o aumento da concentração inicial da solução, aumenta a quantidade de DCF adsorvido, essa condição se dá devido à saturação da solução que contém o fármaco, fato que facilita o processo de adsorção. De acordo com Ahmed (2017), esse comportamento é devido ao gradiente de alta concentração que exibe uma grande força motriz para o transporte de moléculas de fármaco da solução para a superfície do CA.

Os gráficos de contorno, indicados na Figura 2 (A e B), relacionam a influência das variáveis massa e pH para as respostas qt e redução, respectivamente. Pode ser observado que a variação no pH não proporciona variações relevantes nas respostas avaliadas, esse comportamento é reforçado do ponto de vista estatístico, uma vez que a variável pH não se apresentou estatisticamente significativa, ao intervalo de confiança de 95%, para ambas as respostas, esse resultado é evidenciado através dos gráficos de contorno

ilustrados na figura 2A e B.

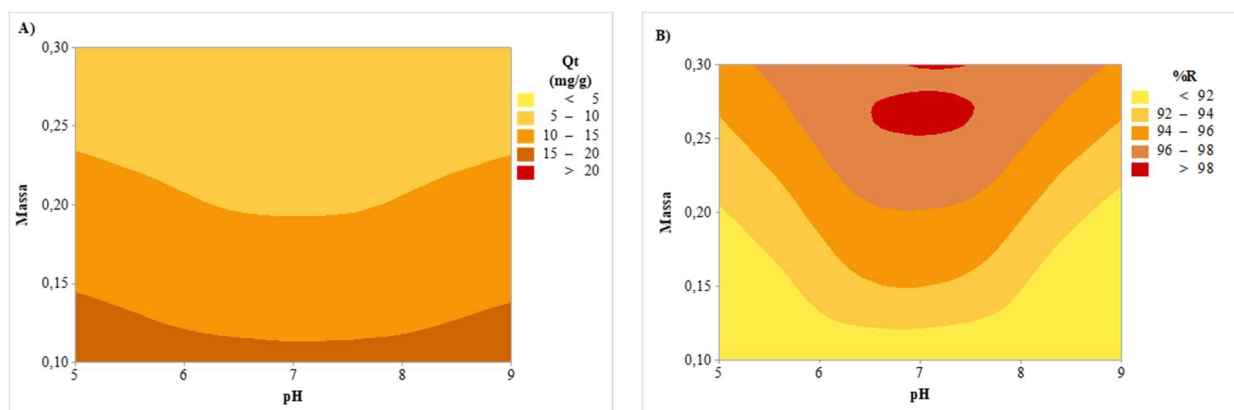


Figura 2: Gráficos de contorno para as variáveis resposta Q_t (A) e REM (B) ilustrando as interações entre as variáveis massa e pH.

De acordo com Viotti et al. (2019), que avaliaram a remoção de DCF em CA oriundo de moringas, devido à baixa quantidade de grupos funcionais presente no adsorvente, a adsorção se mostrou intimamente ligada à elevada porosidade do material, e nenhum comportamento significativo foi percebido para a taxa de remoção de DCF, quando avaliado o parâmetro pH.

Sabe-se que o pH do meio aquoso é extremamente importante, quando se trata de fenômenos de superfície e transferência de massa, como é o caso da adsorção. De acordo com Bhadra et al. (2017), o pH pode influenciar a especiação química de compostos orgânico, o que pode alterar as propriedades químicas das partículas e os mecanismos de interação. Assim, alguns parâmetros no estudo da adsorção, como o pH da solução, pHPCZ dos adsorventes e pKa do adsorvato, ajudam a elucidar os mecanismos do processo.

O CA possui poucos grupos funcionais capazes de interagir com o DCF, de forma que sua estrutura microporosa, juntamente com sua alta área superficial e a elevada porosidade são cruciais para o processo de adsorção do fármaco e nenhuma interferência significativa foi percebida, com a variação do pH, para a taxa de remoção de DCF (VIOTTI et al., 2019).

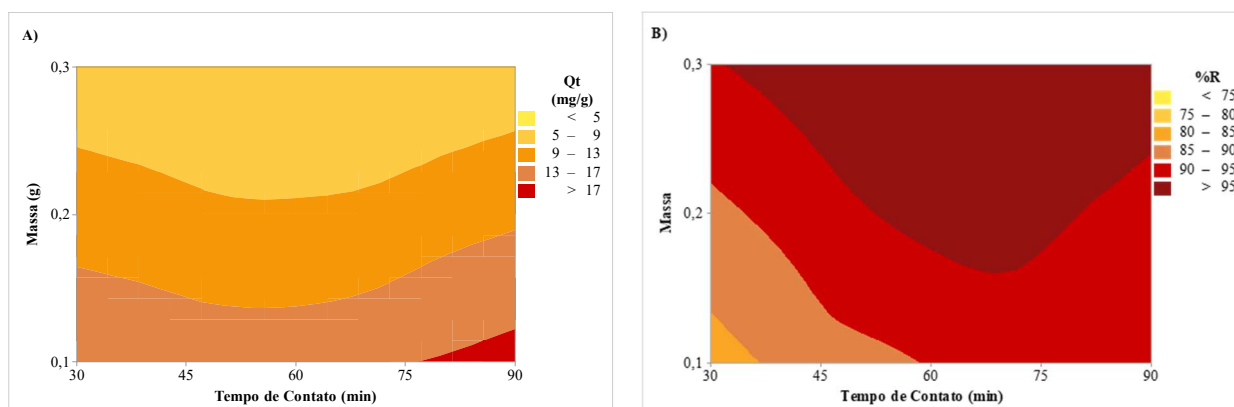


Figura 3: Gráficos de contorno para as variáveis resposta Q_t (A) e REM (B) ilustrando as interações entre as variáveis massa e tempo de contato.

Os gráficos de contorno, indicados na Figura 3 (A e B), relacionam a influência das variáveis massa e tempo de contato para as respostas q_t e redução, respectivamente. O tempo de contato apresentou efeito positivo para ambas as respostas elencadas nesse estudo, assim, à medida que se eleva o tempo de contato

entre a fase líquida e a fase sólida, maior é a quantidade adsorvida e o percentual de redução como pode ser observado nos gráficos de contorno indicados na Figura 3. Luna et al. (2017) avaliaram a remoção de DCF em CA oriundo de casca da vagem cacau e relataram comportamento semelhante, em que, o aumento do tempo de contato resultou em uma maior quantidade adsorvida e maior percentual de remoção.

Na Tabela 2 apresenta-se as análises de variância e os coeficientes de determinação do planejamento fatorial para ambas as variáveis respostas avaliadas. Observa-se que os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais. Para a resposta qt, o coeficiente de determinação apresentou-se bastante expressivo, em que, mais de 99% das variações na resposta pode ser explicada pelo modelo. De acordo com Barros Neto et al. (2001), o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo se $F_{cal} > F_{tab}$ e preditivo se essa relação for superior a 10. A razão entre o F_{cal} e o F_{tab} , para a resposta qt foi superior a 10, corroborando com o bom ajuste do modelo, sendo o modelo estatisticamente significativo e preditivo ao intervalo de confiança de 95%.

Tabela 2: Análise de variância de ambos planejamentos experimentais para as respostas qt e REM.

<i>Análise de variância e coeficiente de determinação (R²) do planejamento para a variável resposta qt.</i>							
Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	GL	Média quadrática	F _{Calculado}	F _{Tabelado}	Teste F	R ²
Modelo	583,848	11	53,077	72,57	3,64	19,94	0,9913
Erro	5,12	7	0,731				
Total	588,968	18					
<i>Análise de variância e coeficiente de determinação (R²) do planejamento para a variável resposta REM.</i>							
Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	GL	Média quadrática	F _{Calculado}	F _{Tabelado}	Teste F	R ²
Modelo	741,182	11	67,38	4,66	3,64	1,28	0,8799
Erro	101,144	7	14,449				
Total	842,326	18					

Para a resposta %R, o coeficiente de determinação apresentou resultado relevante, em que, mais de 87% das variações na resposta pode ser explicada pelo modelo. Diante a análise de variância apresentada na tabela 2, o modelo para a resposta %R pode ser considerado estatisticamente significativo ao intervalo e confiança de 95%, pois o $F_{cal} > F_{tab}$.

As equações 3 e 4 apresentam as regressões dos modelos matemáticos obtidos com CA. Ambas equações utilizam os parâmetros decodificados, que, simulam a influência das variáveis independentes na quantidade adsorvida e no percentual de redução, respectivamente.

$$Q_t (mg \cdot g^{-1}) = 7,40 - 15,3X_1 + 0,3574X_2 - 0,072X_3 - 0,0210X_4 - 0,825X_1X_2 + 0,63X_1X_3 - 0,1733X_1X_4 - 0,0064X_2X_3 + 0,001423X_2X_4 + 0,00249X_3X_4 \quad (3)$$

$$REM = 114,7 - 41,6X_1 - 0,871X_2 - 0,46X_3 - 0,028X_4 + 2,488X_1X_2 + 2,78X_1X_3 - 0,635X_1X_4 - 0,0219X_2X_3 + 0,00431X_2X_4 + 0,0103X_3X_4 \quad (4)$$

em que:

X1- Massa; X2- Concentração Inicial; X3- pH; X4- Tempo de contato

Cinética

O estudo cinético foi desenvolvido a partir dos resultados obtidos no planejamento experimental, em que, foi utilizada a condição que obteve maior valor de qt. A melhor condição foi obtida com o experimento em que a massa foi de 0,10 g e a concentração do fármaco de 50 mg. L⁻¹. Não houve ajuste de

pH, pois, de acordo com os resultados obtidos no planejamento experimental, essa variável não apresenta significância do ponto de vista estatístico.

Na Figura 4 é apresentado o gráfico de dispersão da quantidade adsorvida em função do tempo, observa-se que a quantidade adsorvida aumentou com o tempo, porém, o processo de adsorção ocorreu mais rápido no início e mais lento quando o sistema se aproximou ao equilíbrio. Esse comportamento pode ser justificado pela diminuição na quantidade de sítios ativos, disponíveis na superfície do carvão ativado, com o tempo, pois, no início do processo, todos os sítios estão disponíveis, logo, a adsorção ocorre de forma mais rápida. Daouda et al. (2021) relataram comportamento semelhante na remoção de DCF e amochila em CA. Georgin et al. (2021), avaliaram a remoção do fármaco cetoprofeno, em meio aquoso, em um carvão ativado de semente de jacarandá e os autores avaliaram a taxa de remoção com três concentrações diferentes (100, 150 e 200 mg. L⁻¹) e relataram resultados semelhantes, em que, a remoção ocorreu de forma mais rápida no início e foi seguida por uma fase mais lenta. Ncibi et al. (2017), também relataram comportamento semelhante ao avaliarem a remoção de carbamazepina e dorzolamida em nanotubos de carbono e em CA mesoporoso.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Weber e Morris e a equação de Elovich foram aplicados aos dados experimentais com a finalidade de investigar quais os mecanismos que controlam a cinética de adsorção. Observa-se, na Figura 5 os ajustes dos modelos aos dados experimentais.

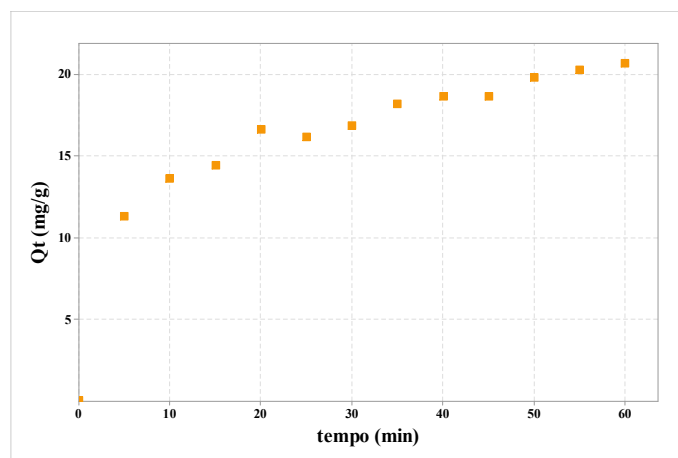


Figura 4: Gráfico de dispersão da quantidade adsorvida em função do tempo.

A equação de Elovich e o modelo de pseudo-segunda ordem obtiveram os maiores valores de R² e teste F, corroborando com o bom ajuste dos modelos aos dados experimentais, indicando que, a adsorção do DCF no CA, ocorre através da quimissorção.

Naga et al. (2019) avaliaram a remoção de DCF em carvão ativado do bagaço de cana de açúcar e obtiveram resultados semelhantes, em que, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais e o bom ajuste deste modelo cinético sugere que a taxa de remoção de DFC é governada por uma etapa de quimissorção. Esse comportamento é reforçado por Avcu et al. (2021) que avaliou a remoção de DCF em CA.

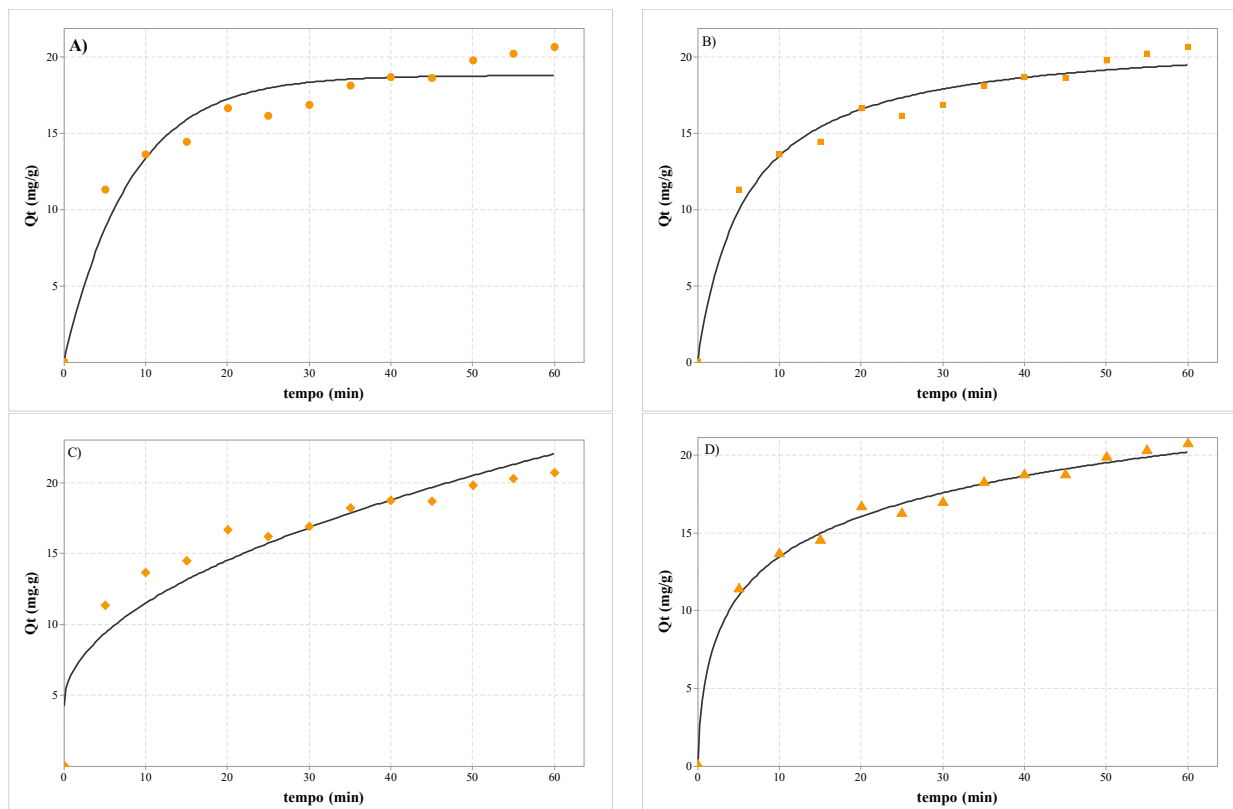


Figura 5: Ajuste dos modelos A) pseudo-primeira ordem, B) pseudo-segunda ordem, C) Weber e Morris e D) equação de Elovich.

Tabela 3: Análise de variância para os modelos cinéticos aplicados aos ensaios de adsorção do fármaco em carvão ativado.

Pseudo-primeira ordem							
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F _{Calculado}	F _{Tabelado}	Teste F	R ²
Regressão	263,93	2	131,96	25,54	4,26	5,99	0,870
Residual	46,48	9	5,16				
Total	310,42	11					
Pseudo-segunda ordem							
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F _{Calculado}	F _{Tabelado}	Teste F	R ²
Regressão	360,15	2	180,07	199,94	4,26	46,93	0,977
Residual	8,10	9	0,90				
Total	368,26	11					
Equação de Elovich							
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F _{Calculado}	F _{Tabelado}	Teste F	R ²
Regressão	357,38	2	178,69	660,17	4,26	154,97	0,993
Residual	2,43	9	0,27				
Total	359,82	11					
Weber & Morris							
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F _{Calculado}	F _{Tabelado}	Teste F	R ²
Regressão	322,48	2	161,24	39,15	4,26	9,19	0,896
Residual	37,06	9	4,11				
Total	359,54	11					

De acordo com Zhang et al. (2012), o mecanismo de quimissorção indica que a velocidade de adsorção do DCF é dependente da concentração de íons no adsorvente, ou seja, é dependente da interação adsorvente-adsorvato. Aljeboree et al. (2017), afirmam que a equação e Elovich também descreve bem os processos de quimissorção e é aplicada a sistemas em que a superfície do adsorvente é heterogênea.

Na Tabela 3 são apresentados os dados das análises de variância e os coeficientes de determinação, bem como o teste F para todos os modelos avaliados na modelagem cinética. Todos os modelos apresentaram R² acima de 0,87 e F_{Cal} maior que o F_{Tab} sendo considerados estatisticamente significativos

dentro do intervalo de confiança de 95%, entretanto, os modelos de pseudo-segunda ordem e a equação de Elovich podem ser considerados estatisticamente significativos e preditivos de acordo com o teste F.

Isotermas de adsorção

O equilíbrio de adsorção é, geralmente, um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. As isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como, a constante de adsorção (k_{ads}) e a quantidade máxima de adsorvato que o CA pode reter na sua superfície (q_{max}) (MELO et al., 2014; SOUSA NETO et al., 2014).

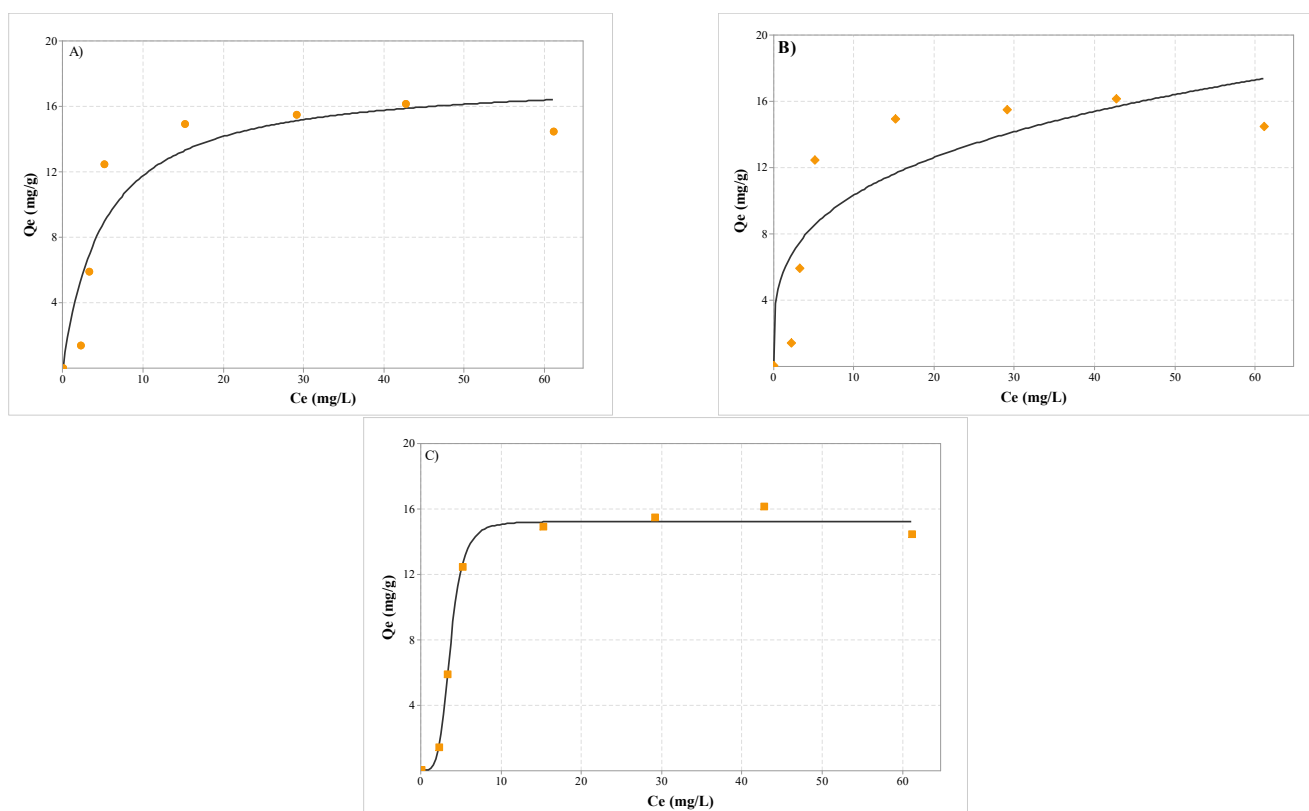


Figura 6: Ajuste das isotermas de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Sips aos dados experimentais.

Existem diferentes modelos empíricos de adsorção, para as diferentes formas de interação. A adequação de um modelo teórico de adsorção aos dados experimentais, permite a melhor compreensão do mecanismo envolvido no processo como um todo, bem como, as características da superfície do adsorvente e a afinidade entre o adsorvente e as moléculas de DFC (NAGA et al., 2019). Os dados experimentais foram ajustados as isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips. Observa-se, na Figura 6 os ajustes dos modelos aos dados experimentais.

A análises de variância é apresentada na Tabela 4, e pode-se observar que os modelos aplicados obtiveram bons ajustes, em que, o F_{cal} foi maior que o F_{tab} em todos as regressões e os coeficientes de determinação foram superiores a 0,78, dentro do intervalo de confiança de 95%.

A partir da análise de variância pode afirmar que o modelo de isoterma de Sips obteve os maiores valores de Teste F e coeficiente de determinação, sendo assim, é o modelo mais adequado para descrever as

interações entre o DCF e o CA. Mokhat et al. (2021), encontraram dados semelhantes ao pesquisar a remoção de DCF e paroxetina em CA oriundo de cascas de nozes.

Ho et al. (2001), afirmam que sendo, a isoterma de Sips, uma combinação das isotermas de Langmuir de Freundlich, o modelo deriva do comportamento limitante da equação, em que, em baixas concentrações de adsorvato, o modelo se reduz efetivamente a uma isoterma de Freundlich e, portanto, não obedece à lei de Henry e em altas concentrações prevê uma capacidade de sorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir.

Tabela 4: Análise de variância para os modelos de isotermas aplicados aos ensaios de adsorção do DCF em carvão ativado.

Langmuir							
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F _{Calculado}	F _{Tabelado}	Teste F	R ²
Regressão	244,91	2	122,46	16,72	4,74	3,53	0,882
Residual	36,63	5	7,33				
Total	281,54	7					
Freundlich							
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F _{Calculado}	F _{Tabelado}	Teste F	R ²
Regressão	225,25	2	112,62	8,27	4,74	1,74	0,780
Residual	68,09	5	13,62				
Total	293,34	7					
Sips							
Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Média Quadrática	F _{Calculado}	F _{Tabelado}	Teste F	R ²
Regressão	304,8317	3	101,61	236,63	6,59	35,91	0,994
Residual	1,717606	4	0,43				
Total	306,5493	7					

CONCLUSÕES

Com a realização do estudo de remoção de DCF através do processo de adsorção em carvão ativado, pode-se afirmar que o CA é bastante eficiente na remoção do fármaco avaliado, apresentando remoções de até 97,85%.

O planejamento experimental 2⁴ avaliou os efeitos das variáveis massa, concentração inicial, pH, tempo de contato, nas respostas qt e percentual de remoção, em que, com exceção da variável pH, todas as variáveis foram estatisticamente significativas ao intervalo de confiança de 95% para ambas as respostas.

Os elevados valores de R² e Teste F sugerem que o modelo de pseudo-segunda ordem e a Equação de Elovich são os mais adequados para descrever os dados cinéticos, evidenciando que ocorre por quimissorção, em que a velocidade de adsorção do DCF é dependente da interação adsorvente-adsorvato.

No estudo do equilíbrio, as isotermas foram melhores descritas pelo modelo de Sips, em que, em baixas concentrações de adsorvato, o modelo se reduz a uma isoterma de Freundlich e em altas concentrações prevê uma capacidade de sorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir.

REFERÊNCIAS

AHMED, M. J.. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.50, p.1–10, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2017.01.004>.

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H.. Removal of emerging

pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixedbed column: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.149, p.257-266, 2018. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.012>

ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F.. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on

coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of**

Chemistry, v.10, n.1, p.3381-3393, 2017. DOI:

<http://doi.org/10.1016/j.arabic.2014.01.020>

ARAÚJO, L. A.; BEZERRA, C. O.; CUSIOLI, L. F.; RODRÍGUEZ, M. T.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R.. Diclofenac adsorption using a low-cost adsorbent derived from Guazuma ulmifolia Lam. fruit via chemical and thermal treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.9, n.106629, 2021. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106629>

AVCU, T.; UNER, O.; GEÇGEL, U.. Adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution onto sycamore ball activated carbon – isotherms, kinetics, and thermodynamic study. **Surfaces and Interfaces**, v.24, n.101097, 2021. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101097>

BAHAMON, D.; VEGA, L. F.. Pharmaceutical removal from water effluents by adsorption on activated carbons: a monte carlo simulation study. **Langmuir**, v.33, p.11146-11155, 2017.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Unicamp, 2001.

BHADRA, B. N.; JHUNG, S. H.. A remarkable adsorbent for removal of contaminants of emerging concern from water: Porous carbon derived from metal azolate framework-6. **Journal of Hazardous Materials**, v.340, p.179–188, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.011>.

BHATT, P.; BHANDARI, G.; BILAL, M.. Occurrence, toxicity impacts and mitigation of emerging micropollutants in the aquatic environments: Recent tendencies and perspectives. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.10, n.107598, 2022. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107598>

BILAL, M.; RASHEED, T.; MEHMOOD, S.; TANG, H.; FERREIRA, L. F. R.; BHARAGAVA, R. N.; IQBAL, H. M. N.. Mitigation of environmentally-related hazardous pollutants from water matrices using nanostructured materials: a review. **Chemosphere**, v.253, n.126770, 2020. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126770>

CARVALHO FILHO, J. A. A.; CRUZ, H. M.; FERNANDES, B. S.; MOTTERAN, F.; PAIVA, A. L.R.; CABRAL, J. J. S. P.. Efficiency of the bank filtration technique for diclofenac removal: a review. **Environmental Pollution**, v.300, n.118916, 2022. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118916>

CARVALHO, R. S.; ARGUELHO, M. L. P. M.; FACCIOLI, G. G.; OLIVEIRA, R. A.; PASSOS, E. S.; SILVA, A. V.; SANTOS, B. F. S.. Utilização do biocarvão de bagaço de laranja na remoção de tetraciclina em água residuária. **Revista Matéria**, v.26, n.2, 2021. DOI: <http://doi.org/10.1590/S1517-707620210002.1280>

COSTA, R. L. T.; NASCIMENTO, R. A.; ARAÚJO, R. C. S.; VIEIRA, M.G. A.; SILVA, M. G. C.; CARVALHO, S. M. L.; FARIA, L. J. G.. Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) from water with activated carbons synthesized from waste murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.): Characterization and adsorption studies. **Journal of Molecular Liquids**, v.18, n.116980, 2021. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116980>

DAOUDA, M. M. A.; AKOWANOU, A. V. O.; MAHUNON, S. E. R.; ADJINDA, C. K.; PÉPIN, M.; DROGUI, P.. Optimal removal of diclofenac and amoxicillin by activated carbon prepared from coconut shell through response surface methodology. **South African Journal of Chemical Engineering**, v.21, n.000482, 2021. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.saice.2021.08.004>

DIETRICH, D. R.; WEBB, S. F.; PETRY, .T. Hot spot pollutants: pharmaceuticals in the environment. **Toxicology Letters**, v.131, p.1-3, 2002.

FARD, M. A.; BARKDOLL, B.. **Magnetic activated carbon as a sustainable solution for removal of micropollutants from water**. International Journal of Environmental Science and Technology, 2018. DOI: <http://doi.org/10.1007/s13762-018-1809-5>

GANZENKO, O.; OTURAN, N.; SIRÉS, I.; HUGUENOT, D.; HULLEBUSCH, E. D. V.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A.. Fast and complete removal of the 5-fluorouracil drug from water by electro-Fenton oxidation. **Environmental Chemistry Letters**, v.16, p.281-286, 2017. DOI: <http://doi.org/10.1007/s10311-017-0659-6>

GARCIA, J. J. M.; NUÑES, J. A. P.; SALAPARE, H. S.; VASQUEZ JUNIOR, M. R.. Adsorption of diclofenac sodium in aqueous solution using plasma-activated natural zeolites. **Result in Physics**, v.15, n.102629, 2019. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102629>

GEBHARDT, W.; SCHRODER, H. F.. Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. **Journal of Chromatography A**, v.1160, n.1, p.34-43, 2007. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.05.075>

GEORGIN, J.; SALOMÓN, Y. L. O.; FRANCO, D. S. P.; NETTO, M. S.; PICCILLI, D. G. A.; PERONDI, D.; SILVA, L. F. O.; FOLETTI, E. L.; DOTTO, G. L.. Development of highly porous activated carbon from Jacaranda mimosifolia seed pods for remarkable removal of aqueous-phase ketoprofen. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.9, n.105676, 2021. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105676>

GUNAYDIN, C.; BILGE, S. S.. Effects of Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs at the Molecular Level. **The Eurasian Journal of medicine**, v.50, n.2, 2018. DOI: <http://doi.org/10.5152/eurasianjmed.2018.0010>

HANIF, H.; WASEEM, A.; KALI, S.; QURESHI, N. A.; MAJID, M.; IQBAL, M.; UR-REHMAN, T.; TAHIR, M.; YOUSAF, S.; IQBAL, M. M.; KHAN, I. A.; ZAFAR, M. I.. Environmental risk assessment of diclofenac residues in surface waters and wastewater: a hidden global threat to aquatic ecosystem. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.192, n.204, 2020. DOI: <http://doi.org/10.1007/s10661-020-8151-3>

HARO, N. K.; VECCHIO, P. D. V.; MARCILIO, N. R.; FERIS, L. A.. Removal of atenolol by adsorption e Study of kinetics and equilibrium. **Journal of Cleaner Production**, v.154, p.214-219, 2017.

HO, Y. S.; CHIANG, C. C.. Sorption Studies of Acid Dye by

Mixed Sorbents. **Adsorption**, v.7, p.139–147, 2001.

KOLECKA, K.; GAJEWSKA, M.; CABAN, M.. From the pills to environment – Prediction and tracking of non-steroidal anti-inflammatory drug concentrations in wastewater. **Science of the Total Environment**, v.825, n.153611, 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153611>

KOMOLAFE, O.; MROZIK, W.; DOLFING, J.; ACHARYA, K.; VASSALLE, L.; MOTA, C. R.; DAVENPORT, R.. Occurrence and removal of micropollutants in full-scale aerobic, anaerobic and facultative wastewater treatment plants in Brazil. **Journal of Environmental Management**, v.287, n.112286, 2021. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112286>

LIN, X.; XU, J.; KELLER, A. A.; HE, L.; GU, Y.; ZHENG, W.; LI, G.. Occurrence and risk assessment of emerging contaminants in a water reclamation and ecological reuse project. **Science of The Total Environment**, v.744, n.140977, 2020. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140977>

LIU, P.; ZHANG, H.; FENG, Y.; YANG, F.; ZHANG, J.. Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v.240, n.15, p.211-220, 2014. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.057>

LONAPPAN, L.; PULICHARLA, R.; ROUISSI, T.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y.; VALERO, J. R.. Diclofenac in municipal wastewater treatment plant: quantification using laser diode thermal desorption - atmospheric pressure chemical ionization - tandem mass spectrometry approach in comparison with na established liquid chromatography-electrospray ionization - tandem mass spectrometry method. **Jornal of Chromatography**, v.1433, p.106-113, 2016. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.030>

LUNA, M. D. G.; MURNIATI, B.; W.; RIVERA, K. K. P.; ARAZO, R. O.. Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents derived from cocoa pod husks. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.5, n.2, p.1465-1474, 2016. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.018>

MATEOS, F. J. G.; ROSAS, R. R.; MARQUÉS, M. D.; COTORUELO, L. M.; MIRASOL, J. R.; CORDERO, T.. Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. **Chemical Engineering Journal**, v.279, p.18–30, 2015. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.144>

MELO, D. Q.; SOUSA NETO, V. O.; NASCIMENTO, R. F.. Adsorventes loignocelulósicos. In: NASCIMENTO, R. F.; SOUSA NETO, V. O.; MELO, D. Q.. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p.55-87.

MO, J.; YANG, Q.; ZHANG, N.; ZHANG, W.; ZHENG, Y.; ZHANG, Z.. A review on agroindustrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v.227, p.395–405, 2018. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.069>

MOKHATI, A.; BENTURKY, O.; BERNARDO, M.; KECIRA, Z.; MATOS, I.; LAPA, N.; VENTURA, M.; SOARES, O. S. G. P.; REGO, A. M. B.; FONSECA, I. M.. Nanoporous carbons prepared from argan nutshells as potential removal agents

of diclofenac and paroxetine. **Journal of Molecular Liquids**, v.326, n.115368, 2021. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115368>.

NAGA, A. O. E.; SAIED, M. E.; SHABAN, S. A.; KADY, F. Y. E.. Fast removal of diclofenac sodium from aqueous solution using sugar cane bagasse-derived activated carbon. **Journal of Molecular Liquids**, v.285, p.9–19, 2019. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.062>

NASCIMENTO, R. F.; SOUSA NETO, V. O.; MELO, D. Q.. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NCIBI, M. C.; SILLANPAA, M.. Optimizing the removal of pharmaceutical drugs Carbamazepine and Dorzolamide from aqueous solutions using mesoporous activated carbons and multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Molecular Liquids**, v.238, p.379–388, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.028>

RASHEED, T.; BILAL, M.; NABEEL, F.; ADEEL, M.; IQBAL, H. M. N. Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. **Environment International**, v.122, p.52-66, 2019. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.envint.2018.11.038>

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S.; SHOW, P. L.. A Review on Effective Removal of Emerging Contaminants from Aquatic Systems: Current Trends and Scope for Further Research. **Journal of Hazardous Materials**, v.409, n.124413, 2020. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413>

RUTHVEN, D. M.. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1984.

SHAMSUDIN, M. S.; SYAHIDA, F. A.; ISMALIL, S.. A review of diclofenac occurrences, toxicology, and potential adsorption of clay-based materials with surfactant modifier. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.10, n.107541, 2022. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107541>

SHAMSUDIN, M. S.; SYAHIDA, F. A.; SELLAOUI, L.; BADAWI, M.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; ISMALIL, S.. Performance and interactions of diclofenac adsorption using Alginate/ Carbon-based Films: Experimental investigation and statistical physics modelling. **Chemical Engineering Journal**, v.428, n.131929, 2022. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131929>

SOUSA NETO, V. O.; MELO, D. Q.. Modelagem da Adsorção. In: NASCIMENTO, R. F.; SOUSA NETO, V. O.; MELO, D. Q.. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p.91-124

SUBEDI, B.; BALAKRISHNA, K.; JOSHUA, D. I.; KANNAN, K.. Mass loading and removal of pharmaceuticals and personal care products including psychoactives, antihypertensives, and antibiotics in two sewage treatment plants in southern India. **Chemosphere**, v.167, p.429–437, 2017. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.026>

SUN, K.; SHI, Y.; WANG, X.; LI, Z.. Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactante.

Journal of Hazardous Materials, v.323, p.584–592, 2017.

DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.026>

TRAN, H. N.; YOU, S.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H.. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review.

Water Research, v.120, n.1, p.88-116, 2017. DOI:

<http://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>

VIEIRA, A. L. S.; RIBEIRO, R. S.; RIBEIRO, A. R. L.; RIBEIRO, A. M.; SILVA, A. M. T.. Hollow carbon spheres for diclofenac and venlafaxine adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.10, n.107348, 2022.

<http://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107348>

VIOTTI, P. V.; MOREIRA, W. M.; SANTOS, O. A. A.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F.. Diclofenac removal from water by adsorption on *Moringa oleifera* pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study. **Journal of Cleaner Production**, v.19, p.809-817, 2019.

<http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.129>

WILKINSON, J. L.; SWINDEN, J.; HOODA, P. S.; BARKER, J.; BARTON, S.. Markers of anthropogenic contamination: A

validated method for quantification of pharmaceuticals, illicit drug metabolites, perfluorinated compounds, and plasticisers in sewage treatment effluent and rain runoff.

Chemosphere, v.159, p.638-646, 2016. DOI:

<http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.039>

YOUNES, H. A.; TAHA, M.; MAHMOUD, R.; MAHMOUD, H. M.; ABDELHAMEED, R. M.. High adsorption of sodium diclofenac on post-synthetic modified zirconium-based metal-organic frameworks: Experimental and theoretical studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.607, p.334-346, 2022. DOI:

<http://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.158>

YU, F.; LI, Y.; HAN, S.; MA, J.. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials.

Chemosphere, v.153, p.365-385, 2016. DOI:

<http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.083>

ZHANG, W.; LI, H.; KAN, X.; DONG, L.; YAN, H.; JIANG, Z.; YANG, H.; LI, A.; CHENG, R.. Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw.

Bioresource Technology, n.117, p.40-47, 2012. DOI:

<http://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.064>

Os autores detêm os direitos autorais de sua obra publicada. A CBPC – Companhia Brasileira de Produção Científica (CNPJ: 11.221.422/0001-03) detêm os direitos materiais dos trabalhos publicados (obras, artigos etc.). Os direitos referem-se à publicação do trabalho em qualquer parte do mundo, incluindo os direitos às renovações, expansões e disseminações da contribuição, bem como outros direitos subsidiários. Todos os trabalhos publicados eletronicamente poderão posteriormente ser publicados em coletâneas impressas ou digitais sob coordenação da Companhia Brasileira de Produção Científica e seus parceiros autorizados. Os (as) autores (as) preservam os direitos autorais, mas não têm permissão para a publicação da contribuição em outro meio, impresso ou digital, em português ou em tradução.