

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

NATALLIA BRITTO AZEVEDO SOUZA

**ADSORÇÃO DE FÁRMACOS A PARTIR DO RESÍDUO DA CASCA DA ACÁCIA-
NEGRA (*Acácia mearnsii* De Wild) MOÍDO, TRATADO E TRANSFORMADO EM
CARVÃO ATIVADO**

Bagé

2022

NATALLIA BRITTO AZEVEDO SOUZA

**ADSORÇÃO DE FÁRMACOS A PARTIR DO RESÍDUO DA CASCA DA ACÁCIA-
NEGRA (*Acácia Mearnsii* De Wild) MOÍDO, TRATADO E TRANSFORMADO EM
CARVÃO ATIVADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Gabriela Silveira da Rosa

**Bagé
2022**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

S729a Souza, Natallia Britto Azevedo
Adsorção De Fármacos A Partir Do Resíduo Da Casca
Da Acácia-Negra (Acácia Mearnsii De Wild) Moído,
Tratado E Transformado Em Carvão Ativado / Natallia
Britto Azevedo Souza.
106 p.

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do
Pampa, MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS, 2022.
"Orientação: André Ricardo Felkl de Almeida".

1. Resíduo orgânico. 2. Medicamentos. 3. Cinética
de adsorção. 4. Efluentes emergentes. 5. Leito fixo.
I. Título.

NATALIA BRITTO AZEVEDO SOUZA

ADSORÇÃO DE FÁRMACOS A PARTIR DO RESÍDUO DA CASCA DA ACÁCIA-NEGRA (*Acácia mearnsii* De Wild) MOÍDO, TRATADO E TRANSFORMADO EM CARVÃO ATIVADO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Dissertação defendida e aprovada em: 30 de março de 2022.

Banca examinadora:

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida - Orientador
UNIPAMPA

Profa. Dra. Gabriela Silveira da Rosa - Coorientadora
UNIPAMPA

Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior
FURG

Prof. Dr. Marcílio Machado Morais
UNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **ANDRE RICARDO FELKL DE ALMEIDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 05/04/2022, às 08:47, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MARCILIO MACHADO MORAIS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 06/04/2022, às 07:46, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **GABRIELA SILVEIRA DA ROSA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/04/2022, às 11:50, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Jr., Usuário Externo**, em 07/04/2022, às 15:06, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0771095** e o código CRC **CDA8BCC9**.

“Não importa o que aconteça, continue a nadar.”

Graham Walters

RESUMO

Uma das fontes poluidoras oriunda de descartes indaquetados ou não tratados corretamente é o esgoto doméstico que contém inúmeros resíduos de compostos que são utilizados cotidianamente pela população, onde, dentre eles, estão os medicamentos como antibióticos, anti-inflamatórios e analgésicos. Entre os diversos métodos existentes para o tratamento de efluentes que servem para complementar o tratamento convencional, destaca-se a adsorção, onde, a superfície sólida utilizada como adsorvente pode ser tanto sintético quanto de origem natural. Diante deste cenário, este trabalho teve como objetivo aproveitar o resíduo da casca da acácia negra utilizada na extração de tanino que gera em torno de 70% de resíduo, como meio adsorvente e matéria-prima para a produção de carvão ativado para a remoção do nimesulida, um anti-inflamatório bastante utilizado pela população principalmente por não ser necessário o uso de receita média. O material foi moído, seco, impregnado com H_3PO_4 e seguida de pirólise em atmosfera inerte de nitrogênio para a produção do carvão ativado. Os adsorventes foram caracterizados quanto sua massa específica, porosidade, diâmetro de partículas, área superficial específica (BET) e análise imediata de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo. Também foram feitas análises de TGA e DRX que apontaram que os adsorventes tiveram uma redução de cristalinidade e decomposição da hemicelulose após os tratamentos químico e térmico. A área superficial do carvão produzido foi de 153,4 m^2/g e o diâmetro de partícula foi 149,28 μm . O carvão produzido foi analisado em duas diferentes condições para a remoção do nimesulida, onde os resultados de cinética para ambas o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo segunda ordem, alcançando o equilíbrio em 10 min quando usado uma dose de adsorvente de 0,5g/L e uma concentração inicial de 35 ppm de nimesulida (condição 1 definida por testes preliminares). Para uma dosagem de 0,1g/L de adsorvente e uma concentração de 50ppm de nimesulida (condição 2 definida através de um planejamento experimental) o equilíbrio foi atingido em 45 min. Já a isoterma que melhor descreveu a primeira condição foi o modelo de Langmuir alcançando uma capacidade máxima de adsorção de 518,20 mg/g e o de Sips para a segunda condição com uma capacidade máxima de adsorção de 4382,3 mg/g. Nas análises de adsorção contínua, em um leito fixo, o carvão produzido saturou em 7h, aproximadamente, e obteve uma capacidade de

adsorção de leito fixo de 674,04 mg/g. Os parâmetros utilizados na segunda condição, definidos por meio de um planejamento experimental 2³, mostraram que estudar as principais variáveis de influência no processo de adsorção e os seus respectivos efeitos, antes das análises é de grande importância para aprimorar as condições do processo de adsorção e assim alcançar uma capacidade máxima de adsorção mais elevada. A partir dos resultados obtidos é possível afirmar que o desempenho do carvão ativado produzido a partir dos resíduos da casca da acácia negra possui resultados positivos e possui potencial para ser aplicado como adsorvente no tratamento de águas contaminadas com nimesulida.

Palavras-chave: Resíduo orgânico. Medicamentos. Cinética de adsorção. Efluentes emergentes. Leito fixo.

ABSTRACT

One of the polluting sources from unwatered or not properly treated disposal is domestic sewage, which contains numerous residues of compounds that are used daily by the population. Among the various existing methods for the treatment of effluents that serve to complement the conventional treatment, adsorption stands out, where the solid surface used as an adsorbent can be either synthetic or of natural origin. Given this scenario, this work aimed to use the residue of black wattle bark used in the extraction of tannin, which generates around 70% of residue, as an adsorbent medium and raw material for the production of activated carbon for the removal of nimesulide, an anti-inflammatory widely used by the population mainly because it is not necessary to use an average prescription. The material was ground, dried, impregnated with H₃PO₄ and followed by pyrolysis in an inert atmosphere of nitrogen to produce activated carbon. The adsorbents were characterized in terms of their specific mass, porosity, particle diameter, specific surface area (BET) and immediate analysis of moisture, ash, volatiles and fixed carbon. TGA and XRD analyzes were also performed, which showed that the adsorbents had a reduction in crystallinity and decomposition of hemicellulose after chemical and thermal treatments. The surface area of the coal produced was 153.4 m²/g and the particle diameter was 149.28 μm. The carbon produced was analyzed under two different conditions for the removal of nimesulide, where the kinetic results for both the model that best fit was the pseudo second order, reaching equilibrium in 10 min when using an adsorbent dose of 0.5 g/L and an initial concentration of 35 ppm of nimesulide (condition 1 defined by preliminary tests). For a dosage of 0.1 g/L of adsorbent and a concentration of 50 ppm of nimesulide (condition 2 defined through an experimental design) equilibrium was reached in 45 min. The isotherm that best described the first condition was the Langmuir model reaching a maximum adsorption capacity of 518.20 mg/g and the Sips model for the second condition with a maximum adsorption capacity of 4382.3 mg/g. In the continuous adsorption analyses, in a fixed bed, the carbon produced was saturated in approximately 7h and obtained a fixed bed adsorption capacity of 674.04 mg/g. The parameters used in the second condition, defined through an experimental design 2³, showed that studying the main variables of influence in the adsorption process and their respective effects, before the analysis, is of great importance to improve the

conditions of the adsorption process and thus achieving a higher maximum adsorption capacity. From the results obtained, it is possible to state that the performance of activated carbon produced from black wattle bark residues has positive results and has the potential to be applied as an adsorbent in the treatment of water contaminated with nimesulide.

Keywords: Organic waste. Medicines. Adsorption kinetics. Emerging effluents. Fixed bed.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formas de entrada dos fármacos no meio ambiente.	24
Figura 2 - Etapas de uma estação de tratamento de água.	27
Figura 3 - Representação do processo de adsorção.....	29
Figura 4 - Esquema de um sistema de adsorção contínua.	32
Figura 5 - Curva de ruptura em um caso real.....	33
Figura 6 - Etapas da cinética de adsorção.	36
Figura 7 - Tipos de isotermas de adsorção.	39
Figura 8 - Corte e descascamento da madeira da acácia-negra.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentrações mínimas e máximas para diferentes contaminantes.	22
Tabela 2 - Municípios com a maior área plantada de acácia-negra no RS.....	46

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classes de fármacos normalmente encontrados nas águas.....	25
Quadro 2 - Diferentes adsorventes produzidos.....	43

LISTA DE SIGLAS

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

BET - *Brunauer, Emmett e Teller*

CA - Carvão ativado

DRX - Difractometria de raios-X

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

OMS - Organização Mundial da Saúde

PPEng - Programa de Pós-Graduação em Engenharia

TGA - Análise termogravimétrica

UNIPAMPA - Universidade Federal do Pampa

LISTA DE SIMBOLOS

- C - Espessura da camada limite
- C_0 - Concentração inicial da solução
- C_e - Concentração do adsorvato em equilíbrio na solução
- C_f - Concentração final da solução
- C_F - Teor de carbono fixo
- C_Z - Teor de cinzas
- d_p - Diâmetro médio de poros
- d_{ps} - Diâmetro de partícula
- E - Eficiência de adsorção
- \mathcal{E} - Porosidade do leito de partículas
- k_1 - Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem
- k_2 - Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem
- k_{di} - Constante de velocidade de difusão intrapartícula
- K_F - Constante de Freundlich
- K_L - Constante de Langmuir
- K_S - Constante de Sips
- m_{ad} - Massa do adsorvente
- m_f - Massa final
- m_i - Massa inicial
- M_V - Teor de material volátil
- n - Fator de heterogeneidade de Freundlich
- n_S - Coeficiente de heterogeneidade de Sips
- q_e - Capacidade de adsorção no equilíbrio
- $q_{máx.}$ - Capacidade de adsorção máxima
- q_t - Capacidade de adsorção no tempo t
- S - Área superficial específica
- t - Tempo
- U_{bu} - Teor de umidade
- V - Volume da solução
- V_p - Volume de poros
- α - Velocidade de adsorção inicial
- β - Constante que indica o número de sítios adequados para a adsorção
- ρ_b - Massa específica *bulk*
- ρ_r - Massa específica real

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivo Geral.....	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	21
3.1 Aspectos Gerais dos Poluentes Emergentes	21
3.2 Contaminação por Fármacos	22
3.3 Métodos de Tratamento de Efluentes.....	26
3.4 Adsorção.....	28
3.4.1 Cinética de Adsorção.....	36
3.4.2 Isotermas de Adsorção.....	38
3.4.3 Materiais Adsorventes	41
3.5 Acácia-negra (Acacia mearnsii De Wild)	44
4 RESULTADOS.....	48
4.1 Artigo 1	48
4.2 Artigo 2.....	61
5 CONCLUSÃO	95
6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	96
REFERÊNCIAS.....	97

1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento populacional e o desenvolvimento das atividades industriais e agrícolas, que ocasionam descartes inadequados dos rejeitos no meio ambiente, os impactos ambientais estão aumentando (RIBEIRO *et al.*, 2019). Assim, uma das consequências é a escassez do fornecimento de água potável de boa qualidade. O esgoto doméstico também é uma das fontes mais poluidoras por conter diversos resíduos de compostos que são utilizados pela população no dia a dia, onde, entre eles estão os medicamentos como antibióticos, anti-inflamatórios e analgésicos (BRANDT, 2012).

O avanço da tecnologia juntamente com o desenvolvimento de métodos analíticos proporcionou a identificação de uma nova classe de poluentes de recursos hídricos, chamados de contaminantes emergentes, dentre os quais tem-se os medicamentos farmacêuticos, os hormônios, os produtos de higiene pessoal, entre outros (MONTAGNER *et al.*, 2017). Estes contaminantes começaram a provocar uma grande preocupação ambiental, porém ainda não estão incluídos nas legislações de controle de órgãos ambientais (PACHECO, 2019).

Nos últimos anos a presença de fármacos no ambiente aquático tem ganhado muita atenção de vários pesquisadores, em função da sua remoção não ser totalmente eficaz nos processos convencionais de tratamento de efluentes (BERNARDI; SOUZA, 2014). Esta atenção tem se refletido no crescimento exponencial na quantidade de estudos referentes dessa classe emergente de contaminantes, principalmente a partir da década de 1990 (ANTUNES, 2011).

Os medicamentos são fabricados para agir diretamente no organismo-alvo, porém, sofrem uma biotransformação não completa capaz de serem expelidos parcialmente de uma forma alterada nas redes de esgotos domésticos e recursos hídricos (BORRELY *et al.*, 2012; JAURIS *et al.*, 2017). Nesse cenário encontram-se medicamentos como o paracetamol, ibuprofeno e o nimesulida, que por não ser obrigatório o uso de receita médica, são usados com muita frequência pela população e acabam por ser encontrados em ambientes aquáticos, como águas superficiais, esgotos e efluentes de estação de tratamento (GOVINDASAMY *et al.*, 2017; JAURIS *et al.*, 2017; PACHECO, 2019).

Entre as inúmeras técnicas existentes para o tratamento da água que são capazes de complementar o tratamento convencional, a adsorção é uma das mais aplicadas (GEANKOPLIS, 1998). Essa é uma operação unitária que implica no contato entre um sólido e um fluido, contendo adsorvato, ocasionando uma transferência de massa de uma fase fluida para a superfície do sólido que é denominado adsorvente (FOUST, 1982). Um dos adsorventes mais utilizados que apresenta grande destaque é o carvão ativado, devido ao fato de possuir elevada área superficial e porosidade (LIMA *et al.*, 2017).

O uso de alguns adsorventes não convencionais, têm sido alvo de diversos estudos como potenciais novos adsorventes, e, entre eles, têm-se o uso do endocarpo do coco babaçu (*Attalea speciosa*) (SOUSA, 2018), da casca de arroz (*Oryza sativa* L.) (SCHNEIDER, 2017), do bagaço de uva (ANTUNES, 2011), das cascas das nozes pecã (*Carya illinoensis*) (MOREIRA, 2010), das cascas de laranja, melancia e castanha de caju (ALMEIDA *et al.*, 2012), das cascas de soja (COLOMBO *et al.*, 2014), entre outros.

Inserido nesse contexto, recentemente o grupo de pesquisa de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados da Universidade Federal do Pampa vem estudando a possibilidade de produzir adsorventes a partir do lodo de uma estação de tratamento de água (VALÉRIO FILHO *et al.*, 2021a), do bagaço de oliva (RAUPP *et al.*, 2021), usando as cinzas volantes da gaseificação de carvão (RIBEIRO *et al.*, 2020), e dentre esse materias, também está o resíduo da casca da acácia-negra, que vem sendo utilizado como adsorvente no processo de branqueamento do óleo de arroz neutralizado (SOUZA *et al.*, 2021).

A acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild) é uma espécie arbórea originalmente da Tasmânia e das regiões sul e sudeste da Austrália (SCHNEIDER; TONINI, 2003). Foi introduzida no Brasil e concentra-se mais no estado do Rio Grande do Sul, em que ocupa a terceira maior área entre as espécies florestais cultivadas. A casca do tronco da acácia-negra é utilizada como matéria-prima para a produção de tanino, onde acaba sendo gerado uma enorme quantidade de resíduos em que grande parte deste material é destinados à compostagem ou disposto em aterros (AGEFLOR 2016). Somente em 2018, foram produzidas cerca de 145 mil toneladas de casca de acácia-negra (IBGE 2018).

Diante deste cenário, o presente trabalho visou determinar a eficiência da remoção do nimesulida presente em meio aquoso, aproveitando o resíduo da casca da acácia-negra proveniente da extração de taninos como meio adsorvente. Justificando-se pela grande importância do tratamento de águas residuais contaminados com fármacos e da reutilização de resíduos biodegradáveis e renováveis. A aplicação de um resíduo, que é encontrado facilmente e em abundância, para a obtenção de material adsorvente com potencial para ser utilizado em águas residuais contaminadas por fármacos se torna uma alternativa inovadora e de interesse, visto que não foi encontrado na literatura o emprego desse material como adsorvente para esse tipo de efluente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo principal estudar o potencial de remoção do fármaco nimesulida presente em fase aquosa, utilizando o resíduo da casca de acácia-negra (*Acacia mearnsii De Wild*) proveniente da extração de taninos, na forma seca e moída, impregnada com H_3PO_4 e transformada em carvão ativado.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Obtenção e preparo da solução contendo nimesulida.
- b) Obtenção e preparo da casca da acácia-negra (moagem, lavagem e secagem)
- c) Impregnação da casca da acácia-negra moída com H_3PO_4 , lavagem, neutralização e secagem do material impregnado.
- d) Produção do carvão ativado a partir da casca da acácia-negra impregnada com H_3PO_4 , lavagem, neutralização e secagem do carvão ativado.
- e) Caracterização física e físico-química dos materiais adsorventes produzidos e do carvão ativado comercial.
- f) Estudos das melhores condições para o processo de adsorção através do planejamento fatorial 2^3 .
- g) Estudos de cinética e isotermas de adsorção ajustando os modelos previstos na literatura aos dados experimentais para a determinação da capacidade de adsorção e eficiência de remoção.
- h) Realização de estudos de adsorção contínua em leito fixo através da curva de ruptura.
- i) Comparação dos resultados obtidos com o carvão ativado comercial do filtro da 3M aqualar e com os dados da literatura que utilizam outros adsorventes;
- j) Copilar todos esses objetivos em 2 artigos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Aspectos Gerais dos Poluentes Emergentes

Poluentes ou contaminantes emergentes são substâncias com elevado potencial tóxico, no entanto sua presença no meio ambiente e seus efeitos são desconhecidos (BRUCHET *et al.*, 2002). Ao mencionar esse tipo de poluente não necessariamente refere-se a recentes descobertas, mas sim ao fato de tratar-se de um grupo em especial com características próprias com um nível crescente de seu uso e contaminação. Dessa forma, certos conjuntos de compostos considerados não problemáticos no presente, tendem a se mostrar altamente indesejáveis no futuro. Isto significa dizer que são substâncias encontradas em baixas concentrações, porém, se ingeridas por muito tempo são capazes de gerar sérios riscos ao meio ambiente e na saúde dos seres vivos (FILHO *et al.*, 2007).

Nos programas de monitoramento de rotina dos órgãos ambientais e saúde não se encontram esses contaminantes, nem mesmo nas normativas ou legislações de controle ambiental. A palavra “emergente” está se referindo a grande preocupação em obter novos conhecimentos relacionados a essas substâncias como os impactos reais causados na saúde humana e ambiental (BRUCHET *et al.*, 2002; EGEA-CORBACHO; GUTIÉRREZ RUIZ; QUIROGA ALONSO, 2019).

Inúmeras substâncias químicas classificadas como poluentes emergentes são detectadas em efluentes urbanos e industriais no Brasil, como mostra a Tabela 1, além das águas superficiais e para abastecimento público. Contaminantes como produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, retardantes de fogo, esteroides, hormônios, detergentes, pesticidas, fragrâncias, plásticos, drogas ilícitas, entre outros (FILHO *et al.*, 2007; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019). Existem diversos compostos emergentes encontrados nos solos, água e ar, tanto de origem antrópica (efluentes domésticos, hospitalares, industriais e de atividades agrícola e pecuária) quanto em decorrência natural, presente em distintas espécies de plantas (MONTAGNER *et al.*, 2017).

Tabela 1 – Faixas de concentrações para diferentes contaminantes.

Contaminantes	Esgoto bruto [mg/L]	Esgoto tratado [mg/L]	Água superficial [mg/L]	Água de abastecimento público [mg/L]
Fármacos	13 - 3800	380 - 680	0,50 - 30421	18,5
Hormônios	0,56 - 31800	0,09 - 2080	0,31 - 11130	1,0 - 340
Drogas Ilícitas	174 - 9717	-	3,0 - 5896	6,0 - 652
Bisfenol A (produtos químicos)	55,7 - 308,8	220 - 5310	2,8 - 39860	160 - 3610
Pesticidas	-	-	0,5 - 23000	0,2 - 2600

Fonte: Adaptado de Montagner *et al.* (2017).

No Brasil, cerca de 80% dos municípios não dispõem de estações de tratamento de esgoto. Em vista disso, os poluentes emergentes penetram os ecossistemas por meio de várias vias, ocasionando ameaça aos organismos (FILHO *et al.*, 2007).

De modo geral, a remoção desses contaminantes via processos convencionais é de grande dificuldade, em função das pequenas concentrações e de sua resistência natural devido a sua origem química. Sendo assim, a procura por diferentes formas de tratamento é indispensável e bastante relevante (DURIGAN *et al.*, 2012).

3.2 Contaminação por Fármacos

Os fármacos são moléculas complexas, com propriedades biológicas e físico-químicas distintas, que dispõem de uma função de imensa relevância na sociedade, da luta contra as doenças até aplicações mais atuais, como o de oferecer cada vez mais a durabilidade da vida humana (FROHLICH, 2019). Isto é, apresenta um conjunto gigante de inúmeros compostos químicos para determinados efeitos específicos, capazes de serem empregados para fins medicinais, tanto na medicina humana como veterinária (HARO, 2017).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS) o fármaco em sua forma terapêutica é chamado de medicamento. Eles são classificados conforme sua finalidade, como por exemplo anti-inflamatório, antibiótico, analgésico, anti-histamínico entre outros (SILVA, 2010).

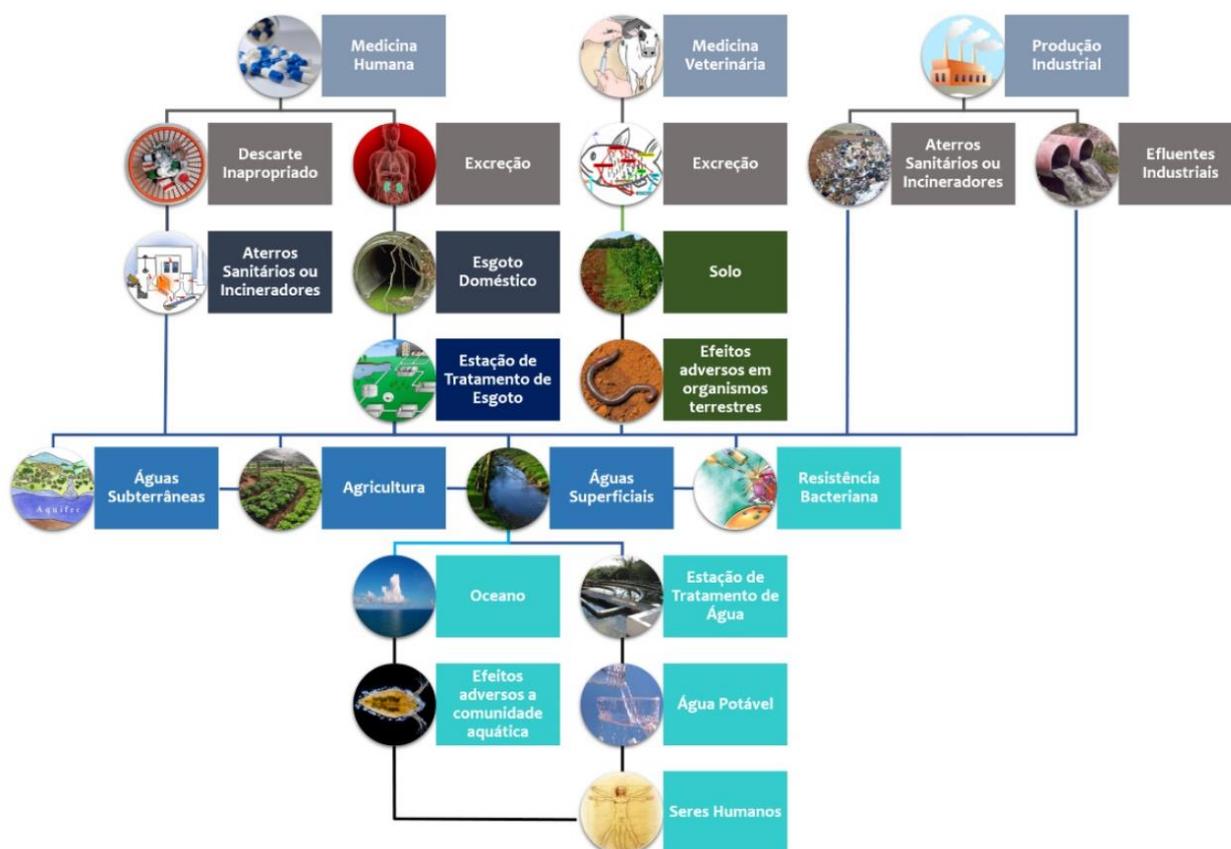
No Brasil, existe uma drogaria para cada 3 mil habitantes, segundo a OMS, é mais que o dobro do recomendado. Além do mais, é comercializado no país mais de 32 mil medicamentos com 12 mil diferentes substâncias, um valor extremamente alto de acordo com a orientação da OMS em relação aos medicamentos fundamentais para o bem-estar, que seria em torno de apenas 350 substâncias (ANTUNES, 2011).

No decorrer das duas últimas décadas, vem crescendo a preocupação com a presença de poluentes emergentes do tipo fármacos e bioativos químicos nos efluentes, o que têm virado um problema ambiental mundial (DEMBOGURSKI, 2019). Na Alemanha, por exemplo, Ternes (1998) estudou os resíduos de 32 drogas, referentes a distintas classes medicinais, e 5 metabólitos em águas residuais de 49 estações de tratamento de efluentes (ETE) e em águas superficiais de rios e córregos (ANTUNES, 2011).

Esses contaminantes estão chegando ao meio ambiente sem passar por um tratamento adequado, sendo que embora presentes em concentrações relativamente baixas, se for acumulado por um longo tempo podem ocasionar grandes impactos sobre as águas superficiais, ecossistemas e saúde humana (RIBEIRO *et al.*, 2019). Impactos como por exemplo, a bioacumulação no organismo pode causar resistência aos antibióticos, perturbar o sistema endócrino, danificando a capacidade de produção de hormônios, prejudicar o crescimento de moluscos e anfíbios e afetar a fertilidade das aves (RODRIGUES *et al.*, 2018).

Os produtos farmacêuticos são introduzidos ao meio ambiente de inúmeras maneiras, como mostra a Figura 1. Geralmente esses poluentes chegam ao meio ambiente por meio de efluentes provenientes das estações de tratamento de esgotos, em razão das tecnologias convencionais utilizadas nos tratamentos possuírem limitações na eliminação de uma diversidade de fármacos (BRANDT, 2012).

Figura 1 - Formas de entrada dos fármacos no meio ambiente.



Fonte: www.oeco.org.br, acesso em 12 de dezembro de 2020.

O ciclo de duração de um medicamento não se inicia com a receita médica e não acaba após o paciente ingerir o medicamento, mas começa a partir da sua produção até o descarte ou excreção, chegando de alguma forma no meio ambiente (FROHLICH, 2019). Os fármacos são preparados para serem resistentes, conservando suas propriedades químicas suficientemente para adequar-se a um determinado propósito terapêutico. No entanto, aproximadamente 50% a 90% de uma dosagem do medicamento é excretado inalterado e permanece na natureza (ANTUNES, 2011).

Os fármacos usualmente mais identificados nas matrizes aquosas, como as águas superficiais, efluentes hospitalares, estações de tratamento de água e esgoto e suas respectivas classes são mostrados no Quadro 1 (DEMBOGURSKI, 2019).

Quadro 1 - Classes de fármacos normalmente encontrados nas águas.

Classe	Fármacos mais encontrados
Anti-inflamatórios e analgésicos	Paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno, naproxeno e diclofenaco
Antidepressivos e antiepiléticos	Benzodiazepinas e carbamazepina
Reguladores lipídicos	Fibratos
B-bloqueadores	Atenolol, propranolol e metoprolol
Anti-histamínicos	Ranitidina e famotidina
Hormônios	17-alfa-etinilestradiol e 17-beta-stradiol
Antibióticos	Tetraciclina, betalactamas, penicilinas, quinolonas, sulfonamidas, fluoroquinolonas, cloranfenicol e derivados de imidazol

Fonte: Dembogurski (2019).

Os efeitos crônicos gerados por pequenas concentrações de substâncias contaminantes não são fáceis de observar devido as respostas, muitas vezes, ocorrerem de forma indireta. Conseqüentemente, é essencial uma atenção em especial para as pesquisas que objetivam estudar os efeitos em baixas concentrações de exposição (FILHO *et al.*, 2007).

O nimesulida é um desses medicamentos encontrado em pequenas concentrações em águas residuais por ser amplamente utilizado pela população em tratamento de dores e inflamações, além de ser mais eficaz quando comparado a outros anti-inflamatórios como o ibuprofeno (LIMA *et al.*, 2013; VALÉRIO FILHO, 2021). Estudos relatam que o corpo humano não é capaz de metabolizar esses compostos por completo, e mais de 50% da dose é excretada inalterada em águas residuais. Essas substâncias são estudadas e produzidas para terem efeitos biológicos em baixas concentrações e por um longo tempo. Essas moléculas, junto com seus produtos resultantes da degradação e metabólitos, apresentam uma grande resistência ambiental e podem bioacumular formando novos compostos (FRÖHLICH, FOLETTO e DOTTO, 2019; YANG *et al.*, 2020; MORENO-PÉREZ *et al.*, 2021).

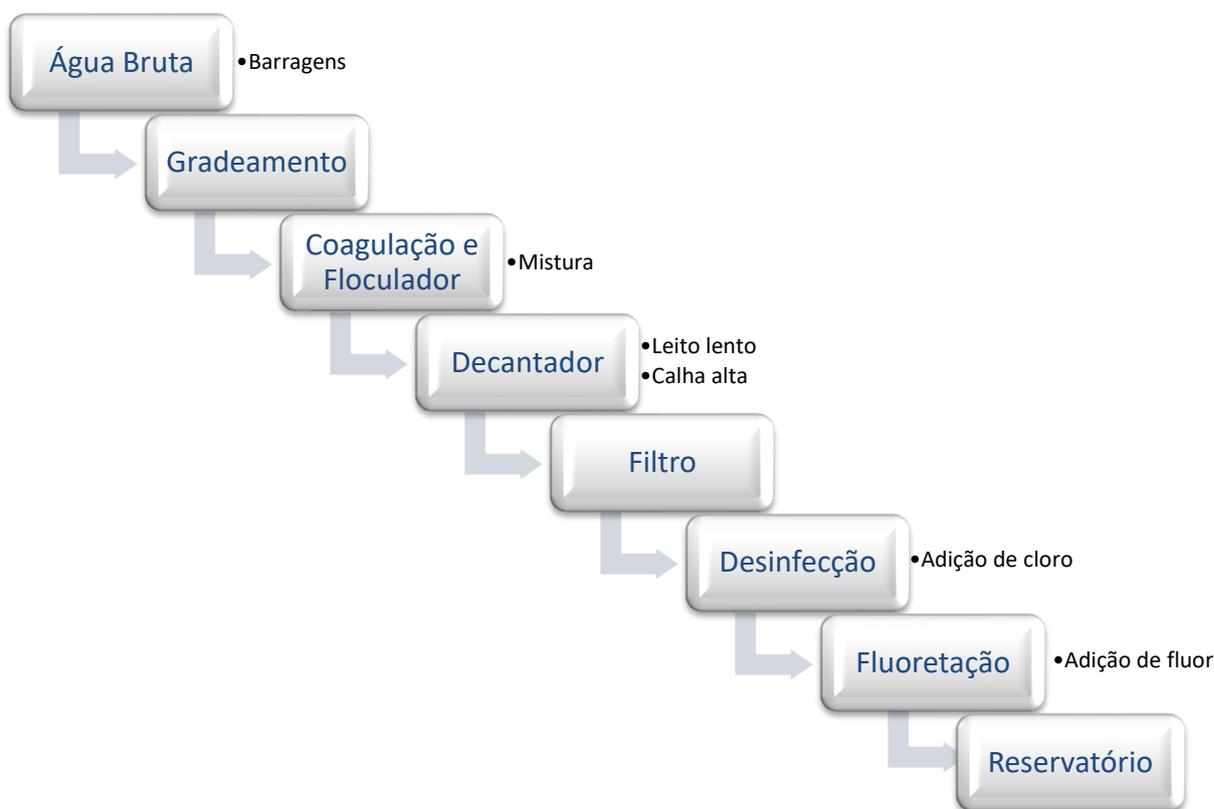
3.3 Métodos de Tratamento de Efluentes

Existem diversas tecnologias para o tratamento de águas residuais em que não é possível estabelecer um procedimento ideal (SCHNEIDER, 2017). Pretendendo aumentar a eficiência do tratamento, normalmente, as estações de tratamento adotam etapas de tratamento como preliminar, primário, secundário e terciário (FACCHINI, 2015).

Na etapa preliminar pretende-se remover os sólidos grosseiros que possivelmente podem prejudicar as bombas e válvulas ou até entupir tubulações. Nessa etapa normalmente é utilizado processos como gradeamento, desarenadores, tanques de remoção de óleo/gordura e peneiramento (BEAL *et al.*, 2006). Ao passar para o tratamento primário é feita a eliminação dos sólidos em suspensão e se necessário, o ajuste do pH. São empregados para o tratamento primário, geralmente, decantadores primários, flotores e tanques de correção e pH. No tratamento secundário é onde acontece a remoção da matéria orgânica dissolvida, em geral, as águas residuais são biodegradáveis, ou seja, são capazes de serem tratadas por tratamento biológico (SILVA; CARVALHO, 2020). Em alguns casos, quando necessário, é feita a correção físico-química nas etapas anteriores para ser possível aplicar o tratamento biológico (MICHELAN *et al.*, 2019).

Uma Estação de Tratamento de Água (ETA) geralmente possui em sua estrutura as etapas apresentadas na Figura 2.

Figura 2 - Etapas de uma estação de tratamento de água.



Fonte: Autor (2022).

Normalmente a água bruta ao chegar na estação de tratamento é submetida ao gradeamento para a remoção dos sólidos grosseiros e em seguida passa pelas etapas de coagulação, durante uma mistura rápida e pelo floculador, onde inicia a formação de flocos. Após percorrer o floculador a água vai para os decantadores, que funcionam como um leito lento e pela calha alta a água superficial do decantador vai para o filtro. O filtro pode ser do tipo seixo rolado e em geral, contém no fundo pedras grandes e em cima, pedras pequenas, areia e por último carvão ativado. Depois da passagem da água pelos filtros e decantadores, em uma tubulação acontece a desinfecção e fluoretação da água, ou seja, adição de cloro e flúor. A água é então armazenada em reservatórios e após isso é enviada para a rede de distribuição da cidade (FOUST, 1982; CASTRO-SILVA *ET AL.*, 2004; BOTERO *ET AL.*, 2009; VALÉRIO FILHO, 2021).

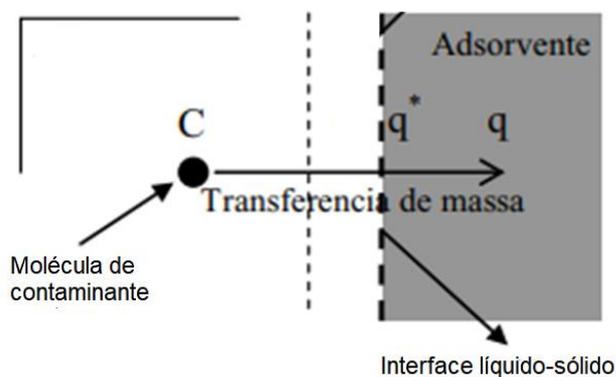
Os fármacos e seus metabólicos, em razão de suas características como persistência química, resistência microbiana e baixa biodegradabilidade, muitas vezes não são eliminados por completo através de tratamentos com processos convencionais baseados na degradação biológica dos contaminantes (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Em virtude da eficiência ser baixa por técnicas convencionais e associado à desvantagem da produção de lodo durante o processo, no qual ainda é possível ter fármacos ou seus derivados de degradação, é de suma importância incluir uma etapa adicional para eliminar de maneira eficaz esses resíduos (MICHELAN *et al.*, 2019). Nesse caso, os tratamentos terciários que envolve tecnologias avançadas como adsorção ou processos oxidativos, são alternativas viáveis tendo em vista a remoção dos poluentes tóxicos (HARO, 2017).

3.4 Adsorção

A adsorção é uma das técnicas existentes mais aplicada para complementar o tratamento convencional de água (GEANKOPLIS, 1998). Esse fenômeno de transporte é uma operação unitária que implica no contato entre um sólido e um fluido, ocasionando uma transferência de massa de uma fase fluida para a superfície do sólido, como mostra a Figura 3 (McCABE *et al.*, 1993). Um fluxo de gás ou líquido percola um leito de partículas sólidas que adsorvem os componentes do fluido. O soluto fica retido devido às interações microscópicas com as partículas constitutivas do sólido e, dessa forma, acontece a transferência seletiva de componente, denominada, transferência de massa (NASCIMENTO *et al.*, 2020). A espécie que se acumula na interface do material é denominada de adsorvato ou adsorbato, e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente (FOUST, 1982).

Figura 3 - Representação do processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de Sousa (2018).

A força motriz que faz com que ocorra a migração dos componentes de uma fase para a outra está na diferença de concentração entre o fluido e a superfície do adsorvente. O soluto adsorvido não se dissolve no sólido, permanecendo na superfície ou nos poros do adsorvente (NETO *et al.*, 2013). Geralmente os adsorventes utilizados são sólidos porosos, uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa. Quanto maior for a superfície por unidade de massa sólida, mais favorável a adsorção será (SILVA, N. C. R., 2017).

Quando a adsorção atinge o equilíbrio, o adsorvato possui uma pressão parcial igual à existente na fase fluida em contato. Desse modo com a modificação da temperatura ou da pressão de operação, o soluto pode ser removido do sólido, o que pode tornar a adsorção reversível em alguns casos (BOURIKAS *et al.*, 2005; LESSA *et al.*, 2017).

Conforme a natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em dois tipos, física ou química, dependendo de sua intensidade. No entanto, não é tão simples diferenciar as duas formas de adsorção, visto que em alguns casos são capazes de ocorrer simultaneamente os dois tipos (MOREIRA, 2010). O tipo de adsorção, física ou química, é estabelecido em função da interação que acontece entre o adsorvato e adsorvente, no qual é estabelecido pela posição dos grupos funcionais sobre a superfície do adsorvente (GEANKOPLIS, 1998).

Na adsorção física, também chamada de fisissorção, há interações de *van der Waals* entre o adsorvato e o adsorvente, as moléculas estão fracamente ligadas à superfície e a energia de adsorção é pequena. As moléculas permanecem

sobrepostas na superfície do adsorvente formando monocamadas ou multicamadas por não terem formado ligações químicas (ATKINS, 2004). Para que a adsorção física aconteça as forças de atração entre as moléculas do próprio fluido têm de ser menores que as forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido, assim as moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido atingindo o equilíbrio entre o restante da fase líquida e o material adsorvido (SCHNEIDER, 2017).

Já na adsorção química (quimissorção), ocorre compartilhamento de elétrons entre a superfície do adsorvente e a molécula adsorvida, o que caracteriza o envolvimento de uma quantidade alta de energia, da ordem de uma reação química, formando uma única camada sobre a superfície do adsorvente e sendo praticamente irreversível e dificilmente o adsorvente poderá ser reutilizado (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Existem diversas vantagens na utilização do processo de adsorção como tratamento de efluentes em comparação com outras operações unitárias. A adsorção em meio líquido, por exemplo, tem uma baixa necessidade energética e sua implementação e operação são relativamente simples (REIS, 2020). Há também uma variedade de materiais que podem ser usados como adsorvente, e que ainda, podem ser regenerados e reutilizados diversas vezes, o que torna a adsorção uma operação de baixo custo. Além disso, a adsorção é eficiente, uma vez que pode remover quase todo o adsorvato de uma solução (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Por outro lado, após a adsorção, uma operação unitária adicional, como filtração, sedimentação ou centrifugação, pode ser necessária para fornecer uma boa separação sólido-líquido. Outra desvantagem é o alto custo de produção do carvão ativado que é o meio adsorvente mais comumente utilizado (SILVA; CARVALHO, 2020). Por tanto, busca-se continuamente diversos matérias capazes de substituir o uso do carvão ativado convencional. Utiliza-se o termo biossorvente justamente para definir esse tipo de material diferenciado, ou seus derivados, no qual é um sorvente sólido de origem natural, que é muito utilizado em adsorção de espécies químicas no meio aquoso (DOTTO, LIMA e PINTO, 2012; CALISTO *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2019)

Os sistemas de adsorção podem ser operados em regime de batelada ou contínuo. Os sistemas em batelada são, em geral, usados em tanques de mistura (BRANDT, 2012). Esse processo é feito em regime fechado onde se tem um efluente de volume e concentrações conhecidas. Essa solução é então submetida a uma

determina agitação constante, em que, nesse mesmo instante é adicionado uma determinada quantidade já prevista de adsorvente. A partir das Equações 3.1 e 3.2 é possível calcular a eficiência (E) e a capacidade de adsorção (q) dessas espécies, respectivamente (COONEY, 1999),

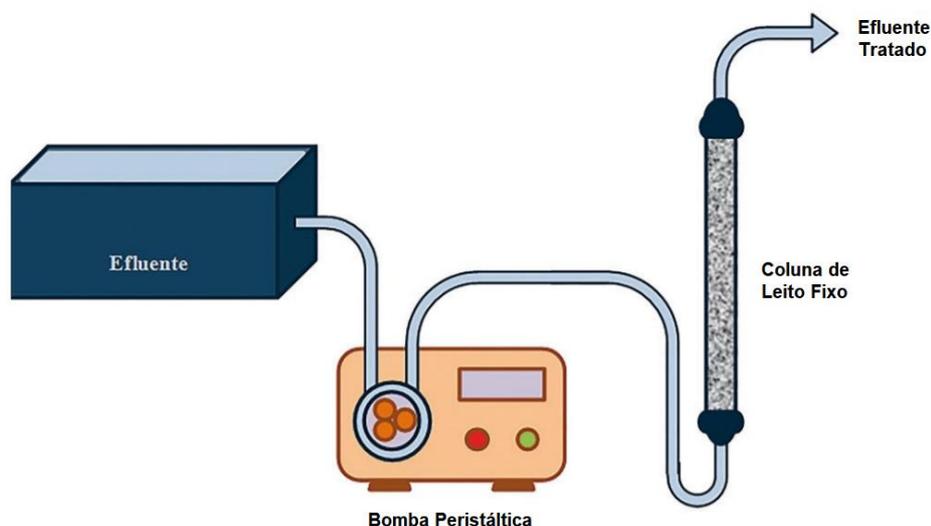
$$E = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (3.1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m_{ad}} \quad (3.2)$$

em que, C_0 é a concentração inicial do adsorvato [mg/L], o C_f a concentração do adsorvato no final do processo [mg/L] e m_{ad} a massa de adsorvente [g].

No sistema contínuo são aplicadas colunas de leito fixo que trabalham por meio de ciclos de regeneração (BRANDT, 2012). Um processo de adsorção contínua convencional possui um sistema constituído por uma coluna de leito fixo em que, as partículas do adsorvente, com determinadas características, entram em contato com o efluente que contém o adsorvato que precisa ser tratado, como mostra a Figura 4. Nesse procedimento, as concentrações de adsorvato variam em relação ao tempo e espaço. Portanto, o sistema de leito fixo é controlado, normalmente, determinando a concentração do adsorvato no efluente em razão do volume ou do tempo de processo em técnicas analíticas diversas (ÁLVAREZ-TORRELLAS, MUÑOZ, *et al.*, 2016; HARO, 2017).

Figura 4 - Esquema de um sistema de adsorção contínua.



Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2020).

Durante o começo do processo a concentração de adsorvato é pequena na saída da coluna, sendo capaz de ser nula, já que o adsorvente consegue reter os compostos que são inseridos na coluna. O processo de equilíbrio vai acontecendo camada por camada, a partir da entrada da coluna até a saída. Passado um dado tempo, a concentração de adsorvato vai aumentando, conforme o adsorvente retem os compostos até atingir o ponto de exaustão (C_x), ou seja, quando a coluna começa a ficar saturada, onde, a concentração de adsorvato na coluna chega à aproximadamente 95% da concentração inicial (GONG *et al.*, 2015; PIZZOLO, 2015; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

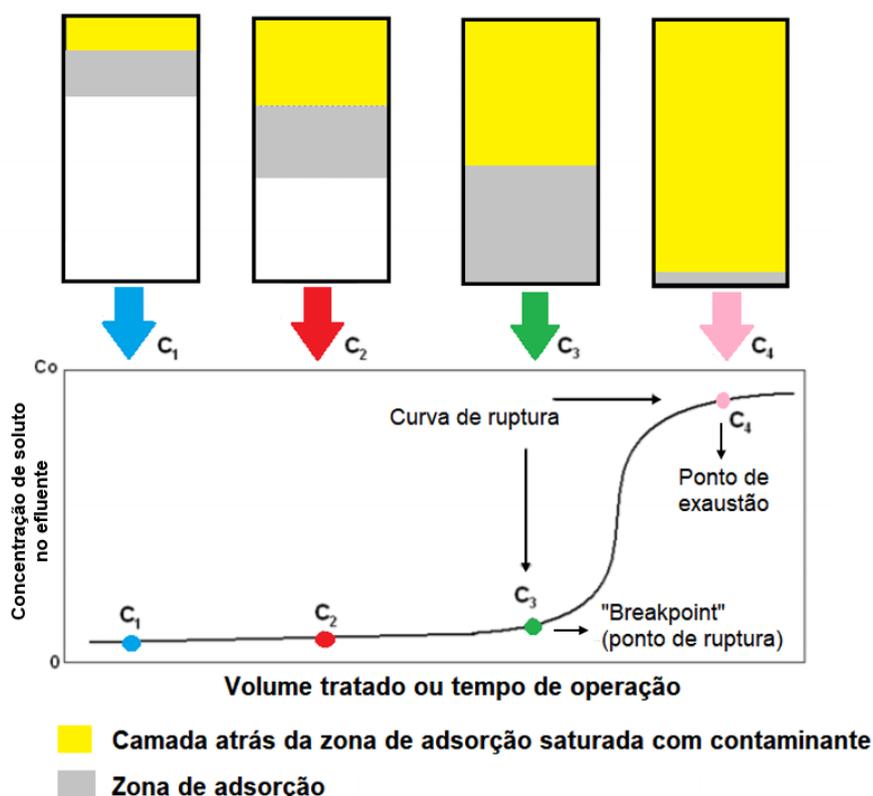
Com isso, para projetar e otimizar processos de adsorção contínua, é fundamental estudar os dados cinéticos de curvas de ruptura. A curva de ruptura, também chamada de “*breakthrough*”, é expressada na forma de gráfico, em razão da concentração final do efluente tratado pela concentração inicial (C/C_0) em relação ao tempo (t) ou volume (V) (TORRELLAS *et al.*, 2015; ÁLVAREZ-TORRELLAS, MUÑOZ, *et al.*, 2016; dE FRANCO *et al.*, 2018)

Em um caso ideal, admite-se que o adsorvato é totalmente removido nas primeiras etapas da operação, onde o processo de transferência de massa é extremamente rápido e não há dispersão. Então o comprimento da zona de transferência de massa seria reduzido há zero, fazendo com que o gráfico da ruptura apresente um formato linear e vertical. Após um tempo ou certo volume, o adsorvato

que não foi retido continua percolando o leito causando um rápido aumento na concentração de adsorvente até alcançar o ponto de ruptura (C_b), ou seja, o ponto onde a concentração do adsorvato chega até 5% da concentração inicial (PIZZOLO, 2015; TORRELLAS *et al.*, 2015; VALÉRIO FILHO, 2021).

É possível também encontrar o ponto de ruptura a partir da concentração máxima permitida pela legislação de certo poluente em um determinado efluente. No entanto, em um caso real, como mostra a Figura 5, o gráfico da ruptura demora um certo tempo para se formar, originando uma curva até o ponto de exaustão. Isso acontece em razão da resistência à transferência de massa gerada pelo filme líquido localizado na vizinhança das partículas do adsorvente, entre outros fatores, como a temperatura e a vazão do líquido (DE FRANCO *et al.*, 2018; SBARDELLA *et al.*, 2018; GUPTA e KHATRI, 2019)

Figura 5 - Curva de ruptura em um caso real.



Fonte: adaptado de Memlak (2019).

Em função da cinética de adsorção ocorrer de forma muito lenta, não existe um limite estabelecido entre as camadas livres de adsorvato e de adsorventes saturados determinando o equilíbrio da adsorção. Por outro lado, esse equilíbrio é alcançado em

uma zona meio larga do leito adsorvente, chamada de zona de adsorção ou zona de transferência de massa, período esse compreendido entre o ponto de ruptura e o ponto de exaustão. Após esse ponto, onde acontece a saturação da coluna, o efluente tratado é praticamente adsorvato livre, e a sua concentração final chega a ser próxima a concentração inicial (GONG *et al.*, 2015; SBARDELLA *et al.*, 2018; VALÉRIO FILHO, 2021).

Essa zona de adsorção dentro da coluna é a região em que a concentração do adsorvato varia entre 5% e 90% do valor da alimentação. Desse modo, quanto menor essa região, mais o sistema se aproxima de um caso ideal, o tempo de serviço do leito no decorrer da etapa de alimentação aumenta e a dessorção do adsorvato se torna mais completa (TORRELLAS *et al.*, 2015; ÁLVAREZ-TORRELLAS, MUÑOZ, *et al.*, 2016; DE FRANCO *et al.*, 2018)

Diversos fatores são capazes de influenciar no processo de adsorção e, entre eles, está a natureza do adsorvente, do adsorvato e as condições operacionais empregadas no processo. As características mais importantes do adsorvente é sua natureza físico-química, pois a capacidade e a taxa de adsorção depende da sua área superficial específica, massa específica, tamanho do poro, hidrofobicidade do sólido e os grupos funcionais presentes na superfície (COSTA *et al.*, 2015).

Quanto ao adsorvato, é importante analisar o tamanho da molécula já que o processo de adsorção é bastante influenciado uma vez que a velocidade adsortiva vai sempre depender do transporte intrapartícula, além da polaridade, solubilidade e sua acidez ou basicidade, uma vez que o adsorvato polar poderá apresentar uma maior afinidade pelo solvente ou pelo adsorvente (LOPES *et al.*, 2013). Durante o processo as condições operacionais mais importantes são a temperatura, pH, velocidade de agitação, natureza do solvente e a concentração do efluente (PACHECO, 2019).

A temperatura em processos de adsorção afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção, ou seja, ao aumentar a temperatura, conseqüentemente, pode aumentar a energia cinética e a mobilidade das espécies do adsorvato e também causar um aumento nos coeficientes de transferência de massa, afetando assim sua solubilidade e o potencial químico ocasionando uma mudança na capacidade de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

O pH interfere na adsorção conforme é definido o grau de distribuição das espécies químicas. Visto que as cargas da superfície do adsorvente dependem da

sua composição e das características da superfície, sua intensidade varia de acordo com o tipo de adsorvente (BOURIKAS *et al.*, 2003). A tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativa depende do valor necessário para que a carga líquida seja nula, ou seja, esse índice é chamado de ponto de carga zero pH (pzc). Para valores de pH maiores que o pH (pzc), a carga superficial é negativa e é favorecida a adsorção de cátions, ao contrário de quando os valores de pH são menores, onde a carga superficial é positiva e a adsorção favorecida é a de ânions (FIOL; VILLAESCUSA, 2009).

De acordo com a teoria como a carga superficial depende do pH da solução, os agrupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente são capazes de dissociar ou associar prótons da solução conforme o pH da solução ou as propriedades do adsorvente. Logo, a superfície dos sítios ativos fica carregada positivamente ao associar-se com os prótons oriundos da solução, em condições ácidas, ou negativas em condições alcalinas, quanto tem-se perda de prótons para a solução. Por tanto, os materiais com carga superficial positiva terão maior afinidade por espécies negativas e vice-versa para os materiais com carga superficial negativa (BOURIKAS *et al.*, 2005).

Desse modo, a construção de um modelo matemático para representar a dinâmica de adsorção exige um balanço de massa do sistema onde deve estar presente equações que representem satisfatoriamente os dados dos efeitos cinéticos e de equilíbrio termodinâmicos (PEREIRA *et al.*, 2009).

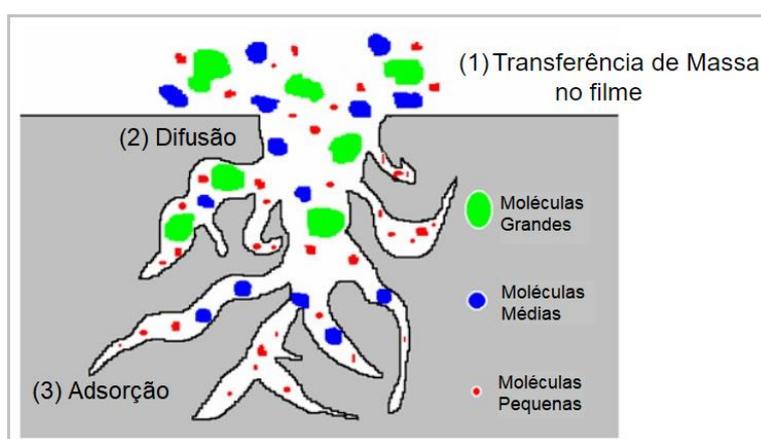
Quando se refere aos efeitos cinéticos, é possível saber a velocidade com que o processo ocorre, fatores que o afetam e o tempo de permanência necessário para a sua conclusão. Além de ser possível definir as etapas de controle da taxa de transferência de massa (MOREIRA, 2010). Para o equilíbrio termodinâmico são utilizadas isotermas onde consegue-se obter informações sobre o equilíbrio do processo. Esses dados são estabelecidos por meio de curvas chamadas isotermas de adsorção que são obtidas quando a capacidade de adsorção varia com a concentração do adsorvente ou adsorvato e com isso é possível determinar a quantidade de espécies adsorvidas num dado conjunto de condições (geralmente concentração e temperatura), ou ainda como ocorre a adsorção seletiva quando dois ou mais componentes adsorváveis coexistem (MOHAMMED, 2011).

3.4.1 Cinética de Adsorção

É necessário entender o comportamento do equilíbrio e da transferência de massa no processo para poder descrever a adsorção em um sólido poroso (MICHELAN *et al.*, 2019). Um desses comportamentos é descrito pela velocidade de remoção do adsorvato da solução, chamado de cinética, onde ela é responsável por reger o tempo de residência da acumulação na interface sólido-líquido e assim é possível controlar a eficiência do processo. Com isso, a cinética tornou-se muito importante para a elaboração de sistemas adequados de tratamento pois através dela obtém-se as variáveis que influenciam na adsorção e presume-se a velocidade com que o poluente é removido (VARGAS *et al.*, 2011).

A cinética depende das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e do sistema experimental. Ela pode ser dividida em três etapas, como mostra a Figura 6 (NASCIMENTO *et al.*, 2020). A primeira onde acontece a transferência de massa das moléculas do fluido para a superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido envoltória na partícula. A segunda em que ocorre a difusão das moléculas do fluido para o interior dos poros. Já a terceira e última é a adsorção nos sítios disponíveis na superfície interna do poro (COELHO *et al.*, 2014).

Figura 6 - Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: Adaptado de <https://slideplayer.com.br/slide/2747805/>.

Devido ao aumento da concentração do fluido acelerar a difusão de adsorvato para a superfície do sólido, a primeira etapa pode ser influenciada pela concentração

do fluido e pela agitação. A segunda etapa, normalmente é considerada determinante, especialmente nos adsorventes microporosos em razão da resistência interna à difusão. Conforme a Lei de Fick, também conhecida como modelo de difusão homogênea na partícula, considerando-se uma partícula adsorvente homogênea esférica sujeita a uma mudança de concentração de uma espécie adsorvível na superfície, o adsorvato difundirá no interior da partícula. A última etapa é a fase de equilíbrio final, onde o adsorvente fica saturado e não consegue mais adsorver (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Foram elaborados inúmeros modelos cinéticos para se conseguir os mecanismos controladores do processo de adsorção, tais como controle de difusão, reações químicas e transferência de massa (PEREIRA *et al.*, 2009). Para biossorção de poluentes em águas residuais os modelos mais aplicados são os cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (ALMEIDA *et al.*, 2012).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem representado pela Equação 3.3, foi desenvolvido por Lagergren (1898). Essa equação descreve a adsorção de sistemas sólido/líquido baseada na capacidade do sólido e foi a primeira a ser formulada considerando que a velocidade de remoção do adsorvato em função do tempo é diretamente proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material e à diferença na concentração de saturação do adsorvente. Contudo, esse modelo é mais aplicado no máximo até 30 min de tempo de contato do processo pois as vezes ele não se ajusta em toda a faixa de tempo (AKSU, 2001).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.3)$$

Na Equação 3.3 k_1 é a constante da velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e q_e e q_t são as quantidades adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente. Ao aplicar as condições de contorno: $q_t = 0, t = 0$; quando $q_t = q_t, t = t$ pode-se obter, após a integração, a Equação 3.4.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.4)$$

Desenvolvido por Ho e McKay (1998), o modelo de pseudo-segunda ordem representado pela Equação 3.5 e 3.6, demonstra o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato. Ele supõe que a velocidade da reação é dependente do quanto de soluto foi adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio, sem levar em conta a concentração do adsorvato (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.5)$$

onde, k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$). Integrando e linearizando a Equação 3.5 obtém-se a Equação 3.6, onde os valores de k_2 e q_e são obtidos pela inclinação da curva exposto no gráfico (t/q_e) em função do t . Se o modelo for aplicável o gráfico irá apresentar uma relação linear próxima a 1.

$$q_t = \left(\frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \right) \quad (3.6)$$

3.4.2 Isotermas de Adsorção

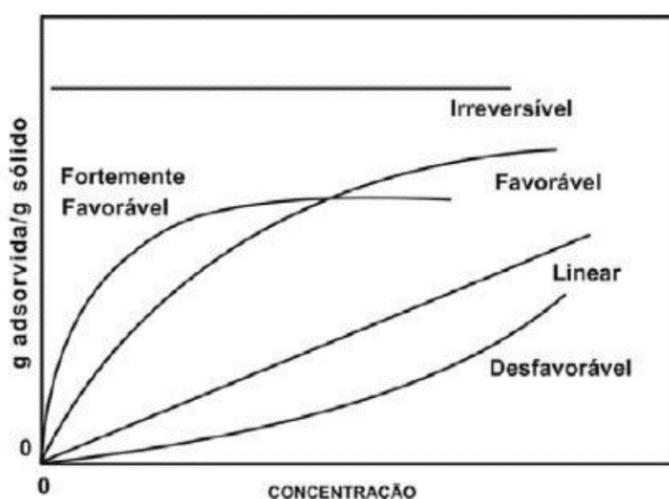
Para se obter as informações fundamentalmente importantes a respeito do processo de separação por adsorção é necessário estudar o equilíbrio termodinâmico. No momento em que certa quantidade de um sólido, chamado de adsorvente, entra em contato com um soluto adsorvível contido em um determinado volume de líquido, chamado de adsorvato, a adsorção progride até que o equilíbrio seja atingido (McCABE *et al.*, 1993). Isto é, as moléculas ou íons do adsorvato tendem a deslocar-se do fluido em direção à superfície do sólido adsorvente até chegar ao equilíbrio, fazendo com que fique constante a concentração de soluto no meio aquoso. Nesta etapa, entende-se que o processo alcançou o equilíbrio e é possível obter a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente (GEANKOPLIS, 1998).

Para expressar as informações de equilíbrio é comum utilizar representação gráfica através de isotermas, ou seja, a uma temperatura constante, com a quantidade de adsorvato no adsorvente em função da sua concentração, para líquidos, ou pressão, para gases. Na literatura é possível encontrar diversas formas de isotermas,

visto que elas relacionam experimentalmente as concentrações na fase fluida e nas partículas adsorventes (FOUST, 1982).

Giles e colaboradores (1960) classificaram os diversos tipos de isotermas de adsorção de compostos orgânicos e acordo com a natureza de inclinação da primeira parte das curvas e, desse modo subdividiram-nas em quatro grupos principais, classificadas em lineares, desfavoráveis, favoráveis, ou ainda, extremamente favoráveis, como apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de McCabe; Smith; Harriott (1993).

A isoterma linear que parte da origem indica que a concentração do fluido é proporcional a quantidade adsorvida. As isotermas convexas são favoráveis em razão da sua grande capacidade de remoção em baixas concentrações de soluto no fluido. Já as isotermas côncavas não são favoráveis, pois pouca quantidade é adsorvida em baixas concentrações de soluto, ou seja, apresentam uma pequena capacidade de remoção (McCABE *et al.*, 1993).

Existem inúmeras equações para estudar os dados experimentais de equilíbrio de adsorção (MOREIRA, 2010). Os modelos mais aplicados são os de Langmuir, Freundlich e Sips (SCHNEIDER, 2017).

A equação de Langmuir é fundamentada em um modelo teórico que prevê uma interpretação fácil do processo de adsorção e oferece uma expressão matemática um tanto simples, compreendendo o equilíbrio da adsorção de acordo com o princípio cinético, dado que, no equilíbrio, a velocidade da adsorção seria igual à dessorção

(LANGMUIR, 1918). Atribui-se que a adsorção acontece em determinados sítios e cada um é capaz de acomodar somente um íon ou molécula, onde não há interação entre essas espécies químicas, acarretando na formação de monocamadas (DO, 1998). A isoterma de Langmuir pode ser expressa pela Equação 3.7.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3.7)$$

em que, $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1}) e K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}).

Um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução foi o modelo proposto por Freundlich. Este modelo é empírico e pode ser empregado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. Para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas, o modelo considera o sólido heterogêneo e aplica uma distribuição exponencial (PEREIRA *et al.*, 2009). Esse modelo pode ser representado pela Equação 3.9.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.9)$$

em que, n (adimensional) está relacionada com a intensidade de adsorção, indicando se o processo é ou não favorável e K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich [$\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$]

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10, ou seja, quanto maior o valor de n (menor o valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvente e o adsorvato. Por outro lado, quando esse valor for 1 significa uma adsorção linear, onde as energias são idênticas em todos os sítios ativos de adsorção. Já para valores maiores que 1 indica que o adsorvente tem uma grande afinidade pelo solvente, isso diz que há forte atração intermolecular entre os dois (SITE, 2001).

Ao utilizar faixas de concentrações extremamente elevadas faz com que a equação de Freundlich seja incapaz de prever dados de equilíbrio de adsorção devido ela tender para a saturação da monocamada e apresentar uma assíntota. Já em

concentrações levemente moderadas ela pode coincidir com o modelo de Langmuir (COONEY, 1999).

Já o modelo empírico de Sips, apresentado pela Equação 3.10, é uma junção das isotermas de Langmuir e Freundlich, também chamado de isoterma Langmuir-Freundlich. Em concentrações baixas de soluto a isoterma tem um comportamento parecido com uma isoterma de Freundlich, ao passo que prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas, em altas concentrações, uma característica da isoterma de Langmuir (DO, 1998).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_s \cdot C_e^{1/n_s}}{1 + K_s \cdot C_e^{1/n_s}} \quad 3.10$$

em que, K_s é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips (mg L^{-1})^{-1/n} e n_s é o expoente de Sips.

3.4.3 Materiais Adsorventes

Os adsorventes são materiais sólidos, naturais ou sintéticos, capazes de acessar a superfície interna dos poros, sendo assim possível acontecer uma combinação seletiva entre o material adsorvente e os componentes do fluido. Esses materiais devem possuir uma porosidade elevada para que alcancem uma alta capacidade adsorptiva, na qual depende tanto da distribuição dos poros quanto da natureza da superfície sólida (HAIMOUR, 2006; BOONAMNUAYVITAYA, 2004). Quanto mais alta sua área superficial maior o número de sítios ativos disponíveis para que aconteça a adsorção. Por tanto, quanto menor for a partícula, menor sua resistência no interior dos poros facilitando assim, a difusão na superfície interna (DEMBOGURSKI, 2019).

Para obter um processo de adsorção de boa qualidade e eficaz, a procura detalhada e cuidadosa por um bom adsorvente é normalmente o primeiro passo (ALMEIDA *et al.*, 2012). A origem do material sólido precisa ser levada em conta para que seja possível ter um desempenho satisfatório, já que existe uma seletividade nos adsorventes em relação a sua capacidade de adsorverem determinados solutos específicos (FOUST, 1982).

Um bom material adsorvente deve dispor de certas características específicas para tornar-se viável, como elevada resistência mecânica para evitar erosão ou quebra do sólido adsorvente, alta seletividade e área interfacial (soma da área externa com a área dos poros), além de não ser tóxico e ter facilidade de regeneração, tempo de vida útil e baixo custo (GEANKOPLIS, 1998).

O adsorvente mais utilizado no tratamento de efluentes ou em processos de separação, de um modo geral, é o carvão ativado. Porém, esse material possui um custo muito elevado e uma difícil regeneração. Diante disso, há uma grande procura por materiais alternativos abundantes e de baixo custo que possam substituí-lo (OLIVEIRA, A. P. *et al.*, 2019). Segundo Heumann (1997), normalmente todo material sólido apresenta uma certa capacidade de adsorção, no entanto não são todos que possuem propriedades adequadas para serem empregados como adsorvente.

Nesse sentido, substâncias de origem natural, resíduos industriais ou agrícolas e inclusive materiais sintetizados estão sendo estudados como possíveis adsorventes não convencionais, como mostra o Quadro 2, e estão disponíveis de diversas formas. Esses resíduos também são frequentemente usados como precursores para a produção de carvão ativado (PACHECO, 2019).

Quadro 2 - Diferentes adsorventes produzidos.

Autores	Adsorvente	Objetivo
(VALÉRIO FILHO <i>et al.</i> , 2021a)	Carvão ativado a partir do lodo de uma estação de tratamento de água	Remoção do nimesulida
(STREIT <i>et al.</i> , 2021)	Carvão ativado a partir do lodo de uma estação de tratamento de efluentes da indústria de bebidas	Remoção do ibuprofeno, cetoprofeno e paracetamol
(RAUPP <i>et al.</i> , 2021)	Carvão ativado a partir do bagaço de oliva	Remoção do nimesulida
(MORENO-PÉREZ <i>et al.</i> , 2021)	Carvão ativado a partir de ossos bovinos	Remoção do cetaminofeno, ibuprofeno e cetoprofeno
(HOC THANG <i>et al.</i> , 2021)	Carvão ativado a partir de cascas de castanha de caju	Remoção do corante azul de metileno
(SOUZA <i>et al.</i> , 2021)	Carvão ativado a partir do resíduo da casca da acácia negra	Branqueamento do óleo de arroz
(USHA RANI <i>et al.</i> , 2020)	Carvão ativado a partir da casca de milho doce	Utilização em supercapacitores de alta tensão
(NAZEM; ZARE; SHIRAZIAN, 2020)	Nanocarbono ativado a partir de cascas de noz, amêndoa e pistache	Teste de método de ativação física por vapor d'água
(PATAWAT <i>et al.</i> , 2020)	Carvão ativado a partir de frutos de <i>Dipterocarpus alatus</i>	Remoção do azul de metileno
(RAMIREZ <i>et al.</i> , 2020)	Carvão ativado a partir da casca de café	Armazenamento de energia
(JARIA <i>et al.</i> , 2019)	Carvão ativado a partir do lodo primário da fábrica de papel	Remoção do sulfametoxazol, carbamazepina e paroxetina
(GUPTA; KHATRI, 2019)	Carvão ativado a partir da casca de coco	Remoção de corantes azul de metileno, verde malaquita e laranja de metila
(TOMUL <i>et al.</i> , 2019)	Carvão ativado a partir da casca de laranja	Remoção de diclofenaco
(LIMA, D. R. <i>et al.</i> , 2019)	Carvão ativado a partir de cápsulas de caju do Pará	Remoção de amoxicilina
(CHAKRABORTY <i>et al.</i> , 2018)	Carvão ativado a partir da casca de <i>Aegle marmelos</i>	Remoção do ibuprofeno

Fonte: Autor (2022).

Os precursores para produção de carvão ativado mais utilizado são materiais lignocelulósicos, pois a maioria possui baixos teores de materiais inorgânicos e cinzas, e altos teores de voláteis para o controle da porosidade do carvão. Esses materiais do tipo celulose, como madeira, serragem, cascas e caroços são empregados geralmente em metodologias de ativação química, onde a porosidade é gerada através de reações de desidratação na estrutura carbonácea. Na ativação química o material de carbono desenvolve grupos funcionais oxigenados, mais reativos, que tem um papel importante na capacidade de adsorção de água e outros compostos polares. Já o desenvolvimento da área de superfície demonstra depender muito da temperatura do tratamento térmico subsequente. Portanto, esses grupos de superfície podem ser modificados por tratamentos químicos e/ou térmicos para melhorar as propriedades de adsorção (AHMED; THEYDAN, 2014; TAHA *et al.*, 2011; TORRELLAS *et al.*, 2015).

3.5 Acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild)

A *Acaciamearnsii* De Wild, mais conhecida no Brasil como acácia-negra, é uma leguminosa arbórea que teve sua origem na Austrália, e começou a se expandir, sendo cultivada em diversos países, desde do início do século atual (SCHNEIDER; TONINI, 2003; AGEFLOR, 2016; SEAPDR, 2019). Por volta de 1350 espécies estão incluídas no gênero *Acácia*, onde são classificadas em três subgêneros, subgênero *Acácia*, com caproximadamente de 160 espécies; subgênero *Aculeiferum*, em torno de 203 espécies e o subgênero *Phyllodineae*, que compreende cerca de 960 espécies, onde está localizada a espécie *Acacia mearnsii* De Wildeman (MASLIN, 2002).

A acácia-negra é historicamente conhecida devido a qualidade de sua casca, pois a partir dela é possível obter os extratos vegetais, que contêm fenóis e tanantes, que originam os taninos, muito utilizados no curtimento de peles (SHREVE; BRINCK JÚNIOR 1980). A casca também é empregada na produção de flocculantes, aplicados no tratamento de águas residuais, que por ter origem vegetal, não possuem fatores desfavoráveis e contraindicações como os de origem química (AGEFLOR, 2016). Os adesivos e resinas à base fenólica, além de dispersantes também são destinados, especialmente à indústrias que usam madeira, tal como à produção de agentes anticorrosivos (HOONG *et al.* 2009). A acácia-negra é a principal fonte de casca para

a indústria de taninos vegetais no mundo, devido a sua alta qualidade referente a coloração e composição, principalmente em termos de rendimentos de tanino por árvore (HIGA *et al.* 2009).

No Brasil, o primeiro plantio comercial foi feito em 1930 e em 2018 a área cultivada no Rio Grande do Sul era em média de 70 mil hectares, em um ciclo de cultivo com florestas de diferentes idades, em torno de 1 a 7 anos, idade ideal para o corte. Antigamente era feito o corte e o descascamento da madeira, como mostra a Figura 8, e sua casca era o produto mais importante da acacicultura e a madeira naquela época era empregada especialmente para produção de energia (HIGA *et al.*, 2009). Uma árvore de acácia negra cultivada no Brasil, pesa aproximadamente, com idade entre 6 a 8 anos, 60kg, onde 6,6Kg são equivalentes à casca e o restante à madeira. Estima-se uma produtividade de casca de 2,2 t/ano, em uma área cultivada em torno de 20 mil ha/ano, em um ciclo cultural de sete anos, gerando uma quantidade de casca, em média, de 44 mil toneladas (NASCIMENTO, 2020).

Figura 8 - Corte e descascamento da madeira da acácia-negra.



Fonte: Higa *et al.* (2009).

Atualmente, o Brasil é o maior produtor de acácia-negra no mundo, seguido pela África do Sul. Essa espécie florestal, no Brasil, é a quarta espécie mais cultivada

dentre as florestais para fins comerciais, ficando atrás somente dos plantios comerciais dos gêneros *Eucalyptus*, *pinus* e seringueira (AGEFLOR, 2017). A produção de casca de acácia comercial, principalmente para extração de tanino, é totalmente centralizada no estado do Rio Grande do Sul, constituindo toda a produção do país (IBGE, 2019).

O início do século XX é praticamente caracterizado pelas primeiras produções comerciais no Estado, o eucalipto no pampa gaúcho, o pinus na região da serra e a acácia-negra no Vale do rio dos Sinos (TRENTIN *et al.*, 2014). A partir de então, os plantios vêm crescendo e atualmente são encontrados em quase todos os municípios gaúchos (AGEFLOR, 2017). São apresentados na Tabela 2, 20 municípios do estado do Rio Grande do Sul com o maior cultivo de Acácia, destacando-se os municípios de Encruzilhada do Sul, Piratini e Canguçu, que possuem a maior área de produção, com Bagé ficando em 6º lugar responsável por 4,8% do plantio.

Tabela 2 - Municípios com a maior área plantada de acácia-negra no RS.

Município	Área Plantada (ha)	Município	Área Plantada (ha)
Encruzilhada do sul	15589	São Jeronimo	2206
Piratini	13550	Pinheiro Machado	1674
Canguçu	9111	Dom Feliciano	1596
Triunfo	6114	Cristal	1251
Montenegro	5344	Herval	1093
Bagé	4306	Butiá	1076
Candiota	3745	Camaquã	1037
Jaguarão	2484	Linha Nova	1034
Amaral Ferrador	2479	Dom Pedrito	829
Arroio Grande	2464	Arroio dos Ratos	797

Fonte: Ageflor (2017).

A acácia-negra têm uma parcela considerável nos reflorestamentos do Estado. Além do seu uso para restauração de ambientes degradados, também é utilizada na fixação de nitrogênio e produção de energia, servindo inclusive como matéria-prima para tanino, celulose e carvão (DUNLOP; GOODRICKE; CLARKE, 2000). Além do mais, por seu plantio ser de 60% estabelecido em propriedades pequenas, possui um elevado valor social em vista do grande beneficiamento que traz para muitas famílias da região (MORA, 2002). Hoje em dia, 40 mil famílias aproximadamente, possuem

como renda principal os recursos adquiridos do plantio, colheita, transporte, produção e venda dos produtos provenientes da acácia-negra (SEAPDR, 2019).

Indústrias gaúchas produtoras dessa espécie no Rio Grande do Sul como a SETA - Sociedade Extrativa Tanino de Acácia Ltda. localizada no município de Estância Velha, e a TANAC S.A, localizada no município de Monte Negro, ajudam a alavancar o mercado brasileiro, sendo responsáveis por seu abastecimento no país e correspondendo a aproximadamente 43% das exportações no mercado internacional (MORA, 2002). Derivado dessas atividades industriais, além de todo o processo de colheita e transporte, é gerado uma grande quantidade de resíduos da casca da acácia na qual, normalmente é levado a aterros ou remetidos à compostagens. Apenas em 2019, foram produzidas cerca de 188 mil toneladas de casca de acácia negra, um aumento de 30% em relação ao ano anterior (IBGE, 2019).

Levando em consideração a prioridade em métodos ecologicamente corretos e rotas não convencionais empregando materiais naturais, o resíduo da casca da acácia negra por ter uma grande produção e disponibilidade em baixo custo sem uma destinação certa torna-o um material com grande potencial para ser estudado e reutilizado de forma a contribuir com o meio ambiente e agregando valor ao resíduo (DHANASEKARAN; SATYA SAI; GNANASEKAR, 2017).

4 RESULTADOS

4.1 Artigo 1

Artigo publicado na Revista da Jornada da Pós-Graduação e Pesquisa – Congrega URCAMP.



PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO RESÍDUO DA CASCA DA ACÁCIA NEGRA PARA ADSORÇÃO DE NIMESULIDA

Natallia Britto Azevedo Souza¹, Daniela da Silva Leon Bitencourt², Gabriela Silveira da Rosa³, André Ricardo Felkl de Almeida³

1.- Mestranda, Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA, naatybs94@gmail.com

2.- Graduanda, Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA, danielabitencourt.aluno@unipampa.edu.br

3.- Dr., Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA, gabrielarosa@unipampa.edu.br; andrealmeira@unipampa.edu.br

PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM BLACK ACACIA BARK RESIDUE FOR NIMESULIDE ADSORPTION

Resumo: Os contaminantes emergentes são poluentes encontrados em pequenas quantidades, mas que podem bioacumular e causar grandes estragos no meio ambiente e nos seres vivos, pois seus efeitos a longo prazo ainda são desconhecidos. Dentre esses contaminantes encontram-se os fármacos, que não são removidos em tratamentos convencionais. Entre os processos geralmente utilizados nos tratamentos destaca-se a adsorção, uma técnica de baixo custo e fácil operação. A partir disso o presente estudo buscou produzir carvão ativado a partir do resíduo da casca da acácia negra para ser utilizado como adsorvente na remoção do anti-inflamatório nimesulida. O adsorvente foi caracterizado quanto sua massa específica, porosidade, diâmetro de partícula e área superficial específica, além das análises imediatas de teor de cinzas, materiais voláteis, umidade e carbono fixo. A caracterização do carvão ativado produzido apresentou resultados próximo ao carvão comercial, mas com a porosidade e área superficial específica, 62,12 % e 74,13 % menor, respectivamente. Os ensaios de cinética e isoterma mostraram que o carvão produzido apresenta grande potencial de adsorção chegando a uma capacidade máxima de adsorção 36,08% maior que o carvão ativado comercial e se ajustando melhor ao modelo de cinética

de pseudo segunda ordem e ao modelo de isoterma de Langmuir, além de alcançar o equilíbrio 115 minutos antes do carvão comercial.

Palavras-chave: Resíduo agrícola; Adsorção; Contaminantes emergentes.

Abstract: Emerging contaminants are pollutants found in small amounts, but which can bioaccumulate and cause great damage to the environment and living beings, as their long-term effects are still unknown. Among these contaminants are drugs, which are not removed in conventional treatments. Among the processes generally used in treatments, adsorption stands out, a low-cost and easy-to-operate technique. From this, the present study sought to produce activated charcoal from black wattle bark residue to be used as an adsorbent in the removal of the anti-inflammatory nimesulide. The adsorbent was characterized by its specific mass, porosity, particle diameter and specific surface area, in addition to immediate analysis of ash content, volatile materials, moisture and fixed carbon. The characterization of the activated carbon produced showed results close to commercial carbon, but with lower porosity, specific surface area, moisture and fixed carbon content. The kinetic and isotherm tests showed that the carbon produced has a great adsorption potential, reaching a maximum adsorption capacity 36.08% greater than commercial activated carbon and better fitting the pseudo second order kinetics model and the isotherm model de Langmuir, in addition to reaching equilibrium 115 minutes before commercial coal.

Keyword: Agricultural waste; Adsorption; Emerging contaminants.

INTRODUÇÃO

A contaminação das águas acontece normalmente em função do rápido desenvolvimento e industrialização das cidades sem um planejamento adequado para o armazenamento e tratamento dos resíduos (SHAYESTEH; NODEHI; RAHBAR-KELISHAMI, 2020). Atualmente, o avanço da tecnologia e o desenvolvimento de métodos novos e mais sensíveis de análise alertou sobre a presença de resíduos de medicamentos, produtos de higiene, aditivos alimentares, agrotóxicos, micro plásticos, entre outros contaminantes nas águas (DELGADO et al., 2019; STREIT et al., 2021).

Em razão dos avanços da medicina humana e animal, além do crescimento e envelhecimento populacional, a produção e o consumo de produtos farmacêuticos está crescendo constantemente por todo o mundo (NAS et al., 2021; VIEIRA et al., 2021b). Esses compostos são planejados e desenvolvidos para terem efeitos biológicos em concentrações muito pequenas e com duração a longo prazo. Essas moléculas, em conjunto com seus produtos resultantes da degradação e metabólitos, possuem uma significativa resistência ambiental e podem bioacumular formando novos compostos (FRÖHLICH; FOLETTO; DOTTO, 2019; YANG et al., 2020).

As estações de tratamento de águas residuais, em geral, não são capazes de remover esses contaminantes devido as suas pequenas concentrações e por serem planejadas para eliminar exclusivamente poluentes orgânicos solúveis, sólidos suspensos, matéria floculada e certos nutrientes para satisfazer aos padrões de qualidade exigidos pelas legislações (NAS et al., 2021; TIWARI et al., 2017). Existem diversos estudos de diferentes tipos de tratamentos para a remoção desses contaminantes das águas residuais antes de serem lançados no meio ambiente, visando sempre técnicas que apresentam um baixo custo econômico (GHEMIT et al., 2019).

Entre essas técnicas encontra-se a adsorção que segundo Geankópolis (1998) é um processo físico-químico de separação onde acontece o contato entre um sólido e um fluido, líquido ou gás, ocasionando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. A capacidade de adsorção e eficiência do processo está extremamente ligada à qualidade do material adsorvente empregado, que estão sempre sendo investigados e produzidos com base em novas matérias primas (FRÖHLICH; FOLETTO; DOTTO, 2019; GUPTA; KHATRI, 2019).

Em vista disso, o presente trabalho buscou aproveitar o resíduo da casca da acácia-negra proveniente da extração de taninos como matéria prima para a produção de carvão ativado como uma alternativa de meio adsorvente para a remoção do nimesulida.

METODOLOGIA

A matéria-prima utilizada como adsorvente é o resíduo da casca da acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild) proveniente da extração do tanino da indústria SETA - Sociedade Extrativa Tanino de Acácia Ltda., localizada no município de Estância Velha. Para fins comparativos foi utilizado também como material adsorvente o carvão ativado comercial obtido no mercado local. O efluente foi sintetizado em laboratório a partir do medicamento anti-inflamatório nimesulida com pureza superior a 98 %. Para uma melhor solubilização, foi adicionado etanol à solução com uma razão 20% v/v.

O resíduo foi moído em moinho de facas (Marconi, modelo Croton) para sua uniformização e obtenção de granulometria menor que 1 mm, lavado para remoção de qualquer tipo de coloração e seco na estufa durante 24h à 105°C. O material foi

impregnado com ácido fosfórico 40% m/m com razão de H₃PO₄/precursor 1:1 em massa e para a obtenção do carvão ativado o material impregnado foi carbonizado em reator tubular em atmosfera inerte de N₂, neutralizado com água destilada e seco em estufa nas condições de 105°C por 24h (ITANKAR; PATIL, 2021).

A caracterização física e físico-química foi feita quanto a massa específica real através da picnometria gasosa e a massa específica aparente por ensaio de proveta. O diâmetro médio de partícula foi obtido tanto por ensaios de peneiramento (Bertel, modelo 4830) quanto por análises em granulômetro CILAS. A porosidade do leito de partículas foi estimada pela relação entre as massas específica real e aparente (ITANKAR; PATIL, 2021). As análises imediatas foram realizadas de acordo com as normas ASTM-D1762 para a umidade, ASTM-E1755 para as cinzas e ASTM-E872 para análise dos voláteis e carbono fixo. A obtenção da área superficial foi feita através da análise de BET (VALÉRIO FILHO, ALAORKULMAN *et al.*, 2021).

A adsorção foi realizada em batelada para os dois adsorventes, onde uma solução de 50 mL de nimesulida foi colocado em contato com 0,5 g/L de adsorvente produzido e com 0,5 g/L de carvão ativado comercial. A solução foi mantida em pH neutro, ajustando com NaOH. Para agitar as misturas utilizou-se um shaker (NOVA ÉTICA, 109-1, Brasil) e para separar o carvão ativado da solução uma centrífuga (QUÍMIS, Q222TM216, Brasil). As concentrações de nimesulida foram medidas através do espectrofotômetro UV-VIS (Kazuaki, II-226, China) em um comprimento de onda de 392 nm. As Equações 1 e 2 foram utilizadas para determinar a capacidade de adsorção (q_e , mg g⁻¹) e a eficiência de remoção (E ,%), respectivamente.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)V}{m_{ad}} \quad (1)$$

$$E = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

onde, C_0 é a concentração inicial do adsorvato (mg L⁻¹); o C_f a concentração do adsorvato no final do processo (mg L⁻¹); m_{ad} a massa de adsorvente (g); e V volume da solução (L).

A cinética de adsorção foi feita com uma concentração de 35 ppm de nimesulida e variando o tempo de 0 a 240 min. Para ajustar os dados foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (HO E MCKAY, 1998), como mostras as Equações 3 e 4, respectivamente.

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

$$q_t = \frac{q_e^2(k_2 t)}{(1 + q_e k_2 t)} \quad (4)$$

onde, k_1 é a constante da velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), k_2 é a constante da velocidade da adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) e q_e e q_t são as quantidades adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente.

Já as isotermas de adsorção foram desenvolvidas variando a concentração da solução de 5 a 400 (mg L^{-1}) no tempo de equilíbrio encontrado a partir da cinética. Os modelos empregados para o estudo do equilíbrio termodinâmico estão expostos na Equação 5 (modelo de Langmuir) (LANGMUIR, 1918), na Equação 6 (modelo Freundlich) e na Equação 7 (modelo de Sips).

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (6)$$

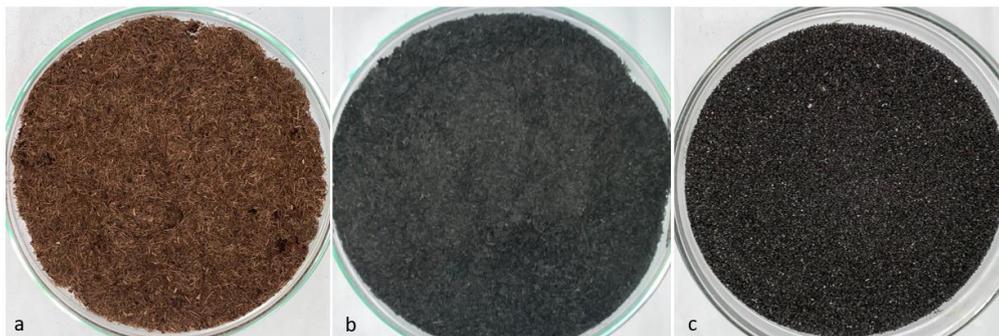
$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_S \cdot C_e^{1/n_S}}{1 + K_S \cdot C_e^{1/n_S}} \quad (7)$$

onde, $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}), n (adimensional) está relacionada com a intensidade de adsorção, indicando se o processo é ou não favorável, K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich [$\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$], K_S é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips ($\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ e n_s é o expoente de Sips.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados na Figura 1 a casca da acácia moída e seca (a), o carvão produzido a partir da casca da acácia moída, seca e impregnada com H_3PO_4 (b) e o carvão comercial (c) utilizado para fins comparativos.

Figura 1. Casca da acácia moída e seca e os adsorventes utilizados.



Fonte: Autores (2021). Legenda: casca moída e seca (a) carvão produzido (b) e carvão comercial (c)

Pode-se observar visualmente que as características do material produzido mudaram ao comparar com a casca moída e seca.

A tabela 1 mostra os resultados obtidos para a caracterização do carvão ativado produzido a partir da casca da acácia negra impregnada com H_3PO_4 (CAP) e do carvão ativado comercial (CAC).

Tabela 1: Resultados da caracterização do carvão ativado produzido (CAP) e do carvão ativado comercial (CAC).

Amostra	ρ_{real} (g/cm ³)	$\rho_{aparente}$ (g/cm ³)	ϵ	D_p (μ m)	S_{BET} (m ² /g)
CAP	1,7412	0,2218	0,13	149,28	153,4
CAC	1,7105	0,5871	0,3432	159,4	592,8

Fonte: Autores (2021)

De acordo com os resultados obtidos, pode-se notar na Tabela 1 que o carvão ativado produzido possui um diâmetro de partículas e massa específica real muito próximo ao do carvão ativado comercial. No entanto, o valor obtido para a porosidade do leito fixo do carvão produzido foi relativamente baixo quando comparado com os valores encontrados na literatura para resíduos agrícolas, como para Silva *et al.* (2020) que encontrou em torno de 0,90 para o carvão produzido a partir da palha de Azevém

e Sousa (2018) que obteve 0,54 para o carvão ativado produzido utilizando o endocarpo do coco babaçu.

A Tabela 2 apresenta os resultados encontrados para as análises imediatas do carvão ativado produzido (CAP) e do carvão ativado comercial (CAC).

Tabela 2: Resultados das análises imediatas do carvão ativado produzido (CAP) e do carvão ativado comercial (CAC).

Amostra	U (%)	C_z (%)	M_v (%)	C_f (%)
CAP	2,10	56,20	29,30	12,94
CAC	15,88	5,32	32,11	49,79

Fonte: Autores (2021)

Observa-se na Tabela 2 que a quantidade de material volátil é bem próxima para os carvões. Porém, a umidade para o carvão ativado produzido é 86,77% menor que a umidade do carvão comercial, o que significa um resultado positivo visto que, quanto menor a umidade do material mais poros estão disponíveis para que aconteça a adsorção (SILVA, 2009).

Já o valor encontrado de teor de cinzas para o carvão ativado produzido é em torno de 90% maior que a quantidade de cinzas do carvão comercial. De acordo com Moreno-Castilla (2004), alto teor de cinzas é um resultado negativo para a adsorção, pois pode acabar prejudicando o processo ao bloquear a porosidade da matriz carbônica e adsorver especialmente água.

A Tabela 3 apresenta os valores obtidos para os ajustes dos dados experimentais dos ensaios de cinética com o carvão ativado produzido (CAP) e com o carvão comercial (CAC), respectivamente.

Tabela 3: Valores obtidos para os ajustes dos modelos cinéticos.

<i>Modelos</i>	CAP		CAC	
	<i>Pseudo 1^a ordem</i>	<i>Pseudo 2^a ordem</i>	<i>Pseudo 1^a ordem</i>	<i>Pseudo 2^a ordem</i>
Parâmetros	$q_e = 68,58$	$q_e = 68,83$	$q_e = 29,11$	$q_e = 31,94$
	$k_1 = 0,827$	$k_2 = 0,141$	$k_1 = 0,0504$	$k_2 = 0,0023$
R^2	0,9998	0,9999	0,9911	0,985
X^2	0,067	0,029	0,85	1,42
EMR (%)	0,195	0,159	3,43	3,97

Fonte: Autores (2021)

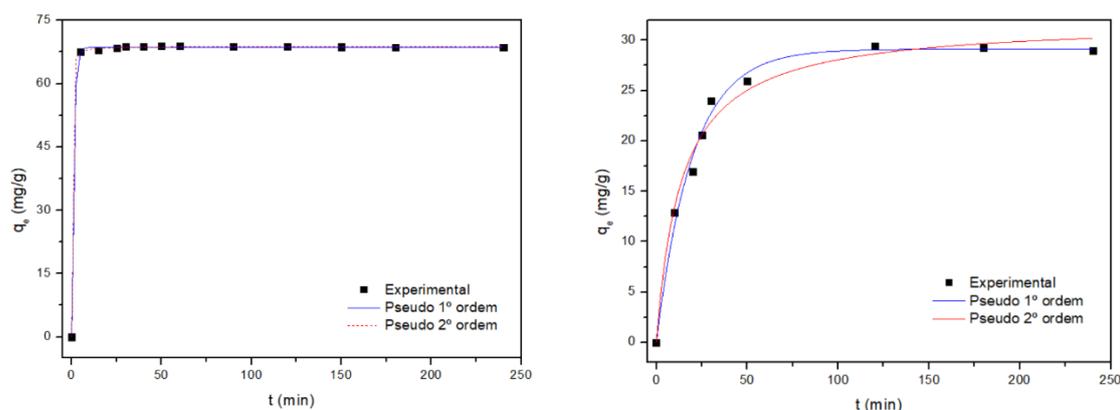
Analisando os valores obtidos com os ajustes cinéticos expostos na Tabela 3, observa-se que para o carvão ativado produzido os dois modelos apresentaram bons coeficientes de correlação (R^2). O carvão ativado produzido teve os valores mais altos de capacidade de adsorção, em torno de 68 mg/g, em comparação com o carvão comercial que teve em média 30 mg/g.

Para o carvão comercial nota-se que o modelo pseudo primeira ordem apresentou o melhor coeficiente de correlação, ou seja, 99,11% da variação total em torno da média pode ser explicada pela regressão. No entanto, não é suficiente avaliar o melhor ajuste somente pelo coeficiente de correlação e, observando os valores do erro médio relativo (EMR) e do qui-quadrado (χ^2), pode se dizer que o modelo que melhor se ajustou para CAP foi o pseudo segunda ordem e para o CAC o pseudo primeira ordem, visto que segundo Craesmeyer (2013), quanto menor os valores de χ^2 e EMR melhor o dado experimental se ajusta ao valor encontrado pelo modelo.

O modelo pseudo segunda ordem que melhor descreveu a velocidade de remoção do nimesulida no carvão ativado produzido, aponta que a velocidade da reação depende da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e de quanto foi adsorvido no equilíbrio. Este modelo diz que o processo de adsorção é de meio químico, com a ação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (HO e MCKAY, 1998b; HO e MCKAY, 1999b).

Na Figura 2 é apresentado os ajustes dos modelos cinéticos dos dados experimentais para o carvão ativado produzido (CAP) e para o carvão ativado comercial (CAC).

Figura 2. Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais para o CAP e CAC, respectivamente.

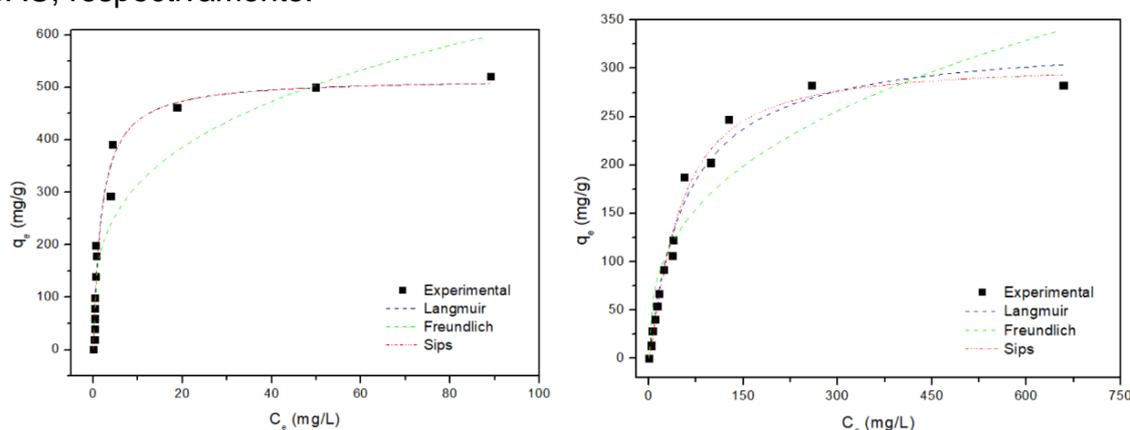


Fonte: Autores (2021).

A partir da Figura 2 observa-se que o CAP atingiu sua máxima capacidade de remoção e saturou muito rápido, alcançando o equilíbrio em, aproximadamente, 10 minutos. Essa ligeira adsorção e alcance de equilíbrio em um pequeno espaço de tempo indica a eficiência do adsorvente. Já o CAC levou em torno de 125 minutos para atingir sua capacidade máxima de remoção e alcançar o equilíbrio.

A Figura 3 apresenta os ajustes dos modelos de isoterma dos dados experimentais para o carvão ativado produzido (CAP) e para o carvão ativado comercial (CAC).

Figura 3. Ajuste dos modelos de isoterma aos dados experimentais para o CAP e CAC, respectivamente.



Fonte: Autores (2021).

As curvas de isoterma indicam um processo favorável de adsorção de Nimesulida, em ambos os adsorventes, que ocorre quando o aumento da capacidade

de adsorção e o aumento da concentração de adsorvato são proporcionais. Os resultados para os ajustes de isotermas de adsorção para o carvão ativado produzido (CAP) e para o carvão ativado comercial (CAC) podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4: Valores obtidos para os ajustes dos modelos de isoterma.

Modelos	CAP			CAC		
	Langmuir	Freundlich	Sips	Langmuir	Freundlich	Sips
Parâmetros	$Q_{máx.} = 518,20$	$n = 3,4$	$Q_{máx.} = 29,11$	$Q_{máx.} = 331,21$	$n = 2,76$	$Q_{máx.} = 304,40$
	$k_L = 0,535$	$k_F = 159,82$	$k_S = 0,5350$	$k_L = 0,017$	$k_F = 32,34$	$k_S = 0,0078$
			$n_S = 1,001$			$n_S = 0,7973$
R^2	0,9557	0,8439	0,9557	0,9873	0,8739	0,8413
X^2	1490,01	5248,79	1555,35	205,28	1415,83	2925,82
EMR (%)	41,8	76,72	41,8	10,35	52,14	26,16

Fonte: Autores (2021).

Nota-se na Tabela 4 que o modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais tanto para o CAP quanto para o CAC foi o modelo de Langmuir, com maior coeficiente de correlação, bem como os menores resultados para os parâmetros x^2 e EMR. Segundo o modelo de Langmuir o CAP teve sua capacidade de adsorção máxima de nimesulida de 518,20 mg/g, 36,08% maior que o do CAC.

O modelo de Langmuir compreende que o equilíbrio da adsorção é de acordo com o princípio cinético, dado que, no equilíbrio, a velocidade da adsorção seria igual à dessorção (LANGMUIR, 1918). Atribui-se que a adsorção acontece em determinados sítios e cada um é capaz de acomodar somente um íon ou molécula, onde não há interação entre essas espécies químicas, acarretando na formação de monocamadas (Do, 1998).

CONCLUSÃO

Os resultados para a caracterização do adsorvente produzido encontram-se satisfatórios e de acordo com a literatura. O diâmetro médio de partículas e a massa específica real foram próximas para ambos os adsorventes, no entanto o carvão comercial apresentou uma porosidade superior, em torno de 62% maior que a

porosidade do carvão produzido. Além da área superficial específica do carvão comercial que foi em média 74% maior que a do carvão ativado produzido. Analisando os resultados das análises imediatas o carvão ativado produzido possui um teor de umidade de 86,77% menor que o carvão comercial e um teor de materiais voláteis bem próximo ao carvão comercial.

Para os ensaios de cinética de adsorção o modelo que melhor se ajustou para o adsorvente produzido foi o pseudo segunda ordem com o valor de capacidade de adsorção em torno de 68,83 mg/g atingindo o equilíbrio em 10 minutos. Já para o carvão comercial o modelo que melhor se ajustou foi o pseudo primeira ordem com uma capacidade de adsorção 57,71% menor que a do carvão ativado produzido, alcançando o equilíbrio somente depois dos 125 minutos.

Os resultados dos ajustes das isotermas mostraram que o modelo que melhor se ajustou para os adsorventes foi modelo de Langmuir com a capacidade máxima de adsorção de 518,20 mg/g para o CAP e 331,21 mg/g para o carvão comercial. Em relação aos valores de eficiência de remoção, o carvão ativado produzido a partir da casca da acácia negra impregnada com H_3PO_4 atingiu em torno de 98% de eficiência enquanto o carvão comercial chegou apenas em aproximadamente 42%.

Desta forma, pode-se dizer que o carvão ativado produzido possui grande potencial de adsorção apresentando resultados melhor que o carvão comercial e deve ser melhor explorado.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem a Universidade Federal do Pampa por toda a infraestrutura, a CEPES pela concessão de bolsa de mestrado da CAPES, a FAPERGS pela bolsa de iniciação científica e a indústria SETA - Sociedade Extrativa Tanino de Acácia Ltda. por toda a matéria prima disponibilizada.

REFERÊNCIAS

CRAESMEYER, G. R. **Tratamento de efluente contendo urânio com zeólita magnética**. 2013. Dissertação, Mestrado em Ciências - Instituto de Pesquisas Energéticas e nucleares, São Paulo. 2013.

DELGADO, N. et al. Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium. **Journal of Environmental Management**, v. 236, p. 301–308, 2019.

Do, D. D. **Fundamentals of Diffusion and Adsorption in Porous Media**. 1. ed.1998.

FILHO, Alaor Valério *et al.* Optimization of cationic dye removal using a high surface area-activated carbon from water treatment sludge. **Bulletin of Materials Science**, v. 44, n. 1, 2021.

FRÖHLICH, A. C.; FOLETTTO, E. L.; DOTTO, G. L. Preparation and characterization of NiFe₂O₄/activated carbon composite as potential magnetic adsorbent for removal of ibuprofen and ketoprofen pharmaceuticals from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 229, p. 828–837, 2019.

GHEMIT, R. *et al.* Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, p. 520–529, 2019.

GUPTA, K.; KHATRI, O. P. Fast and efficient adsorptive removal of organic dyes and active pharmaceutical ingredient by microporous carbon: Effect of molecular size and charge. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, p. 122218, 2019.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, Vol. 59, No. 1, p. 171-177, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Trans IChemE**, v. 76, Part B, p. 332-340, 1998.

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

ITANKAR, Nilisha; PATIL, Yogesh. Employing waste to manage waste: Utilizing waste biomaterials for the elimination of hazardous contaminant [Cr(VI)] from aqueous matrices. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 239, p. 103775, 2021.

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

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, p. 83–94, 2004.

NAS, Bilgehan *et al.* Comparison of advanced biological treatment and nature-based solutions for the treatment of pharmaceutically active compounds (PhACs): A comprehensive study for wastewater and sewage sludge. **Science of the Total Environment**, v. 779, 2021.

SHAYESTEHI, Hadi; NODEHI, Reza; RAHBAR-KELISHAMI, Ahmad. Trimethylamine functionalized clay for highly efficient removal of diclofenac from contaminated water: Experiments and theoretical calculations. **Surfaces and Interfaces**, [s. l.], v. 20, n. June, p. 100615, 2020.

SILVA, E. O.; SANTOS, V. D.; ARAUJO, E. B.; GUTERRES, F. P.; ZOTTIS, R.; FLORES, W. H.; ALMEIDA, A. R. F. Removal of methylene blue from aqueous solution by ryegrass straw. **International Journal of Environmental Science and Technology**. 2020.

SILVA, J. **Estudo da eficiência e da aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirolise de casaca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solo**. Tese, Doutorado em engenharia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.

SOUSA, M. C. S. **Adsorção de azul de metileno utilizando carvão ativado produzido a partir do endocarpo do coco babaçu (*Attalea speciosa*)**. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Química – Unipampa. Rio Grande do Sul. 2018.

STREIT, A. F.M. *et al.* Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry. **Chemosphere**, v. 262, 2021.

TIWARI, B. *et al.* Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 1–12, 2017.

VIEIRA, Yasmin *et al.* Microplastics physicochemical properties, specific adsorption modeling and their interaction with pharmaceuticals and other emerging contaminants. **Science of the Total Environment**, v. 753, p. 141981, 2021.

YANG, W. *et al.* Highly efficient and stable FeII/FeIII LDH carbon felt cathode for removal of pharmaceutical ofloxacin at neutral pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122513, 2020.

4.2 Artigo 2

Adsorção do anti-inflamatório nimesulida a partir do resíduo da casca da acácia negra (*acácia mearnsii de wild*) transformada em carvão ativado

Natallia Britto Azevedo Souza^a, Luana Vaz Tholozan^b, Gabriela Silveira da Rosa^{a,b}, André Ricardo Felkl de Almeida^{a,b}.

^a Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pampa, Avenida Maria Anunciação Gomes Godoy 1650, Bagé, Rio Grande do Sul 96413-172, Brasil.

^b Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa, Avenida Maria Anunciação Gomes Godoy 1650, Bagé, Rio Grande do Sul 96413-172, Brasil

Resumo

Este trabalho teve como objetivo utilizar o resíduo da casca da acácia negra como matéria prima para obtenção de carvão ativado para remoção em batelada e de forma contínua do fármaco nimesulida presente em meio aquoso. Os principais resultados obtidos apontaram que houve redução de cristalinidade e decomposição da hemicelulose após os tratamentos químicos e térmicos. A área superficial do carvão produzido foi de 153,4 m²/g e o diâmetro de partículas aumentou após os tratamentos químicos e térmicos se aproximando do carvão comercial. Os ensaios de cinéticas apresentaram um tempo de equilíbrio de 45 min para o carvão ativado produzido, onde o modelo de pseudo segunda ordem foi o que melhor se ajustou. A capacidade máxima atingida na adsorção pelo carvão ativado produzido foi de 4382,3 mg/g se ajustando ao modelo de Sips. Nos ensaios de adsorção contínua o carvão ativado levou 430 min para começar a saturar e obteve 674,04 mg/g de capacidade máxima de adsorção. Os resultados mostraram-se positivos indicando um bom potencial adsorptivo do carvão ativado produzido a partir do resíduo da casca da acácia negra para ser aplicado no tratamento de contaminantes emergentes como o anti-inflamatório nimesulida.

Palavras-chave: resíduo orgânico; medicamentos; efluentes emergentes; biossorção

1 Introdução

Atualmente, o mundo está enriquecido com informações científicas e tecnológicas para melhorar a vida da humanidade em todos os aspectos e, muitas vezes, os danos causados a valiosos recursos naturais e ambientais são negligenciados. A industrialização moderna é um desses processos que devastam o meio ambiente, além do crescimento populacional e as atividades domésticas e agrícolas (BASU; GUHA; RAY, 2019; DANISH; AHMAD, 2018; SHAYESTEH; NODEHI; RAHBAR-KELISHAMI, 2020).

Estudos mais recentes alertam sobre a presença de contaminantes emergentes nas águas (AHMED, 2017; BHADRA *et al.*, 2017; FRÖHLICH; FOLETTO; DOTTO, 2019; PHAM; PARK; KIM, 2021). Esses contaminantes são resíduos que mesmo em baixas concentrações podem bioacumular e causar grandes estragos a longo prazo, como os fármacos, compostos que possuem alta toxicidade e foram desenvolvidos para terem efeitos biológicos em pequenas quantidades durante muito tempo. (FOUREAUX *et al.*, 2019; PHAM; PARK; KIM, 2021; SÁENZ-ROBLERO *et al.*, 2020; YANG, W. *et al.*, 2020).

A trajetória dos fármacos até o meio ambiente pode iniciar desde o descarte em lugares impróprios por problemas na fabricação ou devido ao seu vencimento até a ingestão do paciente e excreção direta nas redes de esgoto (GUPTA; KHATRI, 2019; LIMA, D. R. *et al.*, 2019; NAS *et al.*, 2021; VIEIRA *et al.*, 2021). A maior parte dos produtos farmacêuticos não são metabolizados por completo após a ingestão, tanto em corpos humanos quanto de animais, e acabam conduzindo aos sistemas de esgoto, via urina e fezes, compostos originais e seus metabólitos produzidos durante o percurso (GHEMIT *et al.*, 2019; KEBEDE; DUBE; NINDI, 2019; SHAYESTEH; NODEHI; RAHBAR-KELISHAMI, 2020).

Poluentes emergentes geralmente não são biodegradáveis e quando as técnicas de purificação utilizadas nos tratamentos convencionas de águas residuais não são capazes de removê-los, eles chegam a lagos, rios, podendo atingir até as redes de água potável (SMILJANIĆ *et al.*, 2020; SPALTRO *et al.*, 2021; YANG, W. *et al.*, 2020).

Diversos tipos de tratamentos estão sendo estudados para a remoção desses contaminante, como nanofiltração (EGEA-CORBACHO; GUTIÉRREZ RUIZ;

QUIROGA ALONSO, 2019; FOUREAUX *et al.*, 2019), combinação de lodo ativado seguido de ozonização (WANG *et al.*, 2018), osmose reversa (FOUREAUX *et al.*, 2019), nanofibras (KEBEDE; DUBE; NINDI, 2019; ZDARTA *et al.*, 2019), biorreator de membrana (LE *et al.*, 2018), reatores de plasma (TANG *et al.*, 2018), adsorção (AL-HAMADANI *et al.*, 2017; DELGADO *et al.*, 2019; FRANÇA *et al.*, 2020; FRÖHLICH; FOLETTO; DOTTO, 2019; SPALTRO *et al.*, 2021), entre outras.

Quando comparada aos outros processos, a adsorção apresenta as melhores condições, especialmente em virtude do seu baixo custo, elevada eficiência e implementação e operação simples, tornando-se uma das operações mais aplicadas (LI *et al.*, 2019; LIMA, D. R. *et al.*, 2019). A qualidade dos materiais adsorventes utilizados no processo estão ligados diretamente a capacidade de adsorção e para adsorventes a base de nova matérias primas serem aceitos industrialmente, além de terem baixo custo, devem ser eficientes, ecológicos, recicláveis, disponíveis em abundância, possuírem grande área superficial, alta capacidade de adsorção e uma longa vida útil (FRÖHLICH; FOLETTO; DOTTO, 2019; GHEMIT *et al.*, 2019; GUPTA; KHATRI, 2019; HUANG *et al.*, 2019)

Entre eles encontra-se adsorventes produzidos a partir de cápsulas de Caju do Pará (LIMA, D. R. *et al.*, 2019), lodo de planta de tratamento de efluentes da indústria de bebidas e de estações de tratamento de água (STREIT *et al.*, 2021; VALÉRIO FILHO, ALAORKULMAN *et al.*, 2021), cinzas da casca de arroz (KAUR; SINGH; RAJOR, 2021), ameixa europeia (TURK SEKULIC *et al.*, 2019), casca de macieira (ITANKAR; PATIL, 2021), casca de milho (USHA RANI *et al.*, 2020), casca de laranja (TOMUL *et al.*, 2019), casca da acácia negra (LINHARES; MARCÍLIO; MELO, 2016), entre outros.

A acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild) é uma das espécies florestais mais cultivadas no Brasil e seu cultivo está relacionado à extração da madeira e do tanino. A casca da acácia negra possui entre 20 e 40% de tanino, resultando em torno de 70% de resíduos após a sua extração. Somente no estado do Rio Grande do Sul no Brasil são produzidas em torno de 180000 toneladas de casca, com destaque para a região sudeste que contribui com mais de 50% dessa produção (ARABIDIAN *et al.*, 2017; IBGE, 2020; LINHARES; MARCÍLIO; MELO, 2016).

Diante desse cenário, o presente estudo buscou investigar a possibilidade do aproveitamento do resíduo da casca da acácia-negra proveniente da extração de

taninos como um novo meio adsorvente para a remoção do anti-inflamatório nimesulida. Agregando valor ao resíduo produzido em larga escala e propondo um uso sustentável com matéria-prima para a produção de carvão ativado.

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais e Soluções

A matéria-prima utilizada como adsorvente é o resíduo da casca da acácia-negra (*Acacia mearnsii De Wild*) proveniente da extração do tanino da indústria SETA - Sociedade Extrativa Tanino de Acácia Ltda., localizada no município de Estância Velha. Para fins comparativos foi utilizado também como material adsorvente o carvão ativado comercial do filtro da 3M aqualar, obtido no mercado local. O efluente foi sintetizado em laboratório a partir do medicamento anti-inflamatório nimesulida com pureza superior a 98 %. Para uma melhor solubilização, primeiramente foi adicionado etanol com uma razão 20% v/v.

2.2 Produção e caracterização do carvão ativado (AQT)

O resíduo foi moído em moinho de facas (Marconi, modelo Croton) para sua uniformização e obtenção de granulometria menor que 1 mm, lavado para remoção de qualquer tipo de coloração e seco na estufa durante 24h à 105°C. O material foi impregnado com ácido fosfórico 40% m/m com razão de H₃PO₄/precursor 1:1 em massa por 24h e para a obtenção do carvão ativado o material impregnado foi carbonizado em reator tubular em atmosfera inerte de N₂ à 3 °C/min. Todos os materiais desenvolvidos e obtidos foram lavados até neutralização do pH e novamente secos em estufa nas condições de 105°C por 24h (ITANKAR; PATIL, 2021).

A caracterização física e físico-química foi feita quanto a massa específica real através da picnometria gasosa (ULTRAPYC 1200e, Quantachrome Instruments) utilizado hélio (pureza 6.0) a uma pressão de 17,5 psig como gás inerte e a massa específica aparente por ensaio de proveta. O diâmetro médio de partícula foi obtido tanto por ensaios de peneiramento (Bertel, modelo 4830) quanto por análises em granulômetro (CILAS, 1190 L). A porosidade do leito de partículas foi estimada pela relação entre as massas específica real e aparente (ITANKAR; PATIL, 2021). A análise imediata foi realizada de acordo com as normas ASTM-D1762 para a umidade, ASTM-E1755 para as cinzas e ASTM-E872 para análise dos voláteis e carbono fixo.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em uma termobalança (Shimadzu, TGA – 50, Japão) em atmosfera de nitrogênio gasoso a 50mL/min e com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 700°C. A análise de estrutura cristalinas foi feita por meio da difratometria de raios-X (DRX) (Rigaku ULTIMA IV, Japão). A obtenção da área superficial foi feita através da análise de BET (Brunauer - Emmet - Teller) com analisador de área superficial (NOVA 4200e, Quantachrome Instruments, EUA), e com adsorção física de gás nitrogênio em pressões diferentes na temperatura de 77 K. Nessa análise a amostra foi degaseificada em 110 ° C por 18 h (VALÉRIO FILHO, ALAORKULMAN *et al.*, 2021).

2.3 Investigação das melhores condições para a adsorção em batelada

Um planejamento experimental fatorial 2³ com tréplica no ponto central foi aplicado há um intervalo de 95% de confiança por 1h para estudar quais parâmetros entre a dosagem de adsorvente, concentração inicial e pH inicial, apresentava influência sobre a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção. A Tabela 1 apresenta os valores de entrada das variáveis independentes.

Tabela 1. Valores de entrada das variáveis independentes.

Valor	Valores codificados	Valores das variáveis independentes		
		m _{ads.} [g/L]	C [mg/L]	pH
Mínimo	-1	0,1	20	7
Intermediário	0	0,35	35	8,5
Máximo	1	0,6	50	10

2.4 Avaliação da cinética e isoterma da adsorção em batelada

O processo de adsorção em batelada foi feita com os valores otimizados no planejamento do item 2.3. No sistema, uma solução de 50 mL de nimesulida foi colocado em contato com o adsorvente produzido ou com o carvão ativado comercial. Para agitar as misturas utilizou-se um shaker (NOVA ÉTICA, 109-1, Brasil) a 150 rpm e para separar o carvão ativado da solução uma centrifuga a 3000 rpm por 20 min (QUÍMIS, Q222TM216, Brasil). As concentrações de nimesulida foram quantificadas através do espectrofotômetro UV-VIS (Kazuaki, II-226, China) em um comprimento de onda de 392nm utilizando uma curva padrão com concentrações variando de 1 a 70

mg/L. As Equações 1 e 2 foram utilizadas para determinar a capacidade de adsorção (q_e , mg/g) e a eficiência de remoção (E , %), respectivamente.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)V}{m_{ad}} \quad (1)$$

$$E = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

onde, C_0 é a concentração inicial do adsorvato (mg/L); o C_f a concentração do adsorvato no final do processo (mg/L); m_{ad} a massa de adsorvente (g); e V volume da solução (L).

A cinética foi feita variando o tempo de 0 a 240 min e para ajustar os dados foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (HO E MCKAY, 1998), como mostra as Equações 3 e 4, respectivamente.

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

$$q_t = \frac{q_e^2(k_2 t)}{(1 + q_e k_2 t)} \quad (4)$$

onde, k_1 é a constante da velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), k_2 é a constante da velocidade da adsorção de pseudo-segunda ordem (g/mgmin) e q_e e q_t são as quantidades adsorvidas (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente.

As isotermas foram desenvolvidas variando a concentração da solução de 5 a 800 (mg/L) no tempo de equilíbrio encontrado a partir da cinética. Os modelos empregados para o estudo do equilíbrio termodinâmico estão expostos na Equação 5, modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Equação 6, modelo de Freundlich, e na Equação 7, modelo de Sips.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_S \cdot C_e^{1/n_s}}{1 + K_S \cdot C_e^{1/n_s}} \quad (7)$$

onde, $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção do material (mg/g), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L/mg), n (adimensional) está relacionada com

a intensidade de adsorção, indicando se o processo é ou não favorável, K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich [$\text{mg/g}(\text{mg/L})^{-1/n}$], K_S é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips ($\text{mg/L})^{-1/n}$ e n_s é o expoente de Sips.

2.5 Adsorção contínua

O estudo de adsorção contínua em leito fixo foi realizado em uma coluna de vidro, com diâmetro interno de 5 mm e altura do leito de 52 mm com 0,5 g de massa de adsorvente. Esse sistema foi alimentado com uma solução de 100 ppm de nimisulida continuamente a uma vazão em torno de 10 mL min^{-1} por aproximadamente 8h.

A capacidade de adsorção em leito fixo (q) pode ser obtida a partir da curva de ruptura, levando em conta a saturação do leito, como mostra a Equação 8. E, encontrando a fração do comprimento útil do leito (τ) que é dado pela Equação 9 e a altura total do leito (H_t) é possível encontrar a zona de transferência de massa (ZTM) através da Equação 10. (ÁLVAREZ-TORRELLAS *et al.*, 2016a; DE FRANCO *et al.*, 2018; GONG *et al.*, 2015; PIZZOLO, 2015; TORRELLAS *et al.*, 2015).

$$q = \frac{c_0 Q}{m_{ads}} \int_0^t \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (8)$$

$$\tau = \frac{t_u}{t_t} \quad (9)$$

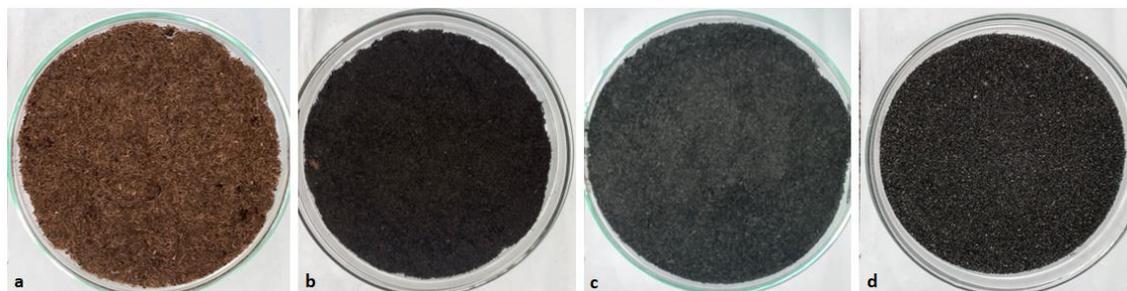
$$ZTM = (1 - \tau)H_t \quad (10)$$

onde, q é a capacidade de adsorção em leito fixo (mg/g), Q é a vazão do fluido (mL/min), t_u é o tempo útil (min) e t_t é o tempo estequiométrico (min).

3 Resultados e Discussão

Na Figura 1 encontram-se fotografias ilustrativas dos materiais desenvolvidos e utilizados nesse trabalho. A três primeiras fotografias demonstram os materiais nas diferentes etapas da produção do carvão ativado, sendo eles a casca da acácia moída e seca “AMS” (a), a casca da acácia moída e seca e ativada quimicamente com H_3PO_4 “AQ” (b) e, por último, o carvão produzido a partir da casca da acácia moída, seca e impregnada com H_3PO_4 “AQT” (c). Já a Figura 1 (d) mostra o carvão comercial “CC” utilizado como referência. É possível perceber como a característica do material produzido foi alterada a cada etapa do processamento.

Figura 1. Ilustração da casca da acácia durante o processo de produção do carvão ativado e o carvão comercial utilizado.



Fonte: Autores (2022).

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos na caracterização desses materiais.

Tabela 2. Resultado da caracterização dos materiais.

Amostra	D_p (μm)	ϵ	U (%)	C_z (%)	M_v (%)
AMS	121,7	0,86	$3,05 \pm 0,52$	$6,30 \pm 0,19$	$82,76 \pm 0,46$
AQ	41,9	0,83	$5,69 \pm 0,63$	$47,87 \pm 0,71$	$33,48 \pm 0,25$
AQT	149,28	0,87	$2,10 \pm 0,48$	$56,20 \pm 0,45$	$29,30 \pm 0,21$
CC	159,4	0,66	$15,88 \pm 0,37$	$5,32 \pm 0,80$	$32,11 \pm 0,66$

Fonte: Autores (2022).

A partir dos dados observados na Tabela 2, nota-se que o diâmetro de partículas diminuiu em 65,6%, aproximadamente, após passar pela ativação química. No entanto, após o material passar pela ativação térmica o diâmetro fica quase quatro vezes maior, com valor bem próximo ao carvão ativado comercial.

A porosidade do leito fixo apresentou valores altos quando comparada ao carvão comercial, mas parecidos com a literatura, como Andrade *et al.* (2018) que encontrou 0,89 para o carvão ativado produzido a partir da palha de Azevém.

Ao decorrer dos processos de impregnação e pirólise dos materiais produzidos, suas estruturas e propriedades foram modificadas reduzindo os teores de materiais voláteis e umidade. Os teores de materiais voláteis para AQ e AQT foram bem próximos ao do carvão comercial e a AMS apresentou valor parecido com o encontrado por Linhares, Marcílio e Melo (2016), de 76,2%, para a casca da acácia.

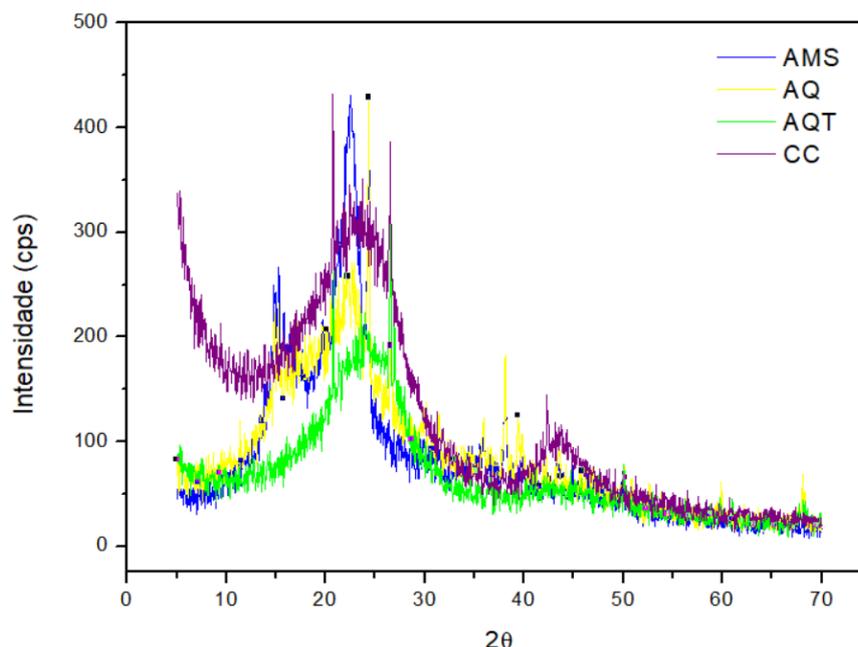
Já a umidade apresentou valores bem menores que o valor encontrado para o carvão comercial, o que pode ser visto como um resultado satisfatório, já que a presença da umidade pode afetar o processo, uma vez que parte dos poros que deveriam estar livres para adsorver estariam preenchidos com moléculas de água, além de implicar em um menor consumo de tempo e energia durante a secagem, o que é muito importante em um ponto de vista econômico do processo (ITANKAR; PATIL, 2021).

Para o carvão produzido foi encontrado $1,7412 \text{ g/cm}^3$ de massa específica real, um valor muito próximo ao do carvão comercial, que foi de $1,701 \text{ g/cm}^3$, resultado satisfatório visto que outros autores encontraram valores muito parecidos, como Signorelli *et al.* (2017) que determinou a massa específica de biomassas e carvões produzidos a partir de materiais celulósicos de palmeiras nativas e concluiu que os carvões produzidos possuem massa específica entre 1,3 e $2,19 \text{ g/cm}^3$.

A área superficial específica obtida para o carvão produzido foi de $153,4 \text{ m}^2/\text{g}$, o que é em torno de 74% menor que a área superficial obtida para o carvão comercial, que foi $592,8 \text{ m}^2/\text{g}$ e quase seis vezes menor que o valor encontrado por Linhares *et al.*, (2016), de $905,68 \text{ m}^2/\text{g}$ para o carvão ativado também produzido a partir da casca da acácia e impregnado com ácido fosfórico. A área superficial de um adsorvente é um dos parâmetros mais importantes, devido ser extremamente conhecido que quanto maior a área de superfície de um sólido poroso maior será o número de sítios disponíveis para adsorção, portanto maior será sua capacidade de adsorção (ITANKAR; PATIL, 2021; PEZOTI *et al.*, 2014).

Os resultados da difratometria de raios-X (DRX) para o adsorvente moído e seco (AMS), tratado quimicamente (AQ), tratado quimicamente e termicamente (AQT) e do carvão comercial (CC) estão expostos na Figura 2.

Figura 2. DRX dos adsorventes.



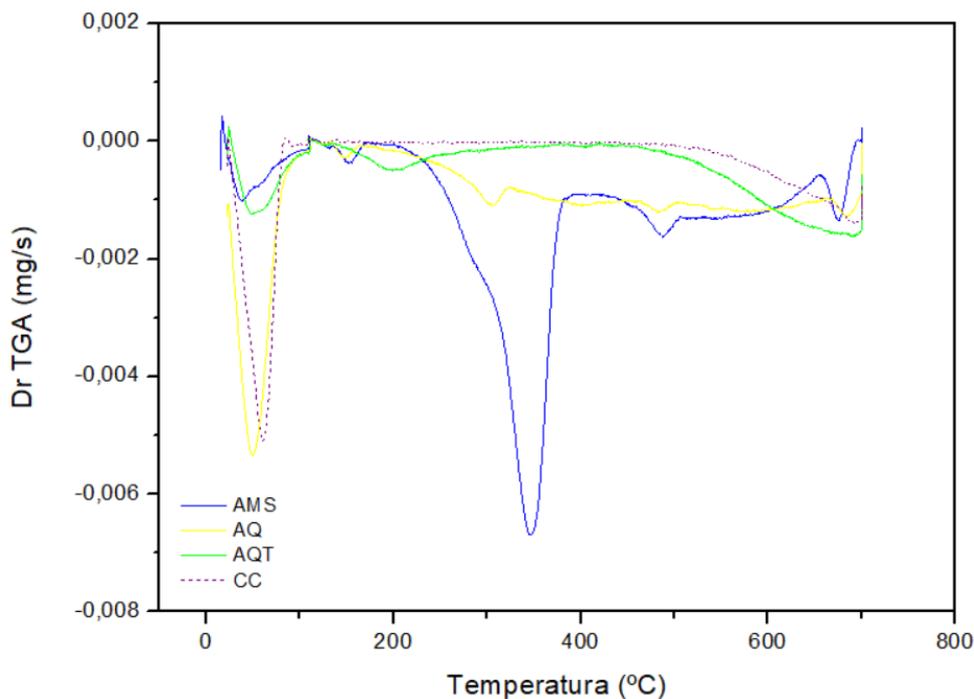
Fonte: Autores (2022).

Os padrões de DRX do AMS e AQ exibem picos amplos em torno de 15° indicando uma estrutura amorfa, atribuída à estrutura aromática desordenada, isto é, celulose, hemicelulose e lignina e cerca de 22° denotando uma porção parcialmente cristalina controlada de celulose. Além da região amorfa também nota-se que o carvão comercial apresenta um pico em torno de 43° que pode ser atribuído ao carbono organizado. A estrutura cristalina da celulose é essencialmente atribuída às forças de Van der Waals e as interações de hidrogênio entre moléculas adjacentes. Enquanto isso, a hemicelulose e lignina, são de natureza amorfa. (FARNANE *et al.*, 2018; FRÖHLICH; FOLETTTO; DOTTO, 2019; TOMUL *et al.*, 2019; TURK SEKULIC *et al.*, 2019).

Observa-se que os picos começam a ficar menos intensos ao longo do processo de tratamento dos adsorventes produzidos, o que implica na degradação da celulose, ou seja, diminui a cristalinidade do material. Essa redução da cristalinidade também pode ser dada pela perda de força de certas ligações de hidrogênio em áreas ordenadas gerando, em partes, regiões desordenadas, o que acaba ajudando na formação de espaços vazios e favorecendo o processo de adsorção, aumentando a capacidade de adsorção (DOTTO *et al.*, 2015).

As análises termogravimétricas (TGA) para o adsorvente moído e seco (AMS), tratado quimicamente (AQ), tratado quimicamente e termicamente (AQT) e do carvão comercial (CC) encontram-se na Figura 3.

Figura 3. Resultado das análises termogravimétricas (TGA) dos adsorventes.



Fonte: Autores (2022).

Na Figura 3, observa-se perdas de massa bem definidas antes dos 100°C para todos os materiais, que está relacionada a remoção de água associada às superfícies interpartículas e intercadas (GHEMIT *et al.*, 2019; TOMUL *et al.*, 2019). O AMS apresenta também outro ponto bem definido em torno dos 350°C, implicando na degradação dos grupos de oxigênio na superfície do material como a celulose e a hemicelulose. Já as temperaturas mais altas são referentes aos grupos carboxílicos mais estáveis como as ligninas e precisam de um maior intervalo de temperatura para sua degradação (BREBU; VASILE, 2010; TOMUL *et al.*, 2019; YANG, H. *et al.*, 2007).

Observa-se que após a casca da acácia moída e seca sofrer o tratamento químico e térmico aconteceu a decomposição das hemiceluloses um pouco antes dos 300°C. Nota-se também que carvão ativado comercial e o carvão ativado produzido mostraram-se termicamente mais estáveis que os outros adsorventes. Essa perda de 100°C a 500°C, aproximadamente, corresponde a uma perda de qualquer água

presente nos intersticiais dos carvões ativados (LIMA, D. R. *et al.*, 2019; YANG, H. *et al.*, 2007).

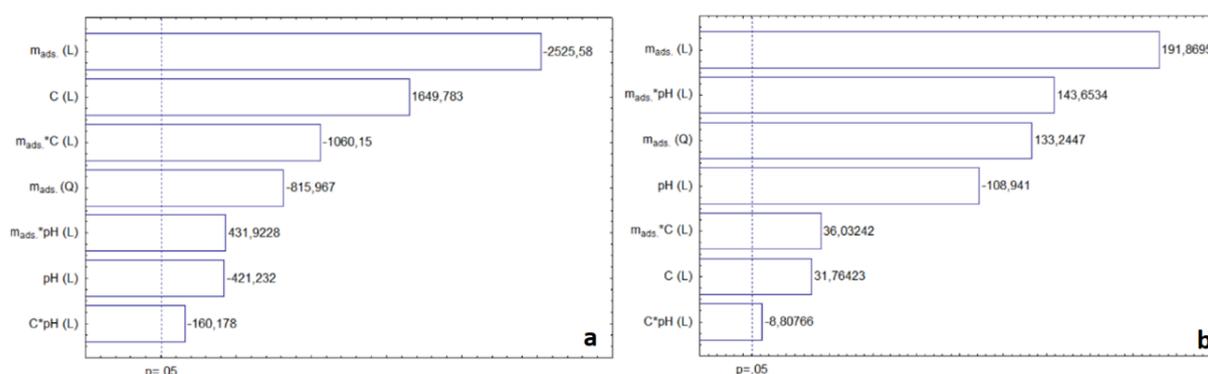
Devido aos resultados dos testes preliminares realizados que mostraram que a capacidade de adsorção e a qualidade do material adsorvente quando transformado em carvão ativado apresentou melhores resultados, optou-se por seguir a análise de adsorção apenas com o carvão ativado produzido (AQT). A Tabela 3 apresenta os dados experimentais para os resultados da capacidade de adsorção e eficiência de remoção da nimesulida utilizando o AQT e a Figura 4 mostra os efeitos estimados para cada um no processo de adsorção.

Tabela 3. Resultados do planejamento experimental.

$m_{ads.}$ [g/L]	C [mg/L]	pH	q_e [mg/g]	E [%]
-1	-1	-1	$182,28 \pm 0,03$	$91,14 \pm 0,20$
1	-1	-1	$29,88 \pm 0,02$	$89,64 \pm 0,11$
-1	1	-1	$444,88 \pm 0,05$	$88,98 \pm 0,26$
1	1	-1	$82,39 \pm 0,03$	$98,87 \pm 0,16$
-1	-1	1	$134,72 \pm 0,04$	$67,36 \pm 0,32$
1	-1	1	$32,00 \pm 0,08$	$95,99 \pm 0,40$
-1	1	1	$343,91 \pm 0,03$	$68,78 \pm 0,29$
1	1	1	$82,14 \pm 0,02$	$98,56 \pm 0,17$
0	0	0	$98,49 \pm 0,02$	$98,49 \pm 0,22$
0	0	0	$98,42 \pm 0,03$	$98,42 \pm 0,08$
0	0	0	$98,66 \pm 0,01$	$98,66 \pm 0,38$

Fonte: Autores (2022).

Figura 4. Pareto para capacidade de adsorção (a) e eficiência de remoção (b).



Fonte: Autores (2022).

Os baixos desvios padrão apresentados na Tabela 3 para ambas as respostas transmitem a reprodutibilidade e precisão dos experimentos. O maior valor de

capacidade de adsorção foi de 444,88 mg/g, o que corresponde a uma eficiência de 88,98% e o maior valor de eficiência de remoção foi de 98,87% que teve 82,39 mg/g de capacidade de adsorção. A Figura 4 indica que todas as condições operacionais estudadas apresentaram efeitos significativos ($p > 0,05$) sobre a capacidade de adsorção e eficiência de remoção, onde o parâmetro que mais influenciou no processo para ambos foi a massa de adsorvente.

Na Figura 4(a), nota-se que o efeito mais pronunciado, a massa do adsorvente, influenciou negativamente na capacidade de adsorção e os resultados obtidos na Tabela 3 mostraram que os maiores valores de capacidade de adsorção foram obtidos para a menor dosagem de adsorvente.

Já para a eficiência de remoção o efeito da massa de adsorvente foi positivo e observando a Tabela 3 percebe-se que a eficiência de remoção aumenta com o aumento da massa de adsorvente, ou seja, esse parâmetro tem relação diretamente proporcional com a porcentagem de remoção e capacidade de adsorção, o que significa que a quantidade de sítios ativos disponíveis influencia no processo. Portanto, ao aumentar a dosagem de adsorvente, também aumenta os sítios ativos livres, fazendo com que o material seja adsorvido e ainda assim ter sítios ativos disponíveis, não sendo totalmente ocupados e por tanto não usando a capacidade máxima do adsorvente, diminuindo a capacidade de adsorção (VALÉRIO FILHO, ALAORKULMAN *et al.*, 2021; VITOR; LEAL; MAGRIOTIS, 2019).

O efeito negativo do pH e positivo da concentração de adsorvente indicam que a ambas as respostas são diretamente proporcionais a diminuição do pH e aumento da concentração de nimesulida. Devido a isso, o ponto escolhido para continuar com os testes do carvão ativado produzido, em comparação com o carvão ativado comercial, foi o que apresentou o menor valor de massa de adsorvente (0,1g/L) e pH (7) e o maior valor de concentração inicial (50ppm).

Na Tabela 3 é possível observar os resultados obtidos dos ajustes de cinética dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para o carvão ativado produzido (AQT) e para o carvão ativado comercial (CC).

Tabela 3. Parâmetros cinéticos da adsorção do nimesulida.

Modelos	AQT		CC	
	Pseudo 1ª ordem	Pseudo 2ª ordem	Pseudo 1ª ordem	Pseudo 2ª ordem
Parâmetros	$q_e = 468,10$	$q_e = 484,88$	$q_e = 238,24$	$q_e = 284,79$
	$k_1 = 0,165$	$k_2 = 0,001$	$k_1 = 0,024$	$k_2 = 0,0001$
R^2	0,9896	0,9955	0,9711	0,9866
χ^2	170,90	57,00	157,72	72,49
EMR (%)	2,06	1,109	7,32	5,009

Fonte: Autores (2022).

De acordo com os valores expostos na Tabela 3, observa-se que para ambos os carvões, o modelo que melhor se ajustou aos dados apresentando um coeficiente de correlação (R^2) próximo de 1,0 e baixo erro relativo médio (EMR) e qui-quadrado (χ^2) foi o de pseudo segunda ordem. Esse modelo sugere que a resistência da camada limite não foi o passo limitante da taxa, propondo um possível controle do processo por quimissorção que envolve forças de valência por compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato, dependendo mais dos sítios de adsorção disponíveis (ÁLVAREZ-TORRELLAS *et al.*, 2016b; MONDAL *et al.*, 2016; SHAYESTEH; NODEHI; RAHBAR-KELISHAMI, 2020).

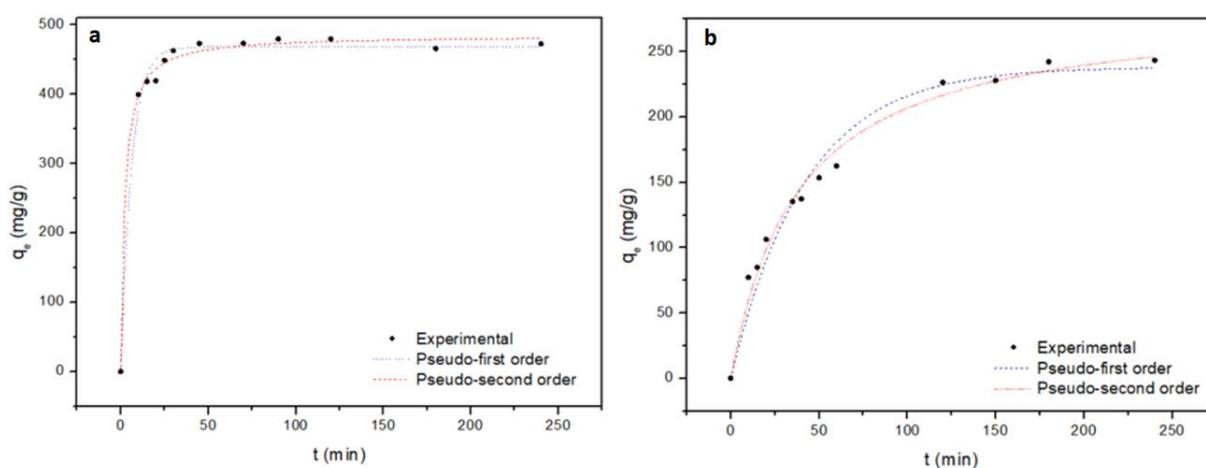
Pode-se supor que a adsorção dos contaminantes ocorreu através de reações de troca de superfície com os sítios ativos oxigenados até serem ocupados por completo, após as moléculas se difundiram na estrutura porosa do adsorvente, adsorvendo dentro dos poros internos, uma etapa lenta perto das interações externas de superfície. (FARNANE *et al.*, 2018; GHEMIT *et al.*, 2019; SHAYESTEH; NODEHI; RAHBAR-KELISHAMI, 2020; VALÉRIO FILHO *et al.*, 2021b).

Raupp *et al.*, (2021) que também removeu o nimesulida, utilizou carvão ativado de bagaço de azeitona como adsorvente em uma dosagem de 0,1 g/L, no tempo de 0 a 350 minutos e uma concentração de nimesuldia de 30mg/L, também obteve o modelo de pseudo segunda ordem como o melhor ajuste para os resultados de cinética. O mesmo aconteceu com Fröhlich, Foletto e Dotto, (2019) que também obtiveram o modelo de pseudo segunda ordem como melhor ajuste na remoção do fármaco ibuprofeno no carvão ativado vegetal com partículas magnéticas de NiFe_2O_4 (NiAC) nas condições de 0,5 g/L de dosagem de adsorvente em um tempo de 0 a 240

min e concentrações de 25, 50, 100 e 150 mg/L. Assim como a maioria dos estudos anteriores envolvendo fármacos relataram o mesmo resultado para diferentes adsorventes (ÁLVAREZ-TORRELLAS *et al.*, 2016b; GHEMIT *et al.*, 2019; MONDAL *et al.*, 2016; SHAYESTEH; NODEHI; RAHBAR-KELISHAMI, 2020; SPALTRO *et al.*, 2021; SUN *et al.*, 2016; VALÉRIO FILHO *et al.*, 2021b).

Observa-se também que o valor de K_2 para o carvão produzido é maior que o encontrado para o carvão comercial. A constante de taxa de reação K_2 se relaciona com a velocidade com que o equilíbrio é alcançado, ou seja, quando este é relativamente alto, o tempo necessário para chegar ao equilíbrio é relativamente curto (CHENG *et al.*, 2018; TURK SEKULIC *et al.*, 2019). Esse resultado está de acordo com as curvas cinéticas apresentadas na Figura 5, para o carvão produzido (a) e para o carvão comercial (b), onde o carvão comercial foi o adsorvente que levou mais tempo para atingir o equilíbrio, em torno de 180 minutos. Já o carvão ativado produzido a partir da casca da acácia negra alcançou sua maior capacidade de adsorção e saturou em 45 minutos, bem mais rápido que o carvão comercial, assim como Saucier *et al.* (2015) que removeu o nimesulida em 45,46 min utilizando um carvão produzido a partir da casca de cacau, mas com uma dosagem de adsorvente de 2,5 g/L.

Figura 5. Ajuste dos modelos cinéticos.



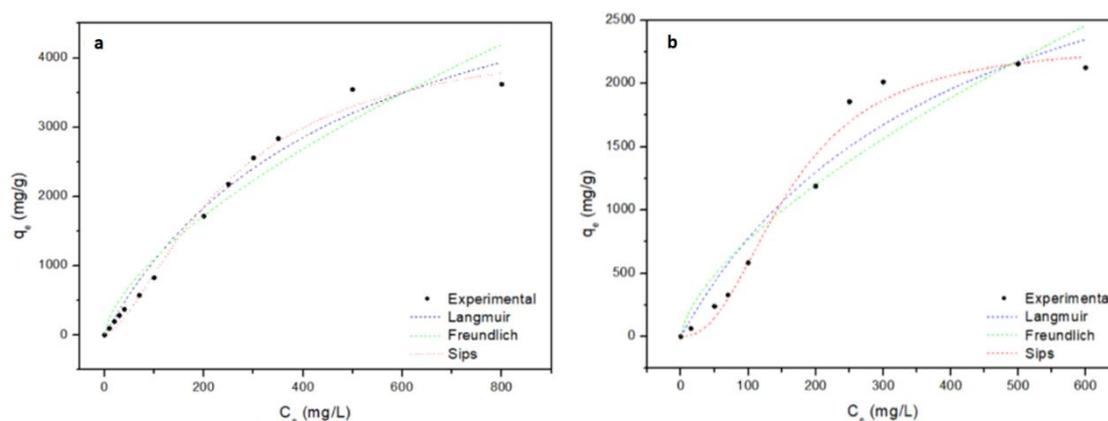
Fonte: Autores (2022).

Nota-se na Figura 5 (a), que a taxa de adsorção aumenta rapidamente no início do processo e torna-se lenta com o aumento do tempo de contato até atingir o equilíbrio. Essa rápida adsorção no início pode ser atribuída à adsorção superficial

que é fornecida pela grande quantidade de sítios de reação disponíveis na superfície (MARTINS *et al.*, 2015; MONDAL *et al.*, 2016; TOMUL *et al.*, 2019; TURK SEKULIC *et al.*, 2019). Valério Filho *et al.* (2021b) também estudou a remoção do nimesulida em um adsorvente produzido a partir do lodo de uma estação de tratamento de água e teve grande parte do nimesulida removido em 90 minutos, atingindo o equilíbrio em 120 minutos. O mesmo aconteceu com Martins *et al.* (2015) que estudou a remoção de um antibiótico em carvão ativado produzido a partir de cascas de macadâmia impregnado com NaOH e Mondal *et al.* (2016) que investigou a remoção do ibuprofeno em biocarvão de casca de feijão mungo ativado a vapor. Já Tomul *et al.* (2019) que utilizou casca de laranja para a produção do carvão ativado conseguiu remover o diclofenaco em 5 minutos, porém com uma dosagem de adsorvente de 2 g/L.

Na Figura 6 encontra-se os ajustes dos modelos de isoterma para o carvão ativado produzido (a) e para o carvão ativado comercial (b).

Figura 6. Ajuste dos modelos de isoterma.



Fonte: Autores (2022).

As curvas de equilíbrio obtidas indicam um processo de adsorção favorável, visto que o aumento da capacidade de adsorção e o aumento da concentração de adsorvato são proporcionais (BRIÃO *et al.*, 2018; VALÉRIO FILHO *et al.*, 2021a).

São classificadas como do tipo “L”, onde apresentam uma porção inclinada indicando forte afinidade entre o adsorvente e os adsorbatos em pequenas concentrações de equilíbrio. Isso implica que, mesmo em concentrações iniciais elevadas, os percentuais de remoção são altos. Em troca, a quantidade adsorvida se aproxima de um valor limite de altas concentrações de equilíbrio. A forma das curvas

não apresentaram um platô, o que pode sugerir que os sítios ativos dos carvões não foram completamente ocupado, e, esse tipo de curva está relacionada geralmente ao tipo L1 (FRÖHLICH; FOLETTTO; DOTTO, 2019; STREIT *et al.*, 2021; TOMUL *et al.*, 2019; TURK SEKULIC *et al.*, 2019).

Os resultados dos ajustes de isotermas do processo de adsorção do nimesulida para o carvão ativado produzido (AQT) e para o carvão ativado comercial (CC) podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores obtidos para os ajustes dos modelos de isoterma.

Adsorventes		Modelos		
		Langmuir	Freundlich	Sips
AQT	Parâmetros	$q_{m\acute{a}x.} = 6360,41$ $k_L = 0,002$	$n = 1,554$ $k_F = 56,806$	$q_{m\acute{a}x.} = 4382,30$ $k_s = 0,0002$ $n_s = 0,645$
	R^2	0,9807	0,9479	0,9927
	χ^2	35293,31	95479,03	13980,66
	EMR (%)	17,33	42,71	17,82
CC	Parâmetros	$q_{m\acute{a}x.} = 3933,63$ $k_L = 0,0025$	$n = 1,533$ $k_F = 37,837$	$q_{m\acute{a}x.} = 2321,30$ $k_s = 9,15E06$ $n_s = 0,438$
	R^2	0,9398	0,9023	0,9828
	χ^2	49679,61	80713,01	15036,71
	EMR (%)	36,66	52,89	17,13

Fonte: Autores (2022).

Entre os modelos de isotermas ajustados, foi possível verificar na Tabela 4, que o modelo de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para ambos os adsorventes, uma vez que apresentou os maiores valores para o R^2 e os menores valores para o erro relativo médio e qui-quadrado. Esse modelo sugere um mecanismo híbrido de adsorção, uma combinação das isotermas de Freundlich e Langmuir, onde a superfície do adsorvente não é homogênea e identifica-se uma distribuição energética dos sítios de adsorção (DOTTO, G. L.; LIMA; PINTO, 2012; FRÖHLICH; FOLETTTO; DOTTO, 2019; STREIT *et al.*, 2021).

Em pequenas concentrações de adsorvato esse modelo é reduzido eficientemente a Freundlich, porém, em concentrações elevadas presume-se uma adsorção em monocamadas como o modelo de Langmuir (DOTTO, G. L.; LIMA; PINTO, 2012). Nota-se que para o carvão produzido o valor de n esta mais próximo de

1, ou seja, está mais próximo do modelo de Langmuir e a adsorção na superfície foi controlada principalmente por adsorção em monocamada homogênea, o que concorda com a forma das isotermas obtidas com os dados experimentais (ROSA *et al.*, 2018).

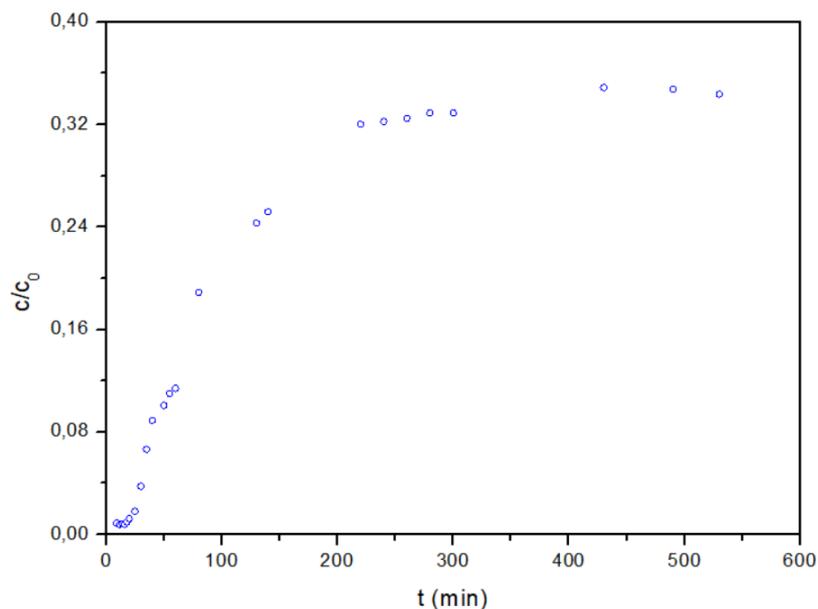
A capacidade máxima de adsorção estimada pelo modelo Sips para o carvão comercial é de 2321,30 mg/g, menor que o valor encontrado para o carvão produzido, que foi de 4382,30 mg/g com uma eficiência de remoção de 87%. Embora o CC tenha a maior área de superfície específica, isso demonstra que a contribuição do preenchimento dos poros para o mecanismo de adsorção não foi tão importante quanto as outras interações de superfície, como atração eletrostática e ligação de hidrogênio (TOMUL *et al.*, 2019).

As moléculas de adsorvato em meio aquoso tem a capacidade de gerar aglomerados tridimensionais na entrada da estrutura porosa, ao redor dos sítios hidrofílicos de oxigênio, obstruindo alguns sítios de adsorção disponíveis, indicando que alguns poros podem ser inacessíveis para moléculas adsorvidas de água (ÁLVAREZ-TORRELLAS *et al.*, 2016b; TOMUL *et al.*, 2019; TORRELLAS *et al.*, 2015). Esse fenômeno é descrito como mecanismo de adsorção de água ou efeito solvente, dado que a adsorção de água é potencializada em razão da interconexão dos aglomerados, originando regiões densas de água dentro dos poros. Assim, diversos estudos afirmam que a disputa entre a água adsorvida nos poros e micropoluentes é a principal causadora das alterações na capacidade de adsorção (FALLOU *et al.*, 2016; TERZYK, 2002; TORRELLAS *et al.*, 2015).

A capacidade máxima de adsorção de nimesulida encontrada nesse estudo é 10 vezes maior quando comparada com o maior resultado encontrado em outros autores que utilizaram diferentes adsorventes. Saucier *et al.* (2015) utilizou carvão ativado produzido a partir da casca de cacau e obteve uma capacidade máxima de adsorção de 74,81 mg/g, Valério Filho *et al.* (2021a) obteve 274,99 mg/g utilizando o carvão produzido a partir do lodo de uma estação de tratamento de água, Dos Reis *et al.*, (2016) alcançou 66,45 mg/g utilizando carvão ativado de lama de esgoto, Pauletto *et al.* (2021) utilizando carvão ativado comercial obteve 196,32 mg/g e Raupp *et al.* (2021) chegou a 353,27 mg/g com um carvão ativado produzido a partir do bagaço de azeitona.

Análises em leito fixo também foram feitas para o carvão ativado produzido. A curva de ruptura resultante dos experimentos de adsorção expressa nas formas de concentração de normalização (C_t/C_0) está representada na Figura 7.

Figura 7. Curva de ruptura da adsorção contínua com o adsorvente ativado quimicamente com H_3PO_4 e termicamente.



Fonte: Autores (2022).

A partir dos dados experimentais, as capacidades de adsorção na ruptura e saturação, e a zona de transferência de massa foram determinados. Os testes de adsorção contínua duraram em torno de 8 horas e o tempo de ruptura foi de 35 minutos, quando a concentração chegou a 5% da concentração inicial, com uma capacidade máxima de adsorção de 295,08 mg/g. Já o tempo de saturação ocorreu quando as concentrações começaram a ficar constantes apenas tendendo a concentração inicial, por volta dos 430 minutos, obtendo uma capacidade de adsorção máxima de 674,04 mg/g. O cálculo da ZTM, no qual se obteve 2,87cm, fornece um valor máximo correspondente à altura total do leito e quando a resistência à transferência de massa diminui, o valor da ZTM leva a condição ideal, sendo ZTM igual a zero e a curva de ruptura, uma função degrau (GONG *et al.*, 2015; TORRELLAS *et al.*, 2015).

A curva de ruptura do nimesulida mostrou um perfil mais acentuado, parecido com os perfis encontrados por Álvarez-Torrellas *et al.* (2016a), que teve uma

capacidade de adsorção de 115,1 mg/g para a adsorção do ibuprofeno e por Valério Filho *et al.* (2021a) na adsorção no nimesulida que obteve uma capacidade de adsorção de 217,28 mg/g.

A curva de ruptura depende do formato geométrico da coluna de adsorção, dos dados de equilíbrio e das condições de operação do processo. Se a adsorção ocorresse extremamente rápida, a curva apresentaria um formato linear, uma reta na vertical, visto que não possuiria nenhuma resistência à transferência de massa, exibindo apenas um atraso equivalente ao tempo de resistência da coluna, o que não é visto na Figura 7, pois, diversos fatores como a natureza do equilíbrio da adsorção, a vazão do efluente, a concentração do adsorbato e a altura do leito fazem com que se origine uma curva (DE FRANCO *et al.*, 2018; GUPTA; KHATRI, 2019; PIZZOLO, 2015; SBARDELLA *et al.*, 2018).

4 Conclusão

O adsorvente após passar pelo tratamento químico e térmico teve uma elevação no diâmetro de partículas, se aproximando do resultado encontrado para carvão comercial e uma área superficial específica de 153,4 m²/g. As análises de DRX mostraram que o material sofre degradação da celulose e tem uma redução da cristalinidade durante a produção do carvão ativado e no TGA constata-se também que este teve uma decomposição das hemicelulose. Os modelos matemáticos cinético e isotérmico que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram o pseudo segunda ordem, alcançando o equilíbrio em 45 minutos, e Sips, com uma capacidade máxima de adsorção de 4382,3 mg/g, respectivamente. No teste de leito fixo de adsorção contínua o carvão ativado produzido começou a saturar depois de 7h com uma capacidade máxima de adsorção em torno de 674,04 mg/g. O desempenho do adsorvente produzido a partir dos resíduos da casca de acácia negra apresentou resultados positivos e mostrou-se um adsorvente muito promissor no tratamento de contaminantes emergentes como os medicamentos.

Referências

- AHMED, Muthanna J. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 190, p. 274–282, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.073>
- AHMED, Muthanna J.; THEYDAN, Samar K. Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 219–226, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.014>
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 285–294, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00212-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00212-4)
- AL-HAMADANI, Yasir A.J. *et al.* Sonocatalytic degradation coupled with single-walled carbon nanotubes for removal of ibuprofen and sulfamethoxazole. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 162, p. 300–308, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.011>
- ALMEIDA, Juliano Da Silva M. *et al.* Redução do Teor de Prata e Chumbo de Águas Contaminadas Através do Uso de Material Adsorvente. **Revista Ciências do Ambiente On-Line**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 1–6, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/273455692_Reducacao_do_Teor_de_Prata_e_Chumbo_de_Aguas_Contaminadas_Atraves_do_Uso_de_Material_Adsorvente
- ÁLVAREZ-TORRELLAS, S. *et al.* Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 283, p. 936–947, 2016a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.023>
- ÁLVAREZ-TORRELLAS, S. *et al.* Synthesis of high surface area carbon adsorbents prepared from pine sawdust-*Onopordum acanthium* L. for nonsteroidal anti-inflammatory drugs adsorption. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 183, p. 294–305, 2016b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.077>
- ANDRADE, Taís Douglas *et al.* Adsorção de corante textil utilizando carvão ativado produzido a partir da palha de azevém. **10º SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO - SIEPE**, [s. l.], p. 6–11, 2018. Disponível em: <https://periodicos.unipampa.edu.br/index.php/SIEPE/article/view/100651>
- ANTUNES, MÁRJORE. **Utilização Do Bagaço Da Uva Isabel Para a Remoção De Diclofenaco De Sódio Em Meio Aquoso**. 93 f. 2011. - Universidade de Caxias do Sul, [s. l.], 2011. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/707>
- ARABIDIAN, V. C. *et al.* Obtenção De Carvão Ativado a Partir Do Bagaço Da Casca De Acácia-Negra E Sua Aplicação Como Adsorvente. [s. l.], p. 1862–1867, 2017.

Disponível em: <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2017-328>

ATKINS, Peter. **Físico-Química**. 7. ed. RJ: [s. n.], 2004.

BASU, Mousumi; GUHA, Arun K.; RAY, Lalitagauri. Adsorption of Lead on Lentil Husk in Fixed Bed Column Bioreactor. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 283, n. December 2018, p. 86–95, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.133>

BEAL, LADEMIR LUIZ; MONTEGGIA, LUIZ OLINTO; GIUSTINA, SAULO VARELA DELLA. OTIMIZAÇÃO DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE UMA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS DE PAPEL. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 283–289, 2006. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/esa/v11n3/a12v11n3.pdf>

BERNARDI, Rafaella Caroline; SOUZA, Fabio Regis De. PRESENÇA DE FÁRMACOS NOS RECURSOS HÍDRICOS : UMA REVISÃO PRESENCE OF DRUGS IN WATER RESOURCES : A REVIEW Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul -UEMS PRESENCE OF DRUGS IN WATER RESOURCES : A REVIEW. **Interbio**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 24–36, 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/280741717%0APRESENÇA>

BHADRA, Biswa Nath *et al.* Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 314, p. 50–58, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.127>

BORRELY, Sueli Ivone *et al.* Contaminação das águas por resíduos de medicamentos: ênfase ao cloridrato de fluoxetina. **O Mundo da Saúde**, [s. l.], v. 36, n. 4, p. 556–563, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.15343/0104-7809.2012364556563>

BOTERO, Wander Gustavo *et al.* Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, n. 8, p. 2018–2022, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000800007>

BOURIKAS, Kyriakos *et al.* Potentiometric mass titrations: Experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (PZC) of metal (hydr)oxides. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 107, n. 35, p. 9441–9451, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp035123v>

BOURIKAS, Kyriakos; KORDULIS, Christos; LYCOURGHOTIS, Alexis. Differential potentiometric titration: Development of a methodology for determining the point of zero charge of metal (hydr)oxides by one titration curve. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 39, n. 11, p. 4100–4108, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es048139n>

BRANDT, Emanuel Manfred Freire. **Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores uasb seguidos de pós-tratamento)**. 128 f. 2012. - Universidade Fedearl

de Minas Gerais, [s. l.], 2012. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUOS-95TGH5/1/disserta__o_brandt_2012.pdf

BREBU, Mihai; VASILE, Cornelia. Thermal degradation of lignin - A review. **Cellulose Chemistry and Technology**, [s. l.], v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.

BRIÃO, Giani V. *et al.* Highly efficient and reusable mesoporous zeolite synthesized from a biopolymer for cationic dyes adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 556, n. July, p. 43–50, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.08.019>

BRUCHET, Auguste *et al.* A broad spectrum analytical scheme for the screening of endocrine disruptors (EDs), pharmaceuticals and personal care products in wastewaters and natural waters. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 46, n. 3, p. 97–104, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0063>

CALISTO, Vânia *et al.* Single and multi-component adsorption of psychiatric pharmaceuticals onto alternative and commercial carbons. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 192, p. 15–24, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.029>

CASTRO-SILVA, M. A. *et al.* Microrganismos Associados Ao Tratamento De Águas De Abastecimento Com Coagulante Orgânico Vegetal (Tanato Quaternário De Amônio) – I. Microrganismos Filamentosos. **Estudos de Biologia**, [s. l.], v. 26, n. 54, p. 21–27, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.7213/reb.v26i54.21277>

CHAKRABORTY, Prasenjit *et al.* Elucidation of ibuprofen uptake capability of raw and steam activated biochar of Aegle marmelos shell: Isotherm, kinetics, thermodynamics and cost estimation. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 118, p. 10–23, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.06.015>

CHENG, Song *et al.* Comparison of activated carbon and iron/cerium modified activated carbon to remove methylene blue from wastewater. **Journal of Environmental Sciences (China)**, [s. l.], v. 65, p. 92–102, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.12.027>

COELHO, G.F. *et al.* Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em água. **Journal of Agronomic Sciences**, [s. l.], v. 3, p. 291–317, 2014.

COLOMBO, Andréia *et al.* BIOSSORÇÃO DOS ÍONS CÁDMIO E CHUMBO PELA CASCA DE SOJA. **XVIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**, [s. l.], p. 1–13, 2014. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/download/28331/18435>

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: [s. n.], 1999. ISSN 2311-5629. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/c4040063>

COSTA, Patricia D.; FURMANSKI, Luana M.; DOMINGUINI, Lucas. Produção,

Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 1272–1285, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150070>

DANISH, Mohammed; AHMAD, Tanweer. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 87, n. February, p. 1–21, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.003>

DE FRANCO, Marcela Andrea Espina *et al.* Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 181, p. 145–154, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.138>

DELGADO, Nasly *et al.* Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 236, n. January, p. 301–308, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.116>

DEMOGURSKI, Laura da Silva. **Remoção dos poluentes emergentes paracetamol e diclofenaco sódico por adsorção em carvão ativado em pó**. 63 f. 2019. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2019. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/200312>

DHANASEKARAN, P.; SATYA SAI, P. M.; GNANASEKAR, K. I. Fixed bed adsorption of fluoride by *Artocarpus hirsutus* based adsorbent. **Journal of Fluorine Chemistry**, [s. l.], v. 195, p. 37–46, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.01.003>

DO, Duong D. **Fundamentals of Diffusion and Adsorption in Porous Media**. [S. l.: s. n.], 1998. v. 2 Disponível em: https://doi.org/10.1142/9781860943829_0007

DOS REIS, Glaydson Simões *et al.* Activated carbon from sewage sludge for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous solutions. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 33, n. 11, p. 3149–3161, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0194-3>

DOTTO, G. L.; LIMA, E. C.; PINTO, L. A.A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 103, n. 1, p. 123–130, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.038>

DOTTO, Guilherme L. *et al.* Surface modification of chitin using ultrasound-assisted and supercritical CO₂ technologies for cobalt adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 295, p. 29–36, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.009>

DURIGAN, Marco A. Benedetti; VAZ, Sergio Renato; ZAMORA, Patricio Peralta. DEGRADAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES POR PROCESSOS FENTON E

FOTO-FENTON. **Química Nova**, [s. l.], v. 35, n. 7, p. 1381–1387, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S1063782606070165>

EGEA-CORBACHO, Agata; GUTIÉRREZ RUIZ, Santiago; QUIROGA ALONSO, José María. Removal of emerging contaminants from wastewater using nanofiltration for its subsequent reuse: Full-scale pilot plant. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 214, p. 514–523, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.297>

FACCHINI, Franciele. **AVALIAÇÃO SAZONAL DO EFLUENTE DO SISTEMA DE PÓS-TRATAMENTO COM WETLAND CONSTRUÍDO EM VINÍCOLA DA SERRA GAÚCHA**. 115 f. 2015. - Centro Universitário UNIVATES, [s. l.], 2015. Disponível em: <https://www.univates.br/bdu/handle/10737/944>

FALLOU, Hélène *et al.* Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths - Modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 166, p. 544–555, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.056>

FARNANE, M. *et al.* Dye removal from aqueous solution by raw maize corncob and h3po4 activated maize corncob. **Journal of Water Reuse and Desalination**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 214–224, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wrd.2017.179>

FILHO, R.W.R.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E.M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 283–288, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.5132/jbse.2007.03.012>

FIOL, Núria; VILLAESCUSA, Isabel. Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 79–84, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0139-0>

FOUREAUX, A. F.S. *et al.* Rejection of pharmaceutical compounds from surface water by nanofiltration and reverse osmosis. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 212, n. October 2018, p. 171–179, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.018>

FOUST, A. S. **Pincípio das Operações Unitárias**. 2. ed. [S. l.: s. n.], 1982. *E-book*.

FRANÇA, D. B. *et al.* Monitoring diclofenac adsorption by organophilic alkylpyridinium bentonites. **Chemosphere**, [s. l.], v. 242, p. 125109, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125109>

FROHLICH, Andressa Cristiana. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO MODIFICADO POR SONICAÇÃO E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE FÁRMACOS**. 74 f. 2019. - Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, [s. l.], 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/15984>

FRÖHLICH, Andressa Cristiana; FOLETTO, Edson Luiz; DOTTO, Guilherme Luiz. Preparation and characterization of NiFe₂O₄/activated carbon composite as potential magnetic adsorbent for removal of ibuprofen and ketoprofen pharmaceuticals from

aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 229, p. 828–837, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.037>

GEANKOPLIS, C. J. **Procesos de transporte u operaciones unitarias**. 3. ed. México: [s. n.], 1998. ISSN 14712458. *E-book*.

GHEMIT, Rima *et al.* Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems. **Groundwater for Sustainable Development**, [s. l.], v. 8, n. February, p. 520–529, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.02.004>

GILES, C. H. *et al.* Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, [s. l.], p. 3973–3993, 1960.

GONG, Ji Lai *et al.* Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 330, p. 148–157, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.068>

GOVINDASAMY, Mani *et al.* Highly sensitive determination of non-steroidal anti-inflammatory drug nimesulide using electrochemically reduced graphene oxide nanoribbons. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 52, p. 33043–33051, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7ra02844j>

GUPTA, Kanika; KHATRI, Om P. Fast and efficient adsorptive removal of organic dyes and active pharmaceutical ingredient by microporous carbon: Effect of molecular size and charge. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 378, n. June, p. 122218, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122218>

HARO, Nathalia Kummenauer. **Remoção dos fármacos atenolol, paracetamol e ampicilina por adsorção em carvão ativado**. 131 f. 2017. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2017. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/172254>

HEUMANN, W. L. **Industrial air pollution control system**. New York: McGraw-Hill, 1997. ISSN 19406029.v. 1 Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-61779-142-0_6

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1205/095758298529696>

HOC THANG, Nguyen *et al.* Methylene blue adsorption mechanism of activated carbon synthesised from cashew nut shells. **RSC Advances**, [s. l.], v. 11, n. 43, p. 26563–26570, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d1ra04672a>

HUANG, Zhujian *et al.* Performance evaluation of integrated adsorption-nanofiltration system for emerging compounds removal: Exemplified by caffeine, diclofenac and

octylphenol. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 231, n. October 2018, p. 121–128, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.092>

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produção da extração vegetal e da silvicultura 2019. **Produção da extração vegetal e da silvicultura**, [s. l.], v. 30, p. 48, 2020.

ITANKAR, Nilisha; PATIL, Yogesh. Employing waste to manage waste: Utilizing waste biomaterials for the elimination of hazardous contaminant [Cr(VI)] from aqueous matrices. **Journal of Contaminant Hydrology**, [s. l.], v. 239, n. December 2020, p. 103775, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2021.103775>

JARIA, Guilaine *et al.* Production of highly efficient activated carbons from industrial wastes for the removal of pharmaceuticals from water—A full factorial design. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 370, n. February 2018, p. 212–218, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.053>

JAURIS, I. M. *et al.* Adsorption of anti-inflammatory nimesulide by graphene materials: A combined theoretical and experimental study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 19, n. 33, p. 22099–22110, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7cp04272h>

KAUR, Gurleenjot; SINGH, Neetu; RAJOR, Anita. Ofloxacin adsorptive interaction with rice husk ash: Parametric and exhausted adsorbent disposability study. **Journal of Contaminant Hydrology**, [s. l.], v. 236, n. August 2020, p. 103737, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103737>

KEBEDE, Temesgen Girma; DUBE, Simiso; NINDI, Mathew Muzi. Biopolymer electrospun nanofibres for the adsorption of pharmaceuticals from water systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 103330, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103330>

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Soft Matter**, [s. l.], v. 24, p. 1–39, 1898. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2sm25489a>

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>

LE, Thai Hoang *et al.* Removal of antibiotic residues, antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes in municipal wastewater by membrane bioreactor systems. **Water Research**, [s. l.], v. 145, p. 498–508, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.060>

LESSA, Luciana Rodrigues; MELO, Fernanda De; CARIELLO, Regazio. ADSORÇÃO DO PARACETAMOL EM CARVÃO ATIVADO: REGRESSÃO DA CITOTÓXICIDADE E MUTAGÊNICIDADE NO SISTEMA *Allium cepa*. **Revista Hórus**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 44–54, 2017. Disponível em: <http://periodicos.estacio.br/index.php/revistahorus/article/view/4196>

LI, Zichao *et al.* Adsorption of ibuprofen on organo-sepiolite and on zeolite/sepiolite heterostructure: Synthesis, characterization and statistical physics modeling. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 371, n. March, p. 868–875, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.138>

LIMA, Diego Roberto Sousa *et al.* Fármacos e desreguladores endócrinos em águas Brasileiras: Ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 22, n. 6, p. 1043–1054, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1413-41522017165207>

LIMA, Amanda Barbosa *et al.* Determinação de nimesulida por análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica de múltiplos pulsos. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 36, n. 9, p. 1296–1302, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000900004>

LIMA, Diana Ramos *et al.* Removal of amoxicillin from simulated hospital effluents by adsorption using activated carbons prepared from capsules of cashew of Para. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 26, n. 16, p. 16396–16408, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04994-6>

LINHARES, Felipe de Aguiar; MARCÍLIO, Nilson Romeu; MELO, Pedro Juarez. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia cum Industria**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 74–79, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.18226/23185279.v4iss2p74>

LIU, Ying *et al.* Adsorptive removal of sulfamethazine and sulfamethoxazole from aqueous solution by hexadecyl trimethyl ammonium bromide modified activated carbon. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 564, n. November 2018, p. 131–141, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.12.041>

LOPES, Christian Wittee *et al.* SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS DERIVADOS DO SABUGO DE MILHO. **Perspectiva**, [s. l.], v. 37, n. 139, p. 27–35, 2013. Disponível em: <http://docplayer.com.br/40911252-Sintese-e-caracterizacao-de-carvoes-ativados-derivados-do-sabugo-de-milho.html>

MARTINS, Alessandro C. *et al.* Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 260, p. 291–299, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.017>

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. [S. l.: s. n.], 1993. *E-book*.

MEMLAK, D. M. Aplicação de coluna de leito fixo na adsorção e dessorção mono e multicomponente de metais tóxicos presentes em água utilizando adsorvente alternativo. [s. l.], p. 87, 2019.

MICHELAN, DENISE CONCEIÇÃO *et al.* Desempenho das etapas de tratamento de água da estação de tratamento de água Poxim. **SCIENTIA CUM INDUSTRIA**, [s. l.],

v. 7, n. 3, p. 7–14, 2019. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/333991966_Desempenho_das_etapas_de_tratamento_de_agua_da_estacao_de_tratamento_de_agua_Poxim

MOHAMMED, Fadhil Muhi. **Modelling and Design of Water Treatment Processes Using Adsorption and Electrochemical Regeneration**. 1–236 f. 2011. - Faculty of Engineering and Physical Sciences, [s. l.], 2011. Disponível em: <https://www.escholar.manchester.ac.uk/uk-ac-man-scw:128947>

MONDAL, Sandip *et al.* Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: Equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 182, p. 581–594, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.018>

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>

MOREIRA, Danna Rodrigues. **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia**. 79 f. 2010. - Universidade Católica do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2010. Disponível em: <http://tede2.pucrs.br/tede2/handle/tede/3158>

MORENO-PÉREZ, Jaime *et al.* Three-dimensional mass transport modeling of pharmaceuticals adsorption inside ZnAl/biochar composite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 614, n. January, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126170>

NAS, Bilgehan *et al.* Comparison of advanced biological treatment and nature-based solutions for the treatment of pharmaceutically active compounds (PhACs): A comprehensive study for wastewater and sewage sludge. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 779, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146344>

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. 2. ed. Fortaleza: [s. n.], 2020. *E-book*.

NAZEM, Mohammad Amin; ZARE, Masoud Habibi; SHIRAZIAN, Saeed. Preparation and optimization of activated nano-carbon production using physical activation by water steam from agricultural wastes. **RSC Advances**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 1463–1475, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9ra07409k>

NETO, Vicente de Oliveira Souza *et al.* **Equilibrium and Kinetic Studies in Adsorption of Toxic Metal Ions Wastewater Treatment**. [S. l.: s. n.], 2013. *E-book*.

OLIVEIRA, Allan Patrick *et al.* CARACTERÍSTICAS E UTILIZAÇÃO DO AZEVÉM (*Lolium multiflorum* L.) NA ALIMENTAÇÃO DE RUMINANTES – REVISÃO DE LITERATURA. **Revista Científica Rural**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 245–259, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.30945/rcr-v21i3.2792>

OLIVEIRA, Renata Farias; SCHREDER, Nádia Terezinha; LODI, Luciana Ferreira. Avaliação do uso de ultrassom na modificação do resíduo de *Crambe abyssinica* para uso como biossorvente na adsorção de paracetamol. **Congresso ABES**, [s. l.], p. 1–5, 2017. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/ultrassom-residuo-biossorvente-paracetamol/>

PACHECO, INGRID DA SILVA. **Remoção Dos Contaminantes Emergentes Diclofenaco E Ibuprofeno Por Adsorção Em Argilas Aniônicas: Processo Em Batelada**. 86 f. 2019. - Universidade Federal de Uberlândia, [s. l.], 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/24234>

PATAWAT, Chantakorn *et al.* Preparation of activated carbon from *Dipterocarpus alatus* fruit and its application for methylene blue adsorption. **RSC Advances**, [s. l.], v. 10, n. 36, p. 21082–21091, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0ra03427d>

PAULETTO, Paola S. *et al.* Adsorption mechanisms of single and simultaneous removal of pharmaceutical compounds onto activated carbon: Isotherm and thermodynamic modeling. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 336, p. 116203, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.116203>

PEREIRA, P. H. F.; PEIXOTO, A. L. C.; SILVA, M. L. C. P. Estudo da adsorção do surfatante catiônico brometo de cetiltrimetil amônio em diferentes matrizes inorgânicas preparadas via nióbio metálico. **Cerâmica**, [s. l.], v. 55, n. 336, p. 365–370, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0366-69132009000400005>

PEZOTI, Osvaldo *et al.* Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 20, n. 6, p. 4401–4407, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.007>

PHAM, Thi Huong; PARK, Jun Woo; KIM, Tae Young. Enhanced photodegradation of paracetamol from water by cobalt doped graphitic carbon nitride. **Solar Energy**, [s. l.], v. 215, n. December 2020, p. 151–156, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.12.034>

PIZZOLO, Jujana Pavei. **AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DE SOLUTO E DE CORRELAÇÕES PARA ESTIMATIVA DE PERDA DE CARGA EM FILTRAÇÃO DESCENDENTE COM LEITO GRANULAR**. 120 f. 2015. - Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1145/3132847.3132886>

RAMIREZ, Nathalia *et al.* Capacitive behavior of activated carbons obtained from coffee husk. **RSC Advances**, [s. l.], v. 10, n. 62, p. 38097–38106, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0ra06206e>

RAUPP, Íris Nunes *et al.* Development and characterization of activated carbon from olive pomace: experimental design, kinetic and equilibrium studies in nimesulide adsorption. **Materials**, [s. l.], v. 14, n. 22, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma14226820>

REIS, Priscila Ferreira. **INVESTIGAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE**

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS HÍBRIDAS MODIFICADAS COM L-CISTEÍNA NA REMOÇÃO DE CHUMBO DE SOLUÇÕES AQUOSAS. 60 f. 2020. - Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Barília, [s. l.], 2020. Disponível em: <https://repositorio.unb.br/handle/10482/38837>

RIBEIRO, Priscila Baruffi *et al.* Adsorption of Hexavalent Chromium Simulated Effluent Using Fly Ash From Coal Gasification: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamics. **Brazilian Journal of Development**, [s. l.], v. 6, n. 8, p. 58664–58679, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.34117/bjdv6n8-323>

RIBEIRO, Andreza Portella *et al.* **Poluição dos solos: Um inimigo oculto.** Botucatu, SP: [s. n.], 2019. *E-book*.

RODRIGUES, Josiane Santiago *et al.* Presença de fármacos e hormônios na água: uma análise cienciométrica. **Society and Development**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 01–22, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/327935527_Presenca_de_farmacos_e_hormonios_na_agua_uma_analise_cienciometrica

ROSA, Ana Lúcia Denardin da *et al.* Biosorption of rhodamine B dye from dyeing stones effluents using the green microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 198, p. 1302–1310, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.128>

SÁENZ-ROBLERO, Bryan *et al.* Removal of cimetidine, ketoprofen and naproxen by heterogeneous catalytic ozonation over volcanic sand at low pH. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 37, n. April, p. 101461, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101461>

SANTOS, Andressa. Argilas Montmorilonitas Naturais E Modificadas Com Surfactante Aplicadas Na Adsorção Do Azul De Metileno E P-Nitrofenol Em Solução Aquosa. [s. l.], 2010.

SAUCIER, Caroline *et al.* Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 289, p. 18–27, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.026>

SBARDELLA, Luca *et al.* Advanced biological activated carbon filter for removing pharmaceutically active compounds from treated wastewater. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 636, p. 519–529, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.214>

SCHNEIDER, Lara Talita. **CASCA DE ARROZ COMO AGENTE ADSORVENTE NO TRATAMENTO DE ÓLEO RESIDUAL.** 81 f. 2017. - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, [s. l.], 2017. Disponível em: http://tede.unioeste.br/bitstream/tede/2997/5/Lara_Talita_Schnider.pdf

SHAYESTEH, Hadi; NODEHI, Reza; RAHBAR-KELISHAMI, Ahmad. Trimethylamine functionalized clay for highly efficient removal of diclofenac from contaminated water:

Experiments and theoretical calculations. **Surfaces and Interfaces**, [s. l.], v. 20, n. June, p. 100615, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100615>

SIGNORELLI, S. C. M. *et al.* DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DE BIOMASSA DE PLANTAS DO NORDESTE DO BRASIL E SEUS BIOCARVÕES E AVALIAÇÃO DA AFINIDADE METÁLICA PARA OS ÍONS Cu⁺², Ni⁺² e Cr⁺³. [s. l.], p. 1062–1067, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2017-195>

SILVA, DIEGO OLIVEIRA E; CARVALHO, ANTONIO R. P. Tratamento de Efluentes. **Kurita**, [s. l.], p. 1–5, 2020. Disponível em: kurita.com.br/index.php/artigos-tecnicos/tratamento-de-efluentes/#:~:text=1

SILVA, gustavo henrique trindade da. O que devemos saber sobre medicamentos. **ANVISA-Agencia Nacional de Vigilância Sanitária**, [s. l.], p. 1–204, 2010.

SILVA, N. C. R. **Adsorção De Ácido Acetilsalicílico Em Solução Aquosa Por Carvão Ativado E Bagaço De Cana-De-Açúcar**. 204 f. 2017. - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, [s. l.], 2017. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/2861>

SITE, Alessandro Delle. 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**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 187–439, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1347984>

SMILJANIĆ, Danijela *et al.* Removal of emerging contaminants from water by zeolite-rich composites: A first approach aiming at diclofenac and ketoprofen. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 298, n. December 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110057>

SOUSA, M. C. S. **ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO ENDOCARPO DO COCO BABAÇU (*Attalea speciosa*)**. 65 f. 2018. - Universidade Federal do Pampa, [s. l.], 2018. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/jspui/handle/rii/4603>

SOUZA, Natallia Britto Azevedo *et al.* Produção De Carvão Ativado a Partir Do Resíduo Da Casca Da Acácia Negra (*Acacia Mearnsii* De Wild) Para O Branqueamento Do Óleo De Arroz. **Desvendando a Engenharia: sua abrangência e multidisciplinaridade - Volume 2**, [s. l.], p. 363–378, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.37885/210705437>

SPALTRO, Agustín *et al.* Removal of paracetamol from aqueous solution by activated carbon and silica. Experimental and computational study. **Journal of Contaminant Hydrology**, [s. l.], v. 236, n. September 2020, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103739>

STARLING, Maria Clara V.M.; AMORIM, Camila C.; LEÃO, Mônica Maria D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 372, n. April 2018,

p. 17–36, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>

STREIT, Angélica F.M. *et al.* Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry. **Chemosphere**, [s. l.], v. 262, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128322>

SUN, Yuanyuan *et al.* Characterization and ciprofloxacin adsorption properties of activated carbons prepared from biomass wastes by H₃PO₄ activation. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 217, p. 239–244, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.047>

TAHA, Mohd F *et al.* Removal of Ni (II), Zn (II) and Pb (II) ions from Single Metal Aqueous Solution using Activated Carbon Prepared from Rice Husk. **International Journal of Environment, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 12, p. 855–860, 2011.

TANG, Shoufeng *et al.* Evaluation of antibiotic oxytetracycline removal in water using a gas phase dielectric barrier discharge plasma. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 226, n. August, p. 22–29, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.022>

TERZYK, Artur P. Describing adsorption of paracetamol from aqueous solution on carbons while utilizing the most widespread isotherm models - The impact of surface carbonyl and basic groups. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 247, n. 2, p. 507–510, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8204>

TOMUL, Fatma *et al.* Efficient removal of anti-inflammatory from solution by Fe-containing activated carbon: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 238, n. October 2018, p. 296–306, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.088>

TORRELLAS, Silvia Álvarez *et al.* Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 279, p. 788–798, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.104>

TURK SEKULIC, Maja *et al.* Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 125, p. 50–63, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.007>

USHA RANI, Malothu *et al.* Corn husk derived activated carbon with enhanced electrochemical performance for high-voltage supercapacitors. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 471, n. May, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228387>

VALÉRIO FILHO, ALAORKULMAN, Raíssa Xavaré *et al.* Optimization of cationic dye removal using a high surface area-activated carbon from water treatment sludge. **Bulletin of Materials Science**, [s. l.], v. 44, n. 1, 2021. Disponível em:

<https://doi.org/10.1007/s12034-020-02333-x>

VALÉRIO FILHO, Alaor. **CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA APLICADO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES**. 99 f. 2021. - Universidade Federal do Pampa, [s. l.], 2021.

VALÉRIO FILHO, Alaor *et al.* High-performance Removal of Anti-inflammatory Using Activated Carbon from Water Treatment Plant Sludge : Fixed-bed and Batch Studies. **Research Square**, [s. l.], p. 283, 2021a.

VALÉRIO FILHO, Alaor *et al.* High-performance removal of anti-inflammatory using activated carbon from water treatment plant sludge: fixed-bed and batch studies. **Research Square**, [s. l.], p. 283, 2021b. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-338372/v1>

VARGAS, Alexandro M.M. *et al.* Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 168, n. 2, p. 722–730, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.067>

VIEIRA, Yasmin *et al.* Effective treatment of hospital wastewater with high-concentration diclofenac and ibuprofen using a promising technology based on degradation reaction catalyzed by Fe₀ under microwave irradiation. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 783, p. 146991, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146991>

VITOR, Paulo; LEAL, Brandão; MAGRIOTIS, Zuy Maria. Adsorção de eteramina em caulinita natural e tratada com H₂O₂ : proposição de alternativas para o tratamento de efluentes de mineração Adsorption of etheramine in natural kaolinite and treated with peroxide (H₂O₂): alternatives for the treatment of m. [s. l.], 2019.

WANG, Lu *et al.* Behavior of tetracycline and macrolide antibiotics in activated sludge process and their subsequent removal during sludge reduction by ozone. **Chemosphere**, [s. l.], v. 206, p. 184–191, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.180>

YANG, Haiping *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, [s. l.], v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

YANG, Weilu *et al.* Highly efficient and stable Fe^{II}/Fe^{III} LDH carbon felt cathode for removal of pharmaceutical ofloxacin at neutral pH. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 393, n. January, p. 122513, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122513>

ZDARTA, Jakub *et al.* Robust biodegradation of naproxen and diclofenac by laccase immobilized using electrospun nanofibers with enhanced stability and reusability. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 103, n. January, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109789>

5 CONCLUSÃO

O carvão ativado produzido impregnado com H_3PO_4 teve uma área superficial específica de $153,4 \text{ m}^2/\text{g}$ e o diâmetro de partículas e a massa específica real próximo ao do carvão ativado comercial. As análises de DRX mostraram que o material sofreu degradação da celulose e tem uma redução da cristalinidade durante a produção dos adsorventes até chegar ao carvão ativado e no TGA constata-se também que o ácido causou uma decomposição das hemicelulose.

Na adsorção em batelada, o AQT teve um tempo de equilíbrio de 45 minutos, se ajustando melhor ao modelo de pseudo segunda ordem, assim como o CAP, com um tempo de equilíbrio de 10 minutos, enquanto o carvão ativado comercial levou mais de 1h para ambas as condições de operação. As curvas de isotermas foram melhor ajustadas pelo modelo de Langmuir para o CAP, apresentando uma capacidade de adsorção de $518,20 \text{ mg/g}$, e pelo modelo de Sips para AQT com uma capacidade máxima de adsorção do nimesulida de $4382,3 \text{ mg/g}$, com uma eficiência de remoção de 87%. O AQT apresentou os melhores resultados na adsorção do nimesulida pois foi feito um planejamento experimental para analisar os efeitos da massa de adsorvente, concentração de adsorbato e pH na capacidade de adsorção e eficiência de remoção, onde foi possível encontrar os melhores parâmetros para a realização do processo de adsorção, que corresponde ao menor valor de dosagem de adsorvente e pH em maiores concentrações, e assim conseguir as melhores condições e resultados possíveis.

Nos ensaios de adsorção contínua o carvão ativado produzido começou a saturar depois dos 430 minutos com uma capacidade máxima de adsorção de $674,04 \text{ mg/g}$. O desempenho dos adsorventes produzidos a partir dos resíduos da casca de acácia negra apresentaram resultados satisfatórios, visto que todos foram capazes de adsorver o nimesulida, com destaque para o carvão ativado produzido que teve os melhores resultados de capacidade máxima de adsorção e pode ser apontado como um adsorvente muito promissor no tratamento de contaminantes emergentes como os medicamentos

6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar seguimento ao presente estudo, sugere-se para trabalhos futuros:

- a) Fazer análises de MEV, FTIR e FRX nos materiais adsorventes;
- b) Realizar estudos de ajuste de cinética de difusão intrapartícula;
- c) Realizar estudos de termodinâmica;
- d) Realizar estudos de adsorção com outros fármacos e efluentes reais;
- e) Ajustar os dados de leito fixo em modelos como de Thomas e Yoon-Nelson;
- f) Realizar estudos de potencial de carga zero
- g) Realizar estudos de dessorção.

REFERÊNCIAS

AGEFLOR – Associação Gaúcha de Empresas Florestais. **Mapas - A indústria de base florestal no Rio Grande do Sul: Anos base 2016**. Porto Alegre. 2017. Disponível em <http://www.ageflor.com.br/noticias/biblioteca/mapas-a-industria-de-base-florestal-no-rs-2017>. Acesso em: 20 mar. 2021.

AHMED, M. J. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 190, p. 274–282, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.073>. Acesso em: 10 dez. 2021.

AHMED, M. J.; THEYDAN, S. K. Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 219–226, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.05.014>. Acesso em: 10 dez. 2021.

AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 285–294, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00212-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00212-4). Acesso em: 5 abr. 2021.

ALMEIDA, J. S. M. *et al.* Redução do Teor de Prata e Chumbo de Águas Contaminadas Através do Uso de Material Adsorvente. **Revista Ciências do Ambiente On-Line**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 1–6, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/273455692_Reducacao_do_Teor_de_Prata_e_Chumbo_de_Aguas_Contaminadas_Atraves_do_Uso_de_Material_Adsorvente. Acesso em: 7 nov. 2021.

ANTUNES, M. **Utilização Do Bagaço Da Uva Isabel Para a Remoção De Diclofenaco De Sódio Em Meio Aquoso**. 93 f. 2011. - Universidade de Caxias do Sul, [s. l.], 2011. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/707>. Acesso em: 10 dez. 2021.

ATKINS, P. **Físico-Química**. 7. ed. RJ: [s. n.], 2004.

BEAL, L. L.; MONTEGGIA, L. O.; GIUSTINA, S. V. D. Otimização de uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria de embalagens de papel. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 283–289, 2006. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/esa/v11n3/a12v11n3.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2021.

BERNARDI, R. C.; SOUZA, F. R. Presença de fármacos nos recursos hídricos : uma revisão presence of drugs in water resources : a review Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul -UEMS PRESENCE OF DRUGS IN WATER RESOURCES: A REVIEW. **Interbio**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 24–36, 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/280741717%0APRESENÇA>. Acesso em: 11 mai. 2021.

BOONAMNUAYVITAYA, V.; CHAIYA, C.; TANTHAPANICHAKOON, W.;

JARUDILOKKUL, S. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. **Separation and Purification Technology**, p. 11-22, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586603001102>. Acesso em: 19 jan. 2021.

BORRELY, S. I. *et al.* Contaminação das águas por resíduos de medicamentos: ênfase ao cloridrato de fluoxetina. **O Mundo da Saúde**, [s. l.], v. 36, n. 4, p. 556–563, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.15343/0104-7809.2012364556563>. Acesso em: 8 abr. 2021.

BOTERO, W. G. *et al.* Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, n. 8, p. 2018–2022, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000800007>. Acesso em: 15 jun. 2021.

BOURIKAS, K. *et al.* Potentiometric mass titrations: Experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (PZC) of metal (hydr)oxides. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 107, n. 35, p. 9441–9451, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp035123v>. Acesso em: 2 mai. 2021.

BOURIKAS, K.; KORDULIS, C.; LYCOURGHIOTIS, A. Differential potentiometric titration: Development of a methodology for determining the point of zero charge of metal (hydr)oxides by one titration curve. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 39, n. 11, p. 4100–4108, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es048139n>. Acesso em: 10 jun. 2021.

BRANDT, E. M. F. **Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores uasb seguidos de pós-tratamento)**. 128 f. 2012. - Universidade Federal de Minas Gerais, [s. l.], 2012. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUOS-95TGH5/1/disserta__o_brandt_2012.pdf. Acesso em: 6 mar. 2021.

BRUCHET, A. *et al.* A broad spectrum analytical scheme for the screening of endocrine disruptors (EDs), pharmaceuticals and personal care products in wastewaters and natural waters. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 46, n. 3, p. 97–104, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0063>. Acesso em: 20 abr. 2021.

CALISTO, V. *et al.* Single and multi-component adsorption of psychiatric pharmaceuticals onto alternative and commercial carbons. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 192, p. 15–24, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.029>. Acesso em: 25 mai. 2021.

CASTRO-SILVA, M. A. *et al.* Microrganismos Associados Ao Tratamento De Águas De Abastecimento Com Coagulante Orgânico Vegetal (Tanato Quaternário De Amônio) – I. Microrganismos Filamentosos. **Estudos de Biologia**, [s. l.], v. 26, n. 54, p. 21–27, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.7213/reb.v26i54.21277>. Acesso em: 5 abr. 2021.

CHAKRABORTY, P. *et al.* Elucidation of ibuprofen uptake capability of raw and steam

activated biochar of Aegle marmelos shell: Isotherm, kinetics, thermodynamics and cost estimation. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 118, p. 10–23, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.06.015>. Acesso em: 10 ago. 2021.

COELHO, G.F. *et al.* Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em água. **Journal of Agronomic Sciences**, [s. l.], v. 3, p. 291–317, 2014. Acesso em: 6 jun. 2021.

COLOMBO, A. *et al.* Biossorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja. **XVIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**, [s. l.], p. 1–13, 2014. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/download/28331/18435>. Acesso em: 10 mar. 2021.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: [s. n.], 1999. ISSN 2311-5629. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/c4040063>.

COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 1272–1285, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150070>. Acesso em: 20 jun. 2021.

DEMBOGURSKI, L. S. **Remoção dos poluentes emergentes paracetamol e diclofenaco sódico por adsorção em carvão ativado em pó**. 63 f. 2019. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2019. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/200312>. Acesso em: 3 mai. 2021.

DHANASEKARAN, P.; SATYA SAI, P. M.; GNANASEKAR, K. I. Fixed bed adsorption of fluoride by *Artocarpus hirsutus* based adsorbent. **Journal of Fluorine Chemistry**, [s. l.], v. 195, p. 37–46, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.01.003>. Acesso em: 10 jul. 2021.

DO, Duong D. **Fundamentals of Diffusion and Adsorption in Porous Media**. [S. l.: s. n.], 1998. v. 2 Disponível em: https://doi.org/10.1142/9781860943829_0007

DOTTO, G. L.; LIMA, E. C.; PINTO, L. A.A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 103, n. 1, p. 123–130, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.038>. Acesso em: 16 ago. 2021.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; ZAMORA, P. P. Degradação de poluentes emergentes por processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, [s. l.], v. 35, n. 7, p. 1381–1387, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S1063782606070165>. Acesso em: 9 mai. 2021.

FACCHINI, F. **Avaliação sazonal do efluente do sistema de pós-tratamento com wetland construído em vinícola da serra gaúcha**. 2015. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Centro Universitário UNIVATES, Lajeado. 2015. Disponível em: <https://www.univates.br/bdu/handle/10737/944>. Acesso em: 10 mai. 2021.

FILHO, R. W. R.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E.M. Poluentes Emergentes

como Desreguladores Endócrinos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 283–288, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.5132/jbse.2007.03.012>. Acesso em: 2 mar. 2021.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 79–84, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0139-0>. Acesso em: 8 ago. 2021.

FOUST, A. S. **Pincípio das Operações Unitárias**. 2. ed. [S. l.: s. n.], 1982. *E-book*.

FROHLICH, A. C. **Produção e caracterização de carvão ativado modificado por sonicação e sua aplicação na adsorção de fármacos**. 2019. Dissertação (mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Santa Maria, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/15984>. Acesso em: 22 set. 2021.

FRÖHLICH, A. C.; FOLETTI, E. L.; DOTTO, G. L. Preparation and characterization of NiFe₂O₄/activated carbon composite as potential magnetic adsorbent for removal of ibuprofen and ketoprofen pharmaceuticals from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 229, p. 828–837, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.037>. Acesso em: 6 set. 2021.

GEANKOPLIS, C. J. **Procesos de transporte u operaciones unitarias**. 3. ed. México: [s. n.], 1998. ISSN 14712458. *E-book*.

GHEMIT, R. *et al.* Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems. **Groundwater for Sustainable Development**, [s. l.], v. 8, n. February, p. 520–529, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.02.004>. Acesso em: 12 set. 2021.

GILES, C. H. *et al.* Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, [s. l.], p. 3973–3993, 1960. Acesso em: 2 jun. 2021.

GONG, J. L. *et al.* Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 330, p. 148–157, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.068>. Acesso em: 19 jul. 2021.

GOVINDASAMY, M. *et al.* Highly sensitive determination of non-steroidal anti-inflammatory drug nimesulide using electrochemically reduced graphene oxide nanoribbons. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 52, p. 33043–33051, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7ra02844j>. Acesso em: 29 set. 2021.

GUPTA, K.; KHATRI, O. P. Fast and efficient adsorptive removal of organic dyes and active pharmaceutical ingredient by microporous carbon: Effect of molecular size and charge. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 378, n. June, p. 122218, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122218>. Acesso em: 11 out. 2021.

HAIMOURS, N.M.; EMEISH, S. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. **WasmanWaste Management** 26 (2006) p. 651–660. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X05002175?via%3Dihub>. Acesso em: 19 jan. 2021.

HARO, N. K.. **Remoção dos fármacos atenolol, paracetamol e ampicilina por adsorção em carvão ativado**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/172254>. Acesso em: 5 out. 2021.

HEUMANN, W. L. **Industrial air pollution control system**. New York: McGraw-Hill, 1997. ISSN 19406029.v. 1 Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-61779-142-0_6

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1205/095758298529696>

HOC THANG, N. *et al.* Methylene blue adsorption mechanism of activated carbon synthesised from cashew nut shells. **RSC Advances**, [s. l.], v. 11, n. 43, p. 26563–26570, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d1ra04672a>. Acesso em: 06 out. 2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produção da extração vegetal e da silvicultura 2019. **Produção da extração vegetal e da silvicultura**, [s. l.], v. 30, p. 48, 2020. Acesso em: 1 out. 2021.

ITANKAR, N.; PATIL, Y.. Employing waste to manage waste: Utilizing waste biomaterials for the elimination of hazardous contaminant [Cr(VI)] from aqueous matrices. **Journal of Contaminant Hydrology**, [s. l.], v. 239, n. December 2020, p. 103775, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2021.103775>. Acesso em: 08 jun. 2021.

JARIA, G. *et al.* Production of highly efficient activated carbons from industrial wastes for the removal of pharmaceuticals from water—A full factorial design. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 370, n. February 2018, p. 212–218, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.053>. Acesso em: 19 set. 2021.

JAURIS, I. M. *et al.* Adsorption of anti-inflammatory nimesulide by graphene materials: A combined theoretical and experimental study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 19, n. 33, p. 22099–22110, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7cp04272h>. Acesso em: 21 mar. 2021.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Soft Matter**, [s. l.], v. 24, p. 1–39, 1898. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2sm25489a>. Acesso em: 10 jul. 2021.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>. Acesso em: 21 abr. 2021.

LESSA, L. R.; MELO, F.; CARIELLO, R. Adsorção do paracetamol em carvão ativado: regressão da citotóxicidade e mutagênica no sistema *Allium cepa*. **Revista Hórus**,

[s. l.], v. 12, n. 1, p. 44–54, 2017. Disponível em: <http://periodicos.estacio.br/index.php/revistahorus/article/view/4196>. Acesso em: 01 out. 2021.

LIMA, D. R. S. *et al.* Fármacos e desreguladores endócrinos em águas Brasileiras: Ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 22, n. 6, p. 1043–1054, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1413-41522017165207>. Acesso em: 05 jun. 2021.

LIMA, A. B. *et al.* Determinação de nimesulida por análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica de múltiplos pulsos. **Química Nova**, [s. l.], v. 36, n. 9, p. 1296–1302, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000900004>. Acesso em: 16 dez 2021.

LIMA, D. R. *et al.* Removal of amoxicillin from simulated hospital effluents by adsorption using activated carbons prepared from capsules of cashew of Para. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 26, n. 16, p. 16396–16408, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04994-6>. Acesso em: 22 set. 2021.

LIU, Y. *et al.* Adsorptive removal of sulfamethazine and sulfamethoxazole from aqueous solution by hexadecyl trimethyl ammonium bromide modified activated carbon. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 564, n. November 2018, p. 131–141, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.12.041>. Acesso em: 11 out. 2021.

LOPES, C. W. *et al.* Síntese e caracterização de carvões ativados derivados do sabugo de milho. **Perspectiva**, [s. l.], v. 37, n. 139, p. 27–35, 2013. Disponível em: <http://docplayer.com.br/40911252-Sintese-e-caracterizacao-de-carvoes-ativados-derivados-do-sabugo-de-milho.html>. Acesso em: 02 out. 2021.

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. [S. l.: s. n.], 1993. *E-book*.

MEMLAK, D. M. **Aplicação de coluna de leito fixo na adsorção e dessorção mono e multicomponente de metais tóxicos presentes em água utilizando adsorvente alternativo**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de alimentos) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Pinhalzinho, 2019. Acesso em: 17 jul. 2021.

MICHELAN, D. C. *et al.* Desempenho das etapas de tratamento de água da estação de tratamento de água Poxim. **SCIENTIA CUM INDUSTRIA**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 7–14, 2019. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/333991966_Desempenho_das_etapas_de_tratamento_de_agua_da_estacao_de_tratamento_de_agua_Poxim. Acesso em: 26 jul. 2021.

MOHAMMED, F. M. **Modelling and Design of Water Treatment Processes Using Adsorption and Electrochemical Regeneration**. 1–236 f. 2011. - Faculty of Engineering and Physical Sciences, [s. l.], 2011. Disponível em: <https://www.escholar.manchester.ac.uk/uk-ac-man-scw:128947>. Acesso em: 15 jun.

2021.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>. Acesso em: 07 jul. 2021.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2010. Disponível em: <http://tede2.pucrs.br/tede2/handle/tede/3158>. Acesso em: 18 mar. 2021.

MORENO-PÉREZ, J. *et al.* Three-dimensional mass transport modeling of pharmaceuticals adsorption inside ZnAl/biochar composite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 614, n. January, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126170>. Acesso em: 22 jul. 2021.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. 2. ed. Fortaleza: [s. n.], 2020. *E-book*.

NAZEM, M. A.; ZARE, M. H.; SHIRAZIAN, S. Preparation and optimization of activated nano-carbon production using physical activation by water steam from agricultural wastes. **RSC Advances**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 1463–1475, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9ra07409k>. Acesso em: 17 out. 2021.

NETO, V. O. S. *et al.* **Equilibrium and Kinetic Studies in Adsorption of Toxic Metal Ions Wastewater Treatment**. [S. l.: s. n.], 2013. *E-book*.

OLIVEIRA, A. P. *et al.* Características e utilização do azevém (*Iolium multiflorum* L.) Na alimentação de ruminantes – revisão de literatura. **Revista Científica Rural**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 245–259, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.30945/rcr-v21i3.2792>. Acesso em: 14 mar. 2021.

OLIVEIRA, R. F.; SCHREDER, N. T.; LODI, L. F. Avaliação do uso de ultrassom na modificação do resíduo de *Crambe abyssinica* para uso como biossorvente na adsorção de paracetamol. **Congresso ABES**, [s. l.], p. 1–5, 2017. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/ultrassom-residuo-biossorvente-paracetamol/>. Acesso em: 14 abr. 2021.

PACHECO, I. D. S. **Remoção Dos Contaminantes Emergentes Diclofenaco E Ibuprofeno Por Adsorção Em Argilas Aniônicas: Processo Em Batelada**. 2019. - Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/24234>. Acesso em: 17 abr. 2021.

PATAWAT, C. *et al.* Preparation of activated carbon from *Dipterocarpus alatus* fruit and its application for methylene blue adsorption. **RSC Advances**, [s. l.], v. 10, n. 36, p. 21082–21091, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0ra03427d>. Acesso em: 10 mai. 2021.

PEREIRA, P. H. F.; PEIXOTO, A. L. C.; SILVA, M. L. C. P. Estudo da adsorção do surfatante catiônico brometo de cetiltrimetil amônio em diferentes matrizes inorgânicas preparadas via nióbio metálico. **Cerâmica**, [s. l.], v. 55, n. 336, p. 365–370, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0366-69132009000400005>. Acesso em: 14 abr. 2021.

PIZZOLO, J. P. **Avaliação do transporte de soluto e de correlações para estimativa de perda de carga em filtração descendente com leito granular**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1145/3132847.3132886>. Acesso em: 05 abr. 2021.

RAMIREZ, Nathalia *et al.* Capacitive behavior of activated carbons obtained from coffee husk. **RSC Advances**, [s. l.], v. 10, n. 62, p. 38097–38106, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0ra06206e>. Acesso em: 10 abr. 2021.

RAUPP, Í. N. *et al.* Development and characterization of activated carbon from olive pomace: experimental design, kinetic and equilibrium studies in nimesulide adsorption. **Materials**, [s. l.], v. 14, n. 22, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma14226820>. Acesso em: 10 abr. 2021.

REIS, P. F. **Investigação da capacidade adsorptiva de nanopartículas magnéticas híbridas modificadas com l-cisteína na remoção de chumbo de soluções aquosas**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) - Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília, Brasília/DF, 2020. Disponível em: <https://repositorio.unb.br/handle/10482/38837>. Acesso em: 15 jun. 2021.

RIBEIRO, Priscila Baruffi *et al.* Adsorption of Hexavalent Chromium Simulated Effluent Using Fly Ash From Coal Gasification: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamics. **Brazilian Journal of Development**, [s. l.], v. 6, n. 8, p. 58664–58679, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.34117/bjdv6n8-323>. Acesso em: 17 ago. 2021.

RIBEIRO, Andreza Portella *et al.* **Poluição dos solos: Um inimigo oculto**. Botucatu, SP: [s. n.], 2019. *E-book*.

RODRIGUES, J. S. *et al.* Presença de fármacos e hormônios na água: uma análise cienciométrica. **Society and Development**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 01–22, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/327935527_Presenca_de_farmacos_e_hormonios_na_agua_uma_analise_cienciometrica. Acesso em: 10 jun. 2021.

SBARDELLA, L. *et al.* Advanced biological activated carbon filter for removing pharmaceutically active compounds from treated wastewater. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 636, p. 519–529, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.214>. Acesso em: 12 jun. 2021

SCHNEIDER, L. T. **Casca de arroz como agente adsorvente no tratamento de óleo residual**. 81 f. 2017. - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, [s. l.], 2017. Disponível em: http://tede.unioeste.br/bitstream/tede/2997/5/Lara_Talita_Schnider.pdf. Acesso em: 06 jun. 2021

SCHNEIDER, P. R.; TONINI, H. Utilização de variáveis dummy em equações de

volume para *Acacia mearnsii* de Wild. **Ciência Florestal**, v. 13, n. 2, p. 121-129. Santa Maria. 2003. Disponível em: [file:///C:/Users/Rogério%20Camargo/Downloads/53413213%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Rogério%20Camargo/Downloads/53413213%20(1).pdf). Acesso em: 04 ago. 2020.

SEAPDR – Secretaria da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento Rural. **Pesquisas potencializam produção de mudas de acácia-negra**. Porto Alegre. 2019. Disponível em: <https://estado.rs.gov.br/pesquisas-da-agricultura-potencializamproducao-de-mudas-de-acacia-negra>. Acesso em: 04 ago. 2021.

SILVA, D. O. E; CARVALHO, A. R. P. Tratamento de Efluentes. **Kurita**, [s. l.], p. 1–5, 2020. Disponível em: kurita.com.br/index.php/artigos-tecnicos/tratamento-de-efluentes/#:~:text=1. Acesso em: 21 out. 2021

SILVA, gustavo henrique trindade da. O que devemos saber sobre medicamentos. **ANVISA-Agencia Nacional de Vigilância Sanitária**, [s. l.], p. 1–204, 2010. Acesso em: 10 jun. 2021

SILVA, N. C. R. **Adsorção de ácido acetilsalicílico em solução aquosa por carvão ativado e bagaço de cana-de-açúcar**. 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Ciência Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/2861>. Acesso em: 21 out. 2021

SITE, Alessandro Delle. 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**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 187–439, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1347984>. Acesso em: 20 mai. 2021

SOUSA, M. C. S. **ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO ENDOCARPO DO COCO BABAÇU (*Attalea speciosa*)**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2018. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/jspui/handle/rii/4603>. Acesso em: 10 dez. 2021

SOUZA, N. B. A. *et al.* Produção De Carvão Ativado a Partir Do Resíduo Da Casca Da Acácia Negra (*Acacia Mearnsii* De Wild) Para O Branqueamento Do Óleo De Arroz. **Desvendando a Engenharia: sua abrangência e multidisciplinaridade - Volume 2**, [s. l.], p. 363–378, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.37885/210705437>. Acesso em: 22 jan. 2022

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 372, n. April 2018, p. 17–36, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>. Acesso em: 21 out. 2021

STREIT, A. F. M. *et al.* Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry. **Chemosphere**, [s. l.], v. 262, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128322>. Acesso em: 12 set. 2021

TAHA, M. F. *et al.* Removal of Ni (II), Zn (II) and Pb (II) ions from Single Metal Aqueous Solution using Activated Carbon Prepared from Rice Husk. **International Journal of Environment, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 12, p. 855–860, 2011. Acesso em: 11 out. 2021

TOMUL, F. *et al.* Efficient removal of anti-inflammatory from solution by Fe-containing activated carbon: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 238, n. October 2018, p. 296–306, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.088>. Acesso em: 10 jan. 2022

TORRELLAS, S. Á. *et al.* Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 279, p. 788–798, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.104>. Acesso em: 06 abr. 2021

USHA RANI, Malothu *et al.* Corn husk derived activated carbon with enhanced electrochemical performance for high-voltage supercapacitors. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 471, n. May, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228387>. Acesso em: 02 ago. 2021

VALÉRIO FILHO, A. *et al.* Optimization of cationic dye removal using a high surface area-activated carbon from water treatment sludge. **Bulletin of Materials Science**, [s. l.], v. 44, n. 1, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12034-020-02333-x>. Acesso em: 08 nov. 2021

VALÉRIO FILHO, A. **Carvão ativado obtido a partir de lodo de estação de tratamento de água aplicado na remoção de contaminantes**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2021. Disponível em: https://tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2022/04/Artigo_Carvao-ativado-obtido-a-partir-de-lodo-de-estacao-de-tratamento-de-agua-aplicado-na-remocao-de-contaminantes.pdf. Acesso em: 02 jan. 2022

VALÉRIO FILHO, A. *et al.* High-performance removal of anti-inflammatory using activated carbon from water treatment plant sludge: fixed-bed and batch studies. **Research Square**, [s. l.], p. 283, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-338372/v1>. Acesso em: 12 dez. 2021

VARGAS, A. M. M. *et al.* Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 168, n. 2, p. 722–730, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.067>. Acesso em: 26 jul. 2021

YANG, Weilu *et al.* Highly efficient and stable FeII/FeIII LDH carbon felt cathode for removal of pharmaceutical ofloxacin at neutral pH. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 393, n. January, p. 122513, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122513>. Acesso em: 02 set. 2021