

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

ÍRIS NUNES RAUPP

**SÍNTESE DE MATERIAL CARBONÁCEO A PARTIR DE RESÍDUOS DA
OLIVICULTURA PARA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

Bagé

2022

ÍRIS NUNES RAUPP

**SÍNTESE DE MATERIAL CARBONÁCEO A PARTIR DE RESÍDUOS DA
OLIVICULTURA PARA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

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

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

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Rosa Costa Muniz

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) .

R247s Raupp, Íris Nunes

Síntese de material carbonáceo a partir de
resíduos da olivicultura para adsorção de
contaminantes emergentes / Íris Nunes Raupp.

89 p.

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do
Pampa, MESTRADO EM ENGENHARIA, 2022.

"Orientação: Gabriela Silveira da Rosa".

1. Resíduo agroindustrial. 2. Batelada. 3. Leito
fixo. 4. Contaminantes emergentes. 5. Cinética e
equilíbrio de adsorção. I. Título.

ÍRIS NUNES RAUPP

SÍNTESE DE MATERIAL CARBONÁCEO A PARTIR DE RESÍDUOS DA OLIVICULTURA PARA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

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

Dissertação defendida e aprovada em: 25 de fevereiro de 2022.

Banca examinadora:

Profa. Dra. GABRIELA SILVEIRA DA ROSA

Orientadora

UNIPAMPA

Profa. Dra. ANA ROSA COSTA MUNIZ

Coorientadora

UNIPAMPA

Prof. Dr. MARCILIO MACHADO MORAIS

UNIPAMPA

Prof. Dr. GUILHERME LUIZ DOTTO

UFSM



Assinado eletronicamente por **GABRIELA SILVEIRA DA ROSA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 17/03/2022, às 15:05, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Guilherme Luiz Dotto, Usuário Externo**, em 17/03/2022, às 15:26, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANA ROSA COSTA MUNIZ, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 17/03/2022, às 16:31, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MARCILIO MACHADO MORAIS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 17/03/2022, às 18:20, 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 **0757087** e o código CRC **DF26E2D**.

AGRADECIMENTO

À Deus, que me oportunizou realizar este mestrado, me fortaleceu em momentos difíceis, e permitiu que concluísse essa etapa na minha vida.

Aos meus pais Irai e Rosane Raupp, meus irmãos Édine e Liriane, cunhados Ana Paula e Gesnei e sobrinhos Matias, Maria Luiza, Natanael e Ían. Todo apoio, principalmente através de orações, permitiu que eu desse mais um passo na minha jornada acadêmica e desenvolvesse este trabalho.

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Gabriela Silveira da Rosa que me instruiu no caminho da pesquisa me ensinando, apoiando e sendo paciente. Sou extremamente grata!

À minha coorientadora Ana Rosa Costa Muniz, que sempre demonstrou apoio e confiança no meu trabalho.

Aos meus amigos Alaor Valério Filho e Luisa Bataglin Ávila, que além de colegas de sala de aula e experimentos de laboratório, foram muito presentes na minha trajetória, me apoiando e dando muitas risadas.

À todos que em algum momento me incluíram em suas oração, através da infinita bondade de Deus, toda minha gratidão.

À UNIPAMPA e aos técnicos dos Laboratórios que sempre prestaram todo o auxílio necessário para que esse trabalho pudesse ser desenvolvido.

“Com efeito, grandes coisas fez o Senhor
por nós; por isso, estamos alegres.”

Salmos 126.3

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial do bagaço da azeitona como precursor na produção de carvão ativado para aplicação no tratamento de efluentes contendo contaminantes emergentes. O adsorvente desenvolvido foi caracterizado através das técnicas de Brunauer, Emmett e Teller (BET), Termogravimetria (TGA), Difração de Raio X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Potencial de Carga Zero (pH_{pcz}), e massa específica. Os resultados mostraram o potencial do carvão ativado produzido como material adsorvente, apresentando área superficial de $650.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. No estudo da adsorção em batelada foi utilizado um efluente-modelo contendo nimesulida como adsorvato e o carvão ativado produzido, em cujo estudo foi proposto um planejamento experimental com o objetivo de avaliar a influência do pH inicial, da concentração inicial da solução contendo o contaminante e da dosagem de adsorvente na capacidade de adsorção e eficiência de remoção do adsorvato. A partir do mesmo foram realizados ensaios de cinética e equilíbrio de adsorção. Os modelos de cinética e de equilíbrio que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram o de Elovich e Freundlich, respectivamente. A capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente foi de $353,27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Também foi realizado o estudo da adsorção em batelada de ibuprofeno, de forma semelhante ao proposto para adsorção de nimesulida. O modelo cinético de PSO foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos, e para a isoterma de equilíbrio, o melhor ajuste foi obtido para o modelo de Langmuir, que forneceu uma capacidade máxima de adsorção de $353.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Além disso, foram realizados experimentos de adsorção de ibuprofeno em fluxo contínuo utilizando coluna de leito fixo. O modelo matemático que melhor descreveu o comportamento dos resultados obtidos foi o de Thomas, apresentando capacidade de adsorção de $167,77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível afirmar que a produção de carvão ativado do bagaço da oliveira mostrou grande potencial como material adsorvente de contaminantes emergentes.

Palavras-Chave: Resíduo agroindustrial. Batelada. Leito fixo. Contaminantes emergentes. Cinética e equilíbrio de adsorção.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the potential of using olive pomace as a precursor in the production of activated carbon for application in the treatment of effluents containing emerging contaminants. The developed adsorbent was characterized through the techniques of Brunauer, Emmett and Teller (BET), Thermogravimetry (TGA), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Potential of Zero Load (pH_{pcz}), and specific mass. The results showed the potential of the activated carbon produced as an adsorbent material, with a surface area of 650.9 m²·g⁻¹. For the study of batch adsorption of nimesulide on activated carbon, an experimental design was proposed with the objective of evaluating the influence of pH and initial concentration of the solution containing the contaminant and the adsorbent dosage on the adsorption capacity and removal efficiency. From the same adsorption kinetics and equilibrium tests were performed. The kinetic and equilibrium models that best fitted the experimental data were Elovich and Freundlich, respectively. The maximum adsorption capacity obtained experimentally was 353.27 mg·g⁻¹. A batch adsorption study of ibuprofen was also carried out, similarly to that proposed for nimesulide adsorption. The PSO kinetic model was the one that best fitted the experimental data obtained, and for the equilibrium isotherm, the best fit was obtained for the Langmuir model, which presented a maximum adsorption capacity of 353.91 mg·g⁻¹. In addition, continuous flow adsorption experiments were carried out using a fixed bed column. The mathematical model that best described the behavior of the results obtained was the Thomas, with an adsorption capacity of 167.77 mg·g⁻¹. From the results obtained in this work, it is possible to state that the production of activated carbon from olive pomace showed great potential as an adsorbent material for emerging contaminants.

Keywords: Agro-industrial waste. Batch. Fixed bed. Emerging contaminants. Kinetic and equilibrium adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da nimesulida.....	21
Figura 2 - Estrutura química do ibuprofeno.....	22
Figura 3: Esquema do processo de adsorção em uma partícula de material adsorvente.....	24
Figura 4: Processo de adsorção em batelada.....	26
Figura 5: Mecanismos de transferência de massa.....	27
Figura 6: Classificação das isotermas de adsorção.....	31
Figura 7: Adsorção em coluna de leito fixo.....	33
Figura 8: Esquema do movimento da ZTM em coluna de leito fixo.....	34
Figura 9: Estudos sobre carvão ativado de resíduos da oliveira e adsorção entre 2000 e 2021.....	37
Figura 10: Diagrama de blocos das etapas desenvolvidas nos artigos.....	40

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Estudos do uso de resíduos da oliveira.....	18
Quadro 2 - Parâmetros e resultados do uso de CA de resíduos da oliveira na adsorção de contaminantes em efluentes líquidos.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACOP – Activated Carbon from Olive Pomace

ACOPN – Activated Carbon from Olive Pomace after Nimesulide adsorption

ACVO – Activated Carbon of Vegetable Origin

ACVOI – Activated Carbon of Vegetable Origin after Ibuprofen adsorption

AINE – Anti-inflamatório Não Esteroidal

BET - Brunauer, Emmett e Teller

CA – Carvão Ativado

DRX - Difração de Raio X

DTGA - Termogravimetria derivada

FD – Factorial Design

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PPO – Pseudo-Primeira Ordem

PSO – Pseudo Segunda Ordem

SEM – Scanning Electron Microscopy

TGA – Termogravimetria

XRD – X-Ray Diffractometry

ZTM - Zona de Transferência de Massa.

LISTA DE NOMENCLATURAS

a	Velocidade inicial de Elovich	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
b	Constante de Elovich	g.mg^{-1}
C_e	Concentração da solução no equilíbrio	mg.L^{-1}
C_0	Concentração inicial da solução	mg.L^{-1}
C	Constante de difusão intrapartícula	[-]
k_{in}	Coefficiente de difusão intrapartícula	$\text{mg. min}^{1/2}.\text{g}^{-1}$
k_{BA}	Coefficiente de velocidade de Bohart-Adams	$\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
k_1	Constante cinética de pseudo-primeira ordem	min^{-1}
k_2	Constante cinética de pseudo-segunda ordem	$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
K_F	Constante de Freundlich	L.mg^{-1}
K_L	Constante de Langmuir	L.mg^{-1}
k_{TH}	Constante de velocidade de Thomas	$\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
L	Altura do leito	M
m	Massa de adsorvente	g
n_F	Constante da intensidade de adsorção de Freundlich	[-]
q_0	Capacidade de adsorção inicial	mg.g^{-1}
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio	mg.g^{-1}
q_t	Capacidade de adsorção no instante t	mg.g^{-1}
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção	mg.g^{-1}
q_{BA}	Capacidade máxima de adsorção de Bohart-Adams	mg.g^{-1}
Q	Vazão volumétrica	L.min^{-1}
R	Eficiência de remoção	%
t	Tempo	s
u	Velocidade superficial	m.min^{-1}
V_0	Volume inicial da solução	L
V_e	Volume no equilíbrio	L

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos Específicos	17
2.2.1 ARTIGO 1	17
2.2.2 ARTIGO 2	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Olivicultura no Brasil e no Rio Grande do Sul	18
3.2 Potencial do uso de resíduos da olivicultura	18
3.3 Tratamento de Efluentes Contendo Fármacos	20
3.4 Operação Unitária de Adsorção	23
3.4.1 Adsorção em batelada	25
3.4.2 Adsorção em fluxo contínuo	32
3.5 Aplicação do bagaço da oliveira na adsorção de fármacos	36
4 RESULTADOS	40
4.1 ARTIGO 1	42
4.2 ARTIGO 2	64
5 CONCLUSÃO	78
REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

Uma das atividades agroindustriais de grande importância no mundo é a produção de azeite de oliva (MAVROS et al., 2008). O Brasil possui muitas lavouras comerciais e o estado do Rio Grande do Sul possui a maior área cultivada do país (SEBRAE, 2017), que passou de 80 ha em 2006 para 6.000 ha em 2020 (SECRETARIA DE AGRICULTURA PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO RURAL, 2020). O aumento da produção de azeite implica em um aumento proporcional de resíduos do lagar. No processamento da azeitona, são gerados em média 20% de azeite e 80% de resíduos (CIPPP, 2000). Fazem parte desses resíduos o bagaço de azeitona, folhas e as águas ruças. Estes possuem uma carga poluente 200 a 400 vezes superior à do esgoto doméstico (OLICER, *S.d.*; NOCTULA, *S.d.*). O bagaço consiste na polpa, caroço, água e óleo residual da azeitona (MAVROS et al., 2008; SEBRAE, 2017; SECRETARIA DE AGRICULTURA PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO RURAL, 2020). Esse resíduo apresenta cor escura e é composto por grandes quantidades de materiais orgânicos, compostos voláteis e substâncias complexas que não são facilmente degradáveis. Portanto, quando depositados de forma inadequada no ambiente se tornam tóxicos, diminuem a demanda de oxigênio e afetam a qualidade do solo (AZBAR et al., 2004). Como consequência desta tendência crescente, os lagares de azeite enfrentam graves problemas ambientais devido à falta de soluções viáveis e eficientes em termos de custos para a gestão dos seus resíduos. Dessa forma, o desenvolvimento de estratégias de gestão para lidar com os resíduos do processo de obtenção do azeite tem recebido bastante atenção, a fim de minimizar a poluição ambiental e os riscos associados à saúde. Estudos indicam que os resíduos sólidos gerados na produção de azeite podem ser considerados economicamente viáveis. Suas propriedades permitem o seu uso como adubo, herbicida ou pesticida, combustível de biomassa para obtenção de energia, ração animal, também pode ser utilizado para extração de componentes orgânicos como antioxidantes, obtenção de álcoois, biopolímeros, entre outros (AZBAR et al., 2004; MEDEIROS, R.M.L. et al., 2016).

Uma das aplicações para o bagaço da oliveira é o processo de conversão do mesmo em material carbonáceo para aplicação como adsorvente de baixo custo (CIPPP, 2000; BHATNAGAR et al., 2014). Materiais carbonáceos como o carvão ativado possuem características importantes para técnicas de remoção de contaminantes. Apresentam

elevados valores de área superficial e capacidade de adsorção de uma grande variedade de poluentes (SALEH, 2016; FRÖHLICH et al., 2019; ZUBIR; ZAINI, 2020). Nesse sentido, pode-se citar o trabalho de BAÇAOUI *et al.* (2001), os quais desenvolveram um carvão ativado oriundo de resíduos da oliveira através de processo de ativação física. Em seus estudos obtiveram um valor de $514 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para a área superficial específica após etapa de ativação à uma temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. DEMIRAL *et al.* (2011) também estudaram o uso de resíduos da olivicultura na obtenção de carvão ativado por ativação física e obtiveram área superficial de até $947 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à uma temperatura de ativação de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. Desse modo, o uso de resíduos agroindustriais tem mostrado grande potencial para o desenvolvimento de carvão ativado, o qual possui propriedades atrativas para uso no tratamento de efluentes.

Entre os diversos métodos utilizados para tratamento de efluentes, a adsorção é uma operação unitária de separação que se encontra entre os processos com melhor desempenho para a remoção de contaminantes presentes em efluentes líquidos. Apresenta alta eficiência de remoção, simplicidade na operação, viabilidade ambiental e possibilidade de regenerar e reutilizar o adsorvente após a adsorção. É amplamente empregada na remoção de corantes têxteis, metais pesados e fármacos presentes em águas residuais (BACCAR et al., 2009; BERRIOS et al., 2012; BHATNAGAR et al., 2014; HAZZAA; HUSSEIN, 2015; SAUCIER et al., 2015; HOLKAR et al., 2016; AL-GHOUTI; SWELEH, 2019; BOUDRAHEM et al., 2019; ASLAN; ŞIRAZI, 2020).

A preocupação com a ocorrência e destino de contaminantes em águas residuais tem se tornado cada vez mais expressiva devido à falta de informações sobre os efeitos destes em organismos vivos (SAUCIER et al., 2015). As diversas atividades industriais estão em constante crescimento e produzem efluentes líquidos contaminados com substâncias extremamente nocivas ao ser humano e ao meio ambiente. A Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005, estabelece que efluentes contaminados somente poderão ser lançados em corpos de água após o tratamento adequado, obedecendo os padrões exigidos pela mesma. Entre os principais contaminantes se encontram os compostos farmacêuticos. No mundo, cerca de 100 a 200 mil toneladas de medicamentos são consumidas e uma quantidade expressiva desses compostos, cerca de 30 a 90%, não é totalmente metabolizada em humanos e são excretados como compostos ativos (ALMASI et al., 2016; SEID-MOHAMMADI et al., 2019). Pesquisadores do Instituto do Mar monitoraram as águas da Baía de Santos, litoral de São Paulo, e

observaram sérios danos à biota marinha. Em seus estudos identificaram grande presença de anti-inflamatórios, anti-hipertensivos e analgésicos, somando 32 fármacos (UNIFESP). Dessa forma, destacam-se a nimesulida e o ibuprofeno, que são anti-inflamatórios de elevada demanda, os quais não necessitam de prescrição médica para consumo. Kramer *et al.* (2015) detectaram e quantificaram anti-inflamatórios nos rios Atuba e Belém, pertencentes à bacia hidrográfica do Alto Iguaçu na cidade de Curitiba/PR, Brasil. No rio Atuba, identificaram ibuprofeno em uma concentração média de 102 ng.L⁻¹ e no rio Belém, 370 ng.L⁻¹. López-Serna *et al.* (2013) quantificaram ibuprofeno em uma concentração média de 600 ng.L⁻¹ na bacia do Rio Guadalquivir, no sul da Espanha. Paíga *et al.*, (2013) encontraram uma concentração de 723 ng.L⁻¹ de ibuprofeno no rio Lima, em Portugal. A detecção e quantificação de nimesulida em águas residuais ainda necessitam ser exploradas. A literatura não reporta estudos avançados de águas contendo este fármaco.

Nesse aspecto, estudos tem sido desenvolvidos para o tratamento de águas contaminadas com fármacos através do processo de adsorção em carvão ativado. Boudrahem *et al.* (2019) estudaram a adsorção de tetraciclina em carvão ativado oriundo do resíduo do caroço da azeitona. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Pseudo Primeira Ordem, e encontraram um valor de 186 mg.g⁻¹ para a capacidade máxima de adsorção através do modelo isotérmico de Langmuir. Aslan e Şirazi (2020) avaliaram a adsorção de sulfonamida em carvão ativado do caroço da azeitona. O modelo matemático que melhor descreveu a cinética da adsorção foi o de Pseudo Segunda Ordem. Em seus estudos obtiveram um valor de 66,22 mg.g⁻¹ para a capacidade máxima de adsorção através do modelo isotérmico de Langmuir.

Desta forma, o presente trabalho se justifica na proposta de uma alternativa para utilização do bagaço da oliveira como matéria-prima na produção de carvão ativado, visando o aproveitamento do mesmo para o tratamento de efluentes através da remoção de fármacos considerados contaminantes emergentes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve por objetivo sintetizar um material carbonáceo (carvão ativado) a partir do resíduo da olivicultura e avaliar seu potencial na remoção de contaminantes emergentes através da adsorção sólido-líquido.

2.2 Objetivos Específicos

2.2.1 ARTIGO 1

- a) Sintetizar e caracterizar um carvão ativado a partir do resíduo da olivicultura (bagaço da azeitona);
- b) Propor um planejamento experimental e avaliar a influência do pH inicial, dosagem de adsorvente e concentração inicial de adsorvato em solução na capacidade de adsorção e na eficiência de remoção de nimesulida presente em um efluente modelo;
- c) Obter a cinética de adsorção de nimesulida no carvão ativado produzido e avaliar os resultados experimentais através de modelos matemáticos;
- d) Obter as isotermas de equilíbrio da adsorção de nimesulida pelo carvão ativado e utilizar modelos matemáticos para ajuste aos dados experimentais.

2.2.2 ARTIGO 2

- a) Propor um planejamento experimental e avaliar a influência do pH, dosagem de adsorvente e concentração inicial da solução na capacidade de adsorção e na eficiência de remoção de ibuprofeno;
- b) Obter a cinética de adsorção de ibuprofeno no carvão ativado e avaliar os resultados experimentais através de modelos matemáticos;
- c) Obter as isotermas de equilíbrio da adsorção de ibuprofeno pelo carvão ativado e utilizar modelos matemáticos para ajuste aos dados experimentais.
- d) Realizar adsorção de ibuprofeno de forma contínua em leito fixo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Olivicultura no Brasil e no Rio Grande do Sul

A produção de azeite de oliva é uma atividade agroindustrial de grande destaque no mundo (MAVROS et al., 2008). O Brasil possui muitas lavouras comerciais, cerca de 7.000 hectares espalhadas pela Serra da Mantiqueira, que abrange áreas dos estados de Minas Gerais, São Paulo, Rio de Janeiro, e pelo Rio Grande do Sul (KIST et al., 2019). O estado do Rio Grande do Sul possui a maior área cultivada do país (SEBRAE, 2017), que passou de 80 ha em 2006 para 6.000 ha em 2020 (SECRETARIA DE AGRICULTURA PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO RURAL, 2020). No ano de 2010 foram realizadas as primeiras colheitas no Rio Grande do Sul. A expansão do cultivo, principalmente na metade sul do estado, possibilitou a criação do Programa Pró-Oliva, em 2015 pelo Governo do Estado. O programa apoia os produtores no desenvolvimento e consolidação do trabalho na olivicultura no RS. Em 2017, foi estabelecido o Instituto Brasileiro da Olivicultura (IBRAOLIVA), objetivando a união dos olivicultores brasileiros e promovendo o desenvolvimento e fortalecimento da olivicultura no Brasil (INSTITUTO BRASILEIRO DE OLIVICULTURA, 2021). Dados do IBRAOLIVA estimaram uma oferta de 260 mil litros de azeite em 2019, superando o valor de cerca de 140 mil litros estimados em 2018. O aumento na quantidade de azeite produzida se deve ao recorde de quase 200 mil litros de azeite obtidos apenas no estado do RS. O Estado apresenta a maior área e as melhores perspectivas para a cultura no País. Porém, mesmo com o aumento na produção, o Brasil se encontra entre os países que mais importam azeite de oliva, e isso significa, para representantes do setor, a necessidade do investimento em pesquisa e em cursos técnicos sobre olivicultura para ampliar a área de produção e garantir desempenho promissor (KIST et al., 2019).

3.2 Potencial do uso de resíduos da olivicultura

O uso de resíduos provenientes das etapas de processamento na agroindústria tem ganhado significativa atenção com relação ao desenvolvimento de novos produtos que agregam valor econômico e nutricional, além de reduzir o impacto ambiental causado pelo seu descarte inadequado. No processamento da matéria-prima para a produção do azeite de oliva, são gerados uma série de resíduos sólidos e líquidos que causam sérios

problemas ambientais (BHATNAGAR et al., 2014). Entre esses resíduos está o bagaço, que consiste na polpa e caroço da azeitona, água e óleo residual (FERREIRA *et al.*, 2015; MAVROS *et al.*, 2008) e a folha de oliveira. Para 100 kg de azeitonas, são gerados em média, 20% de óleo e 80% de resíduos. Dependendo do sistema de extração, esse resíduo pode ser dividido em 70% de bagaço e 10% de água residual e óleo (CIPPP, 2000). O bagaço é de coloração escura e é composto por grandes quantidades de materiais orgânicos, compostos voláteis e substâncias complexas, que não são facilmente degradáveis. Portanto, são tóxicos para as plantas, diminuem a demanda de oxigênio e afetam a qualidade do solo (AZBAR et al., 2004).

O desenvolvimento de novos produtos a partir de resíduos da oliveira no sul do Brasil tem se mostrado promissor devido ao aumento da geração dos resíduos dessa atividade. O Quadro 1 apresenta estudos desenvolvidos a partir desse material residual.

Quadro 1- Estudos do uso de resíduos da oliveira.

Precursor	Aplicação	Autor
Folha da oliveira	Estudo da influência da secagem convectiva nas características das folhas	(CAGLIARI, 2017)
Bagaço da oliveira	Estudo da adsorção de azul de metileno no bagaço extraído do azeite de oliva	(CÁCERES, 2017)
Bagaço e folha da oliveira	Produção de extratos e quantificação de compostos fenólicos	(PAULINO et al., 2020)
Bagaço e folha da oliveira	Extração de compostos fenólicos para aplicação como aditivo natural de filme ativo	(COSTA et al., 2020)
Bagaço da oliveira	Produção de farinha	(RODRIGUES et al., 2020)
Folha da oliveira	Estudo de métodos de secagem para produção de farinha e determinação de carotenoides, clorofilas e fenóis totais	(CREPALDI et al., 2020)
Folha da oliveira	Extração de compostos bioativos do extrato da oliveira para incorporação no desenvolvimento de filmes biodegradáveis com propriedades antioxidantes	(ROSA, DA et al., 2020)
Folha da oliveira	Extração de compostos bioativos e avaliação do potencial de uso como aditivo com atividade antioxidante e antibacteriana.	(MARTINY et al., 2021)

Fonte: Autora (2022).

São diversas as aplicações para esses resíduos, como a geração de energia por meio da gaseificação, alimentação de fornos industriais, o uso agrícola como fertilizante, ração animal, entre outros. Estudos têm sido desenvolvidos usando materiais de baixo custo como os resíduos naturais e agroindustriais como adsorventes, pois apresentam alto teor de carbono devido sua característica orgânica, além disso, esses materiais são renováveis e estão disponíveis em abundância (BHATNAGAR et al., 2014). Uma promissora alternativa para utilização do bagaço da azeitona é como matéria-prima para produção de carvão ativado, para aplicação como adsorvente de efluentes contaminados (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2014).

Carvões ativados são amplamente desenvolvidos para aplicação como materiais adsorventes devido à sua elevada área de superfície, estrutura porosa e alta capacidade de adsorção (KULA et al., 2008). A capacidade do carvão ativado em adsorver poluentes de efluentes líquidos depende diretamente da natureza do material orgânico utilizado para prepará-lo (SAUCIER et al., 2015). Os dois métodos básicos utilizados para a síntese de carvões ativados são ativação física e química. O método de ativação física ou térmica se resume na carbonização da matéria-prima, seguida pela ativação em alta temperatura em uma atmosfera de dióxido de carbono ou vapor. A ativação química envolve um tratamento químico de uma etapa a temperatura mais baixa do que a ativação física na presença de determinados agentes químicos, ácidos ou básicos (ZABIHI, 2009). Uma série de estudos tem sido realizados no uso de resíduos da olivicultura para produção de materiais carbonáceos (HAZZAA; HUSSEIN, 2015; LAROUS; MENIAI, 2016; BOUDRAHEM et al., 2019; ASLAN; ŞIRAZI, 2020; EDER et al., 2021).

O desenvolvimento do carvão ativado a partir do bagaço da azeitona pode apresentar uma ótima alternativa para o aproveitamento de resíduos agroindustriais, reduzindo seu descarte na natureza. Dessa forma, é possível alinhar a necessidade para um fim adequado deste resíduo à crescente contaminação dos sistemas de água por compostos químicos, os quais em sua maioria se concentram nos compostos farmacêuticos, divididos em suas classes como anti-inflamatórios, analgésicos, entre outros.

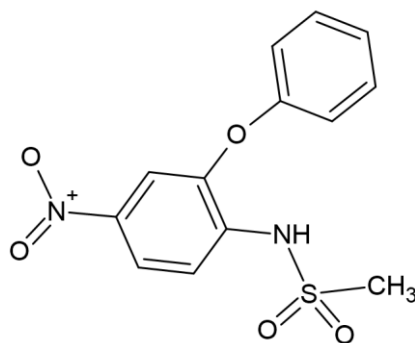
3.3 Tratamento de Efluentes Contendo Fármacos

A poluição de águas residuais por produtos farmacêuticos tem gerado uma crescente preocupação ambiental. Efluentes contaminados necessitam de tratamento adequado para serem destinados aos cursos de água. Os poluentes emergentes são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana (PAULETTO et al., 2021). Alguns países baniram a comercialização e o uso de determinados medicamentos, devido aos seus efeitos hepatotóxicos e lesões gastrointestinais (KOLTSAKIDOU et al., 2019; PAULETTO et al., 2021). Em geral, os medicamentos majoritários têm alta solubilidade em água e não são completamente removidos em estações de tratamento de água convencionais (GÓMEZ et al., 2006; KOLTSAKIDOU et al., 2019; ZHAO et al., 2019; PAULETTO et al., 2021). Entre esses contaminantes se encontra a nimesulida e o ibuprofeno, que são medicamentos muito utilizados e comercializados de forma direta, sem exigência de prescrição médica.

3.3.1 Nimesulida

A nimesulida ou 4-nitro-2-fenoximetanossulfanilida (Figura 1) apresenta fórmula molecular $C_{13}H_{12}N_2O_5S$ e possui massa e diâmetro molecular de $308.31 \text{ g mol}^{-1}$ e $0,99 \text{ nm}$, respectivamente (JAURIS et al., 2017; PAULETTO et al., 2021). Possui um caráter fracamente ácido com pK_a de $6,56$ (SINGH; *et al* 1999) e baixa solubilidade em água (cerca de $10 \mu\text{g/mL}$) (PIEL, 1997; PATEL *et al.*, 2019). É um medicamento geralmente prescrito para reduzir a febre e dores relacionadas à artrite reumatoide (JAURIS et al., 2017). Exerce efeito analgésico, antitérmico e anti-inflamatório (MINISTÉRIO DA SAÚDE DO BRASIL, SECRETARIA DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INSUMOS ESTRATÉGICOS, 2010). A nimesulida é um fármaco encontrado em diversas formas como cápsulas, supositórios, suspensões, granulados, gotas e comprimidos (SANTOS, 2014). É excretada principalmente na urina, cerca 50 a $62,5 \%$, também por excreção fecal entre $17,9$ e $36,2 \%$ onde 6 a 8% do fármaco é eliminado intacto (ANDRADE, 2006).

Figura 1 – Estrutura química da nimesulida.

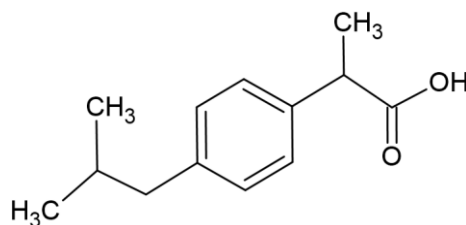


Fonte: Adaptado de SANTOS (2014).

3.3.2 Ibuprofeno

O ibuprofeno ou ácido RS-2-(4-isobutilfenil)-propanóico (Figura 2), apresenta fórmula molecular $C_{13}H_{18}O_2$ e possui massa e diâmetro molecular de $206,27 \text{ g mol}^{-1}$ e $0,99 \text{ nm}$, respectivamente e possui pKa de 4,15 (FRÖHLICH et al., 2018). É um anti-inflamatório não esteroideal (AINE), comumente utilizado por seus efeitos anti-inflamatórios e analgésicos no tratamento da dor e inflamação em doenças reumáticas, febres e outros distúrbios musculoesqueléticos (ONG et al., 2007; MAGIERA; GÜLMEZ, 2014; KHAN, 2017). A principal forma de excreção deste fármaco é renal, aproximadamente 66%, enquanto cerca de 34% é excretado nas fezes (MAGIERA; GÜLMEZ, 2014). Esse medicamento é disponibilizado na forma de comprimidos (200, 300 e 600 mg) e solução oral (50 mg mL^{-1}) (BRASIL, 2010).

Figura 2: Estrutura química do ibuprofeno.



Fonte: Adaptado de FRÖHLICH *et al.* (2018).

Diversos métodos têm sido utilizados para a remoção de fármacos de águas residuais como coagulação-floculação e flotação (SUAREZ; LEMA; OMIL, 2009),

sedimentação, biofiltração, precipitação química (ZIYLAN; INCE, 2011; KOLTSAKIDOU et al., 2019), filtração em areia (NAKADA et al., 2007), ozonização (ZIYLAN; INCE, 2011) e adsorção (JAURIS et al., 2017; PAULETTO et al., 2021). O método de adsorção está entre os melhores processos disponíveis para a remoção de poluentes de efluentes líquidos (BHATNAGAR et al., 2014), devido à alta eficiência de remoção, simplicidade na operação, viabilidade ambiental e possibilidade de regenerar e reutilizar o adsorvente após a adsorção (SAUCIER et al., 2015; HOLKAR et al., 2016; AL-GHOUTI; SWELEH, 2019). A adsorção por carvão ativado tem se destacado na remoção de compostos farmacêuticos de efluentes contaminados, como ibuprofeno, carbamazepina, diclofenaco, amoxicilina, paracetamol e nimesulida (NAKADA et al., 2007; BACCAR et al., 2012; SAUCIER et al., 2015; SELLAOUI et al., 2017; BOUDRAHEM et al., 2019; ASLAN; ŞIRAZI, 2020; PAULETTO et al., 2021).

3.4 Operação Unitária de Adsorção

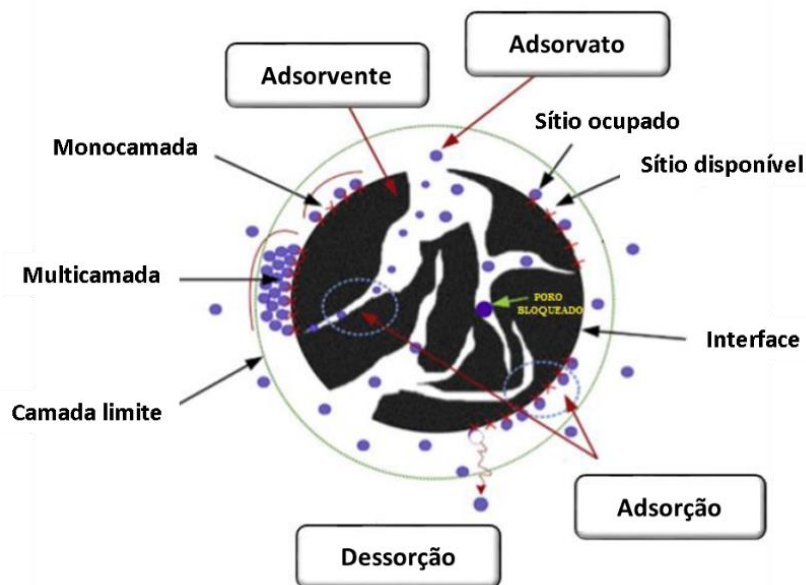
A operação unitária de adsorção é um processo de transferência de massa e pode ser empregada na remoção de contaminantes presentes em fase líquida ou gasosa. Dentre as vantagens dessa operação unitária estão a versatilidade, a ausência da necessidade do uso de grandes quantidades de energia, água ou produtos químicos adicionais (RUTHVEN, 1984; FOUST et al., 2006).

A transferência de massa durante o processo de adsorção acontece devido à transferência de íons ou moléculas de um componente em uma fase gasosa ou líquida, denominado adsorvato para uma superfície sólida, chamada adsorvente (MARQUES JUNIOR, 2017; LUTKE, 2019). Nesse processo, o adsorvato presente na fase líquida é atraído para a zona interfacial (interface) do adsorvente pela existência de forças atrativas, onde as condições termodinâmicas, afinidade entre adsorvente e adsorvato e superfície do adsorvente determinam uma melhor adsorção (RUTHVEN, 1984) e essa atração só é possível devido à diferença de concentração do adsorvato que existe entre a solução e a superfície do adsorvente (MCCABE et al., 2007). Já no processo de dessorção ocorre o contrário, visando avaliar a reversibilidade e/ou histerese da retenção das espécies estudadas no material adsorvente. Na dessorção, a solução de equilíbrio advinda do experimento de adsorção é removida, e o resíduo da fração sólida recebe uma nova solução, com as mesmas características da anterior (DOUMER, 2016).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física ou fisissorção, as forças envolvidas entre o adsorvente e o adsorvato são eletrostáticas, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente é fraca, e pode ser atribuída às forças de Van der Waals ou interações dipolo-dipolo (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Sendo assim, pode-se definir a adsorção física como aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (GOMES, 2011). A quantidade de energia liberada tem variação de entalpia inferior a 40 kJ.mol^{-1} , a qual é considerada relativamente baixa. Neste tipo de adsorção, pode ser formada na superfície do adsorvente mais de uma camada de adsorvato (adsorção em multicamada) conforme ilustra a Figura 3. Geralmente o equilíbrio é atingido rapidamente e o processo é reversível. Na adsorção química ou quimissorção, ocorre a formação de ligações químicas fortes entre o adsorvato e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, ou seja, ocorre uma troca de elétrons ou moléculas. Essa interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente conduz à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção (GOMES, 2011). Este tipo é caracterizado pela liberação de uma quantidade de energia com variação de entalpia superior a 40 kJ.mol^{-1} e é restrito à primeira camada superficial do adsorvente (adsorção em monocamada) conforme ilustra a Figura 3. Esse comportamento é característico da adsorção localizada, com as moléculas adsorvidas fixadas na superfície do material adsorvente. A quimissorção é um processo geralmente lento e irreversível (RUTHVEN, 1984; FOUST *et al.*, 2006). A natureza das espécies envolvidas é o que define a ocorrência de ligações químicas. Portanto, a adsorção química se torna específica, não ocorrendo para todas as espécies em solução. Sob condições favoráveis, ambos os processos (fisissorção ou quimissorção) podem ocorrer simultaneamente (OLIVEIRA *et al.*, 1999).

A Figura 3 ilustra uma partícula de carvão ativado com a representação de seus poros em um processo de adsorção. São representadas as moléculas do contaminante que se deposita nos sítios disponíveis e no interior dos poros.

Figura 3: Esquema do processo de adsorção em uma partícula de material adsorvente.



Fonte: Adaptado de LUTKE (2019).

Os dois métodos mais comuns usados para adsorção sólido-líquido são os métodos em batelada e em fluxo contínuo. No método em batelada o adsorvente é adicionado em uma solução aquosa contendo o adsorvato sob agitação constante, e no método em fluxo contínuo, é utilizada uma coluna de leito fixo contendo o adsorvente onde o adsorvato percorre o leito em fluxo constante de forma ascendente ou descendente (RAY; SHIPLEY, 2015).

3.4.1 Adsorção em batelada

No processo de adsorção em batelada, uma quantidade de adsorvente m (g) é colocada em contato com um volume inicial V_0 (L), com uma concentração inicial C_0 (mg L⁻¹). Enquanto a solução é agitada, o adsorvato é transferido para a superfície do material adsorvente, diminuindo a sua concentração na solução até que se atinja o estado de equilíbrio C_e (mg/L). O estudo em batelada permite determinar adequadamente parâmetros importantes, como dosagem de adsorvente e concentração inicial da solução, necessários ao desenvolvimento de estudos do equilíbrio da adsorção, visando, por exemplo, o dimensionamento de sistemas de tratamento de efluentes contaminados (OLIVEIRA, 2007; ARIM, 2018). Os métodos descontínuos são utilizados para descrever a cinética e a capacidade de adsorção no equilíbrio (isotermas). Como a adsorção

(sólido/líquido) proporciona a redução na concentração do soluto presente em solução, a quantidade desse soluto retido no adsorvente, no equilíbrio ou no tempo t , é determinada a partir do balanço de massa, e é geralmente expressa em miligrama de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente (CADAVAL JR et al., 2015).

O balanço de massa para o adsorvato em um sistema em batelada no tempo $t = 0$ e $t = \infty$ expresso pela Equação 1:

$$C_0V_0 + q_0m = C_eV_e + q_em \quad (1)$$

onde C_e , V_e e q_e são respectivamente a concentração, volume da solução e a capacidade adsortiva do material adsorvente no equilíbrio. Para um adsorvente em seu estado inicial, antes da adsorção, a quantidade do soluto adsorvido em $t = 0$ é zero ($q_0 = 0$). A alíquota removida para quantificação do adsorvato é desprezível em relação ao volume total da solução, portanto, $V_0 = V_e = V$.

A capacidade de adsorvato adsorvido pela massa de adsorvente pode ser expressa pela Equação 2:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

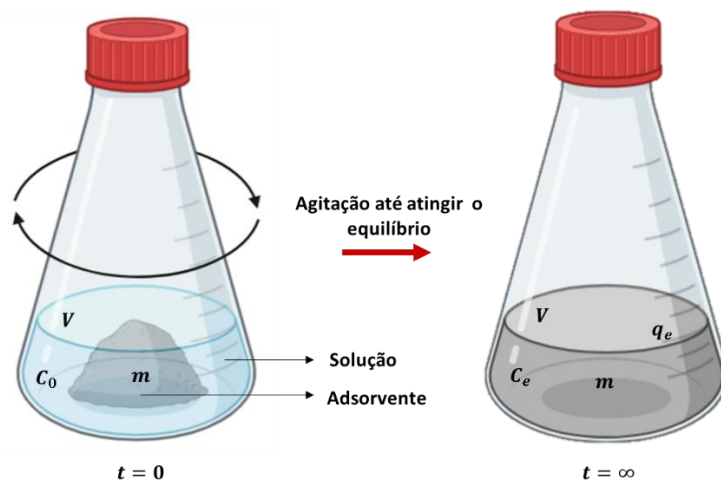
onde q_e é a quantidade de contaminante adsorvido (mg de adsorvato/g de adsorvente), V é o volume da solução em litros, m é a massa de (g) adsorvente, C_0 é a concentração inicial do adsorvato na solução e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg de contaminante/L).

A eficiência de remoção do soluto pelo material adsorvente pode ser determinada pela Equação 3:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (3)$$

A Figura 4 faz uma representação esquemática do processo de adsorção em batelada realizada em laboratório.

Figura 4: Processo de adsorção em batelada.

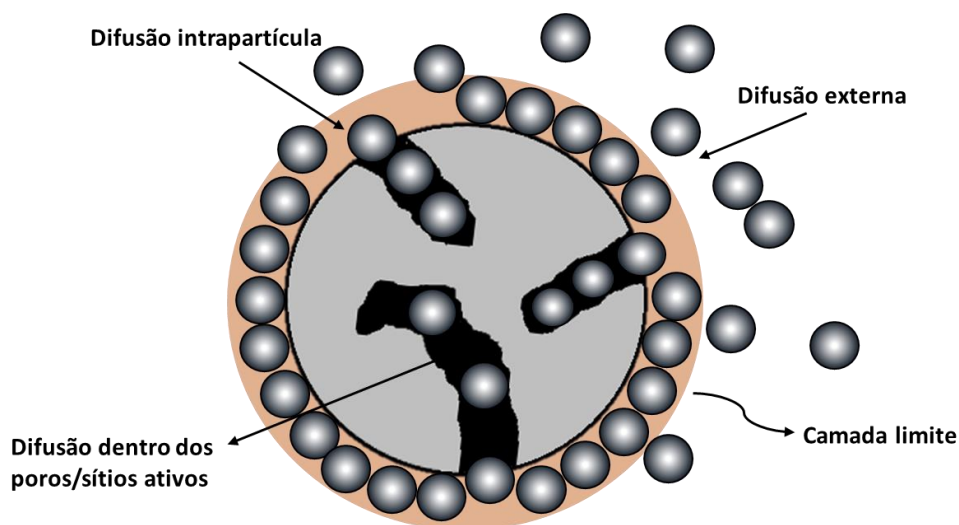


Fonte: Autora (2022).

3.4.1.1 Mecanismos de Transferência de Massa

O estudo dos mecanismos de transferência de massa que ocorrem na adsorção é de suma importância, pois possibilita o conhecimento da maneira pela qual o adsorvato interage com o adsorvente (CRINI; BADOT, 2008; LUTKE, 2019). Em geral, os mecanismos envolvidos na adsorção são: transferência de massa externa, difusão intrapartícula e adsorção nos sítios ativos, conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5: Mecanismos de transferência de massa.



Fonte: Autora (2022).

Na transferência de massa por difusão externa, ocorre a migração das moléculas do adsorvato presente na solução para a superfície externa do material adsorvente até a entrada dos poros, por intermédio de uma camada de fluido, denominada camada-limite, que envolve a partícula (KIELING, 2016). A resistência à transferência de massa está na fase líquida, e é mensurada através do coeficiente de transferência de massa externo (SUZUKI, 1990). Já na difusão intrapartícula, as moléculas de adsorvato difundem-se a partir da superfície do adsorvente, migrando pela estrutura interna de poros do material (RUTHVEN, 1984). A resistência à transferência nessa região está na fase sólida e é determinada pela difusividade intrapartícula (SUZUKI, 1990). E por fim, ocorre a difusão nos sítios ativos dentro dos poros, que corresponde às moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro (KIELING, 2016). Quando a resistência à transferência de massa é interna, a difusão intrapartícula controla o processo, porém, quando a resistência à transferência de massa está na fase líquida, a resistência à difusividade no interior da partícula pode ser desprezada (QIU et al., 2009; VIEIRA, 2018).

A concentração da solução contendo o adsorvato, as propriedades das moléculas do mesmo e a agitação durante o processo de adsorção influenciam consideravelmente na difusão externa. O aumento da concentração do adsorvato (fase líquida), por exemplo, pode acelerar a difusão do mesmo na superfície do sólido. Já a difusão intrapartícula ocorre no interior dos poros/sítios ativos e depende diretamente das propriedades do adsorvente (fase sólida), principalmente com relação ao tamanho de poros, classificados segundo a IUPAC como, micro (diâmetro < 2 nm), meso (2 nm < diâmetro < 50 nm) e macroporo (d > 50 nm) (NASCIMENTO et al., 2014; THOMMES et al., 2015).

3.4.1.2 Cinética da Adsorção

Sendo baseado na lei de resfriamento de Newton e proposto por Lagergren em 1898, o modelo de Pseudo-Primeira Ordem (PPO) assume que a adsorção ocorre como consequência da diferença de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, e descreve, na maioria dos casos, processos em que a etapa determinante da taxa de adsorção antecede a difusão superficial, ou seja, é geralmente aplicado no estágio inicial do processo. Não é indicado para períodos extensos de adsorção, pois não fornece representação efetiva dos dados. O modelo de pseudo-primeira ordem pode ser expresso através da Equação 4 (RUTHVEN, 1984; SKODRAS et al., 2008):

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (4)$$

onde q_t e q_e são as capacidades de adsorção no instante t e no equilíbrio respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), t é o tempo de adsorção (min) e k_1 é a constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

O modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem (PSO) foi sugerido por Ho e Mckay em 1999 e é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida. Diferentemente do modelo de pseudo-primeira ordem, este modelo prevê o comportamento cinético em todo o tempo do processo de adsorção e conecta na mesma equação os efeitos interno e externo de transferência de massa. Este modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 5 (RUTHVEN, 1984; SKODRAS et al., 2008):

$$q_t = \frac{q_e^2(k_2 t)}{(1 + q_e k_2 t)} \quad (5)$$

onde k_2 a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Os parâmetros k_2 e q_e podem ser obtidos através do gráfico de t/q_t versus t .

O modelo de Elovich é adequado para adsorção envolvendo quimissorção. É caracterizado por taxas lentas de adsorção devido ao aumento da cobertura na superfície do material adsorvente. Este modelo pode ser expresso pela Equação 6 (JUANG; CHEN, 1997).

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (6)$$

onde a é a velocidade inicial do modelo de Elovich ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) e b é a constante de desorção do modelo de Elovich ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$).

A cinética controla a eficiência da operação de adsorção, e é por isso que o estudo cinético é de fundamental importância, pois fornece informações sobre a velocidade em que a adsorção acontece e sobre as interações que ocorrem na interface adsorvente-adsorvato (CRINI; BADOT, 2008; LUTKE, 2019). Diversos modelos matemáticos são utilizados para o estudo dos mecanismos de transferência de massa no processo de

adsorção, os quais se baseiam na concentração da solução remanescente (KIELING, 2016).

No modelo de Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Esse modelo é representado pela Equação 7:

$$q_t = k_{in} \cdot t^{1/2} + C \quad (7)$$

onde q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg/g) em um tempo t (min), k_{in} é o coeficiente de difusão intrapartícula (mg. min^{1/2}/g) e C é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg/g). O valor de k_{in} pode ser obtido através da inclinação da reta e o valor de C através da intersecção da curva do gráfico q_t em função de $t^{1/2}$. Os valores de C dão ideia da espessura da camada limite, ou seja, quanto maior for o valor deste parâmetro, maior será o efeito da camada limite (NASCIMENTO et al., 2014). De acordo com a Equação 7, o gráfico de q_t em função de $t^{1/2}$ deve ser uma linha reta, e apresentar multilinearidade, e cada porção representa um mecanismo de transferência. Se as linhas passam pela origem, a difusão intrapartícula governa a taxa de transferência de massa. Se as linhas não passam pela origem, isso indica que a cinética pode ser controlada por difusão de filme, que é a difusão através da camada limite, e difusão intrapartícula simultaneamente (ARIM, 2018).

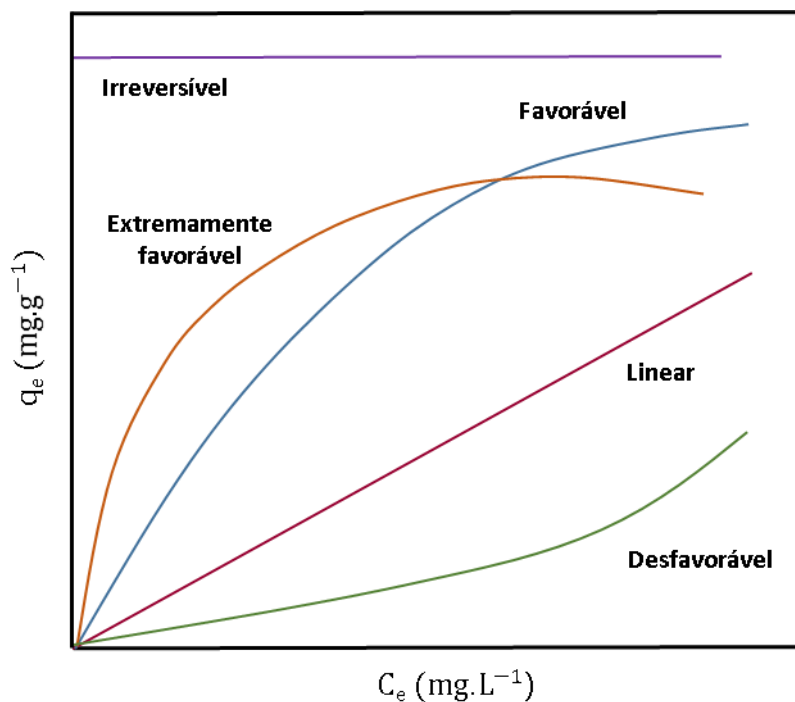
3.4.1.2 Isotermas de Equilíbrio

O equilíbrio da adsorção é estudado a partir de isotermas de adsorção, as quais descrevem o mecanismo em que a adsorção ocorre, ou seja, como o adsorvato entra em contato com a superfície do material adsorvente. Também através das isotermas de equilíbrio, é possível determinar a capacidade máxima de adsorção em uma determinada condição (CRINI; BADOT, 2008; LUTKE, 2019).

As isotermas de adsorção apresentam um comportamento específico de acordo com o seu mecanismo. Os tipos mais comuns são: linear, favorável, extremamente favorável, desfavorável e irreversível. Na isoterma linear, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é diretamente proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida, já na isoterma irreversível, ela independe da concentração de

equilíbrio. Na isoterma favorável, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para baixas concentrações de equilíbrio, e na isoterma desfavorável, é baixa mesmo para altas concentrações de equilíbrio (ALVES, 2007; MOREIRA, 2008). A Figura 6 apresenta a classificação das isotermas de adsorção.

Figura 6: Classificação das isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de McCabe, Smith and Harriot (2007).

Quando uma solução entra em contato com o material adsorvente o sistema acaba atingindo o equilíbrio, este estado de equilíbrio é a igualdade entre as taxas de velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos/dessorvidos na superfície do adsorvente, ou seja, a adsorção/dessorção não deixam de ocorrer, porém acontecem na mesma velocidade. Existem vários modelos de isotermas de equilíbrio para analisar dados experimentais e descrever o equilíbrio da adsorção, e entre os mais utilizados estão os modelos de Langmuir e Freundlich que são representados pelas Equações 8 e 9, respectivamente (FREUNDLICH, 1903; LANGMUIR, 1918)

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + (K_L C_e)} \quad (8)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (9)$$

onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1}), que está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto, e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio na fase líquida (mg.L^{-1}); K_F é a constante de Freundlich (L.mg^{-1}) e n_F é a constante indicadora da intensidade de adsorção.

O modelo de Langmuir é um dos modelos mais utilizados para representação de processos de adsorção. Em suas especificações estão a existência de um número definido de sítios ativos, energia equivalente entre os sítios, as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, a adsorção ocorre em uma monocamada, cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. A isoterma de Langmuir considera a superfície do adsorvente como homogênea. Os parâmetros q_m e K_L são determinados a partir dos dados experimentais (LANGMUIR, 1918; SEADER; HENLEY, 2010; NASCIMENTO et al., 2014; SILVA, 2015; FERREIRA et al., 2018; RIBEIRO, 2019).

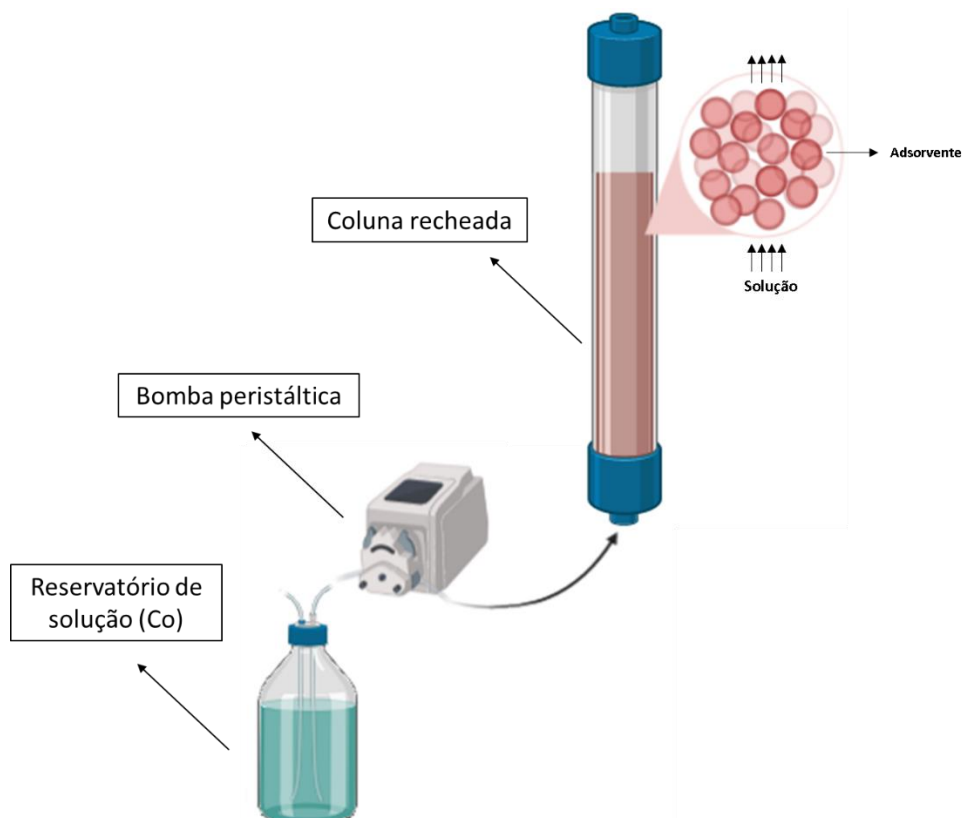
Freundlich desenvolveu uma isoterma empírica que considera a adsorção em multicamadas. A isoterma de Freundlich implica que a distribuição de energia nos sítios de adsorção são do tipo exponencial (favorável), ou seja, diferente da isoterma de Langmuir que é do tipo uniforme (linear), ela sofre uma diminuição na energia de adsorção à medida que a superfície é recoberta pelo adsorvato e essa característica está relacionada à heterogeneidade da superfície (FREUNDLICH, 1903; SEADER; HENLEY, 2010; NASCIMENTO et al., 2014; SILVA, 2015; FERREIRA et al., 2018; RIBEIRO, 2019).

3.4.2 Adsorção em fluxo contínuo

O método contínuo ou de leito fixo é o modo de separação mais aplicado industrialmente. Consiste de uma coluna cilíndrica vertical empacotada com partículas de material adsorvente, a qual é percolada pela solução que contém o adsorvato, que flui através do leito a um fluxo constante. O adsorvente retém os componentes de interesse da solução e após um determinado tempo de contato sólido/líquido, a coluna atinge a saturação e se faz necessária a regeneração ou substituição do adsorvente (LUZ, 2012;

VIEIRA, 2018). O leito é considerado como fixo porque a vazão de operação é suficientemente baixa para não permitir que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna, sendo assim, a força da gravidade sobre o material sólido é maior do que a força de arraste do fluido sobre as partículas, não ocorrendo fluidização (KLEINÜBING, 2006). O sistema de alimentação pode ser por fluxo ascendente (quando a solução é introduzida na parte inferior da coluna), que reduz os efeitos dos caminhos preferenciais causados pela gravidade, ou descendente (quando a solução é introduzida na parte superior da coluna), o qual é preferível quando o adsorvente é muito frágil ou quando pode ocorrer fluidização das partículas e o atrito delas com a parede da coluna (FONTES, 2010). Num primeiro momento do processo, o adsorvato é adsorvido de forma rápida e efetiva, e o afluyente percola livremente o interior da coluna. Conforme a alimentação contínua do leito com a solução contaminada, os sólidos vão sendo preenchidos pelo adsorvato. Quando o poder adsorptivo do sólido estiver esgotado, nas condições de temperatura e pressão prescritas, a coluna é denominada saturada. Neste momento, a concentração do soluto presente no líquido que sai da coluna cresce instantaneamente de zero até a concentração inicial da solução que está sendo alimentada, devendo-se então, interromper a alimentação do leito para posterior regeneração. O adsorvente pode ser recuperado pelo processo de dessorção em colunas de leito fixo (LAVICH et al., 2003). A Figura 7 apresenta o esquema laboratorial de uma coluna recheada para adsorção em fluxo contínuo através de uma bomba peristáltica para alimentação da fase fluida.

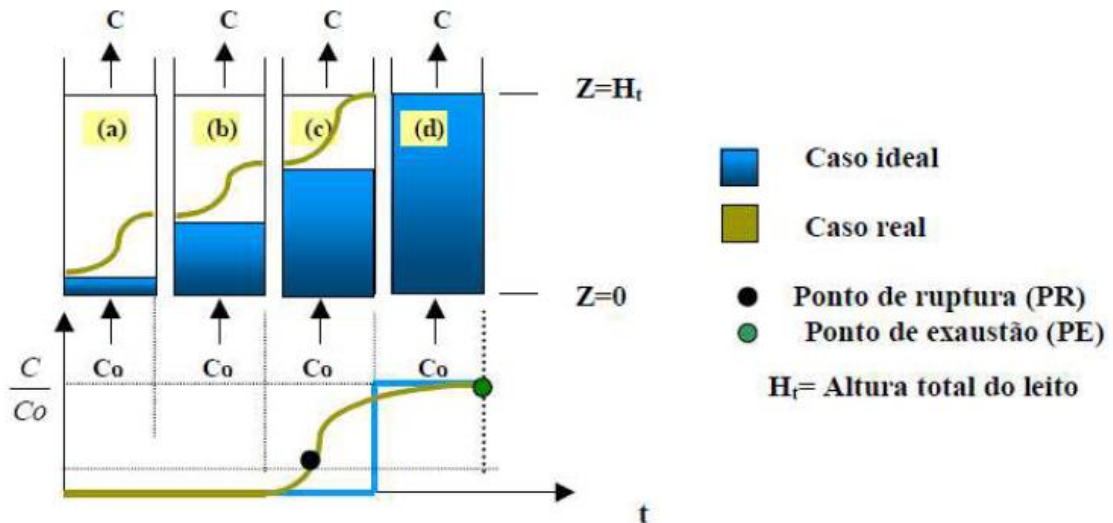
Figura 7: Adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: Autora (2022).

A transferência de massa soluto/adsorvente possui uma determinada resistência devido à convecção externa e a difusão interna dos poros, e essa resistência ocasiona a formação de uma Zona de Transferência de Massa (ZTM). Esta zona move-se no sentido da saída da coluna, até atingir o final do leito onde é possível detectar a concentração mínima de soluto no efluente. Nessa região, se considera que a concentração do soluto varia entre 5 e 95 % do seu valor inicial (MCCABE et al., 2007; DIAS et al., 2017). A ZTM gera uma curva denominada curva de ruptura (*breakthrough*). Essa curva é representada pela concentração do soluto na entrada da coluna (C_0) e a concentração do soluto na saída da coluna (C_t) em função do tempo de operação ou do volume de solução para uma dada altura do leito (MALKOC; NUHOGLU, 2006; OLIVEIRA, 2011; DIAS et al., 2017). O tempo (ponto) de ruptura (*breakthrough time*), t_b , ocorre usualmente a concentrações relativas (C/C_0) entre 1 e 5 %. A Figura 8 representa o movimento da ZTM ao longo do comprimento da coluna.

Figura 8: Esquema do movimento da ZTM em coluna de leito fixo.



Fonte: Oliveira (2011).

O sistema inicia a ruptura quando o adsorvente fica saturado e não adsorve mais o soluto, ou seja, a relação entre as concentrações (C_0) e (C_t) é igual a 1. Considera-se que o ponto de ruptura é alcançado quando a concentração de adsorvente em fase líquida na saída da coluna estiver entre 5 e 10 % da concentração inicial. E o ponto de saturação da coluna ocorre quando a concentração de adsorvente em fase líquida fica entre 95 e 99 % da concentração inicial.

Diferentes modelos matemáticos são amplamente utilizados para o estudo do comportamento das curvas de ruptura, os quais permitem a estimativa de parâmetros importantes ao processo de adsorção. Dentre os mais utilizados estão o modelo de Bohard-Adams e Thomas representados pelas equações 10 e 11, respectivamente (BOHART; ADAMS, 1920; THOMAS, 1944).

$$C_t = C_o \cdot \frac{\exp\left(k_{BA} \cdot C_o \cdot \left(t - \frac{L}{u}\right)\right)}{\exp\left(k_{BA} \cdot C_o \cdot \left(t - \frac{L}{u}\right)\right) + \exp\left(\frac{k_{BA} \cdot q_{BA} \cdot L \cdot \rho}{u}\right) - 1} \quad (10)$$

$$C_t = \frac{C_o}{1 + \exp\left(\frac{k_{TH} \cdot q_{TH} \cdot m}{Q} - k_{TH} \cdot C_o \cdot t\right)} \quad (11)$$

onde k_{BA} é o coeficiente de velocidade de Bohart-Adams ($L.mg^{-1}.min^{-1}$), q_{BA} é a capacidade máxima de adsorção de Bohart-Adams ($mg.g^{-1}$), L é a altura do leito (m) e u é a velocidade superficial ($m.min^{-1}$); k_{TH} é a constante de velocidade de Thomas ($L.mg^{-1}.min^{-1}$), q_0 é a capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$), m é a massa de adsorvente (g), e Q é a vazão volumétrica ($L.min^{-1}$).

O modelo desenvolvido por Bohart e Adams prevê uma relação linear entre a profundidade do leito e o tempo necessário para ocorrer a ruptura da curva. Esse modelo assume que a adsorção acontece de forma irreversível e que a taxa de remoção é proporcional à capacidade adsorvente do adsorvente e à concentração do adsorvato na fase fluida (BOHART; ADAMS, 1920; CHU, 2020).

O modelo proposto por Thomas prevê a relação entre a concentração do adsorvato e o tempo. Assume que a adsorção segue a isoterma de Langmuir de adsorção-dessorção e que possui cinética reversível de 2ª ordem. É bastante apropriado para processos de adsorção em que a resistência à difusão externa e interna é praticamente nula (THOMAS, 1944; KUMARI et al., 2021).

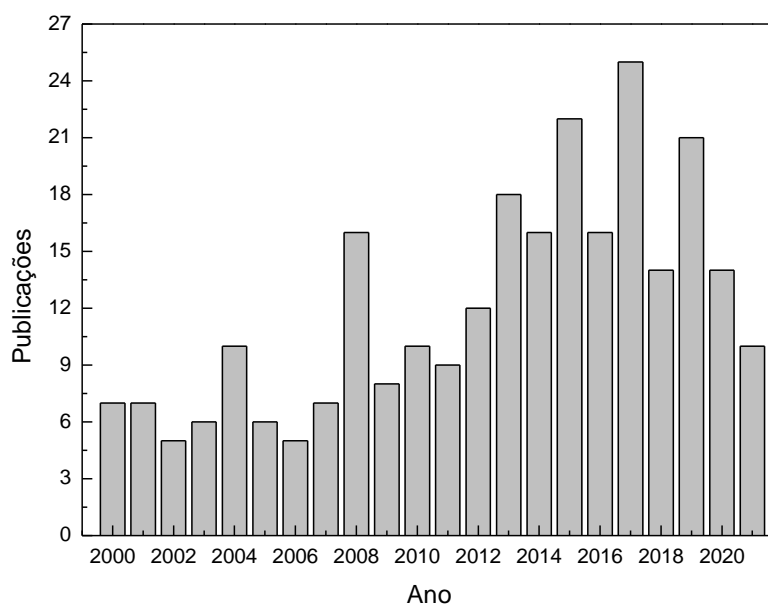
3.5 Aplicação do bagaço da oliveira na adsorção de fármacos

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura utilizam exclusivamente o caroço da azeitona como precursor para produção de carvão ativado na adsorção de compostos farmacêuticos, corantes têxteis e metais em efluentes contaminados. Dessa forma, ainda falta uma abordagem complementar do uso de carvão ativado oriundo do bagaço da azeitona (polpa e caroço) como adsorvente. Não havendo necessidade de qualquer separação entre a polpa e o caroço, o uso do resíduo de forma direta torna-se uma possibilidade de agregar valor ao mesmo. Dessa forma, avanços no desenvolvimento de novos materiais que permitam agregar valor aos resíduos da olivicultura tornam-se atrativos.

A Figura 9 mostra a base de dados Scopus dos estudos publicados nos últimos 21 anos com as palavras-chave resíduos da oliveira, produção de carvão ativado e adsorção. O estudo do uso de resíduos da oliveira bem como a produção de carvão ativado e possível aplicação como material adsorvente teve seu maior número de publicações no ano de

2017. Apesar do aumento gradativo do número de trabalhos desenvolvidos nesta área, ainda há muito a ser explorado.

Figura 9: Estudos sobre carvão ativado de resíduos da oliveira e adsorção entre 2000 e 2021.



Fonte: Autora (2022).

O Quadro 2 sintetiza trabalhos que fizeram uso de resíduos da oliveira no desenvolvimento de carvão ativado (CA) para adsorção de contaminantes em efluentes líquidos e apresenta os parâmetros envolvidos nas etapas de ativação química e tratamento térmico bem como a análise dos estudos cinéticos e isotérmicos.

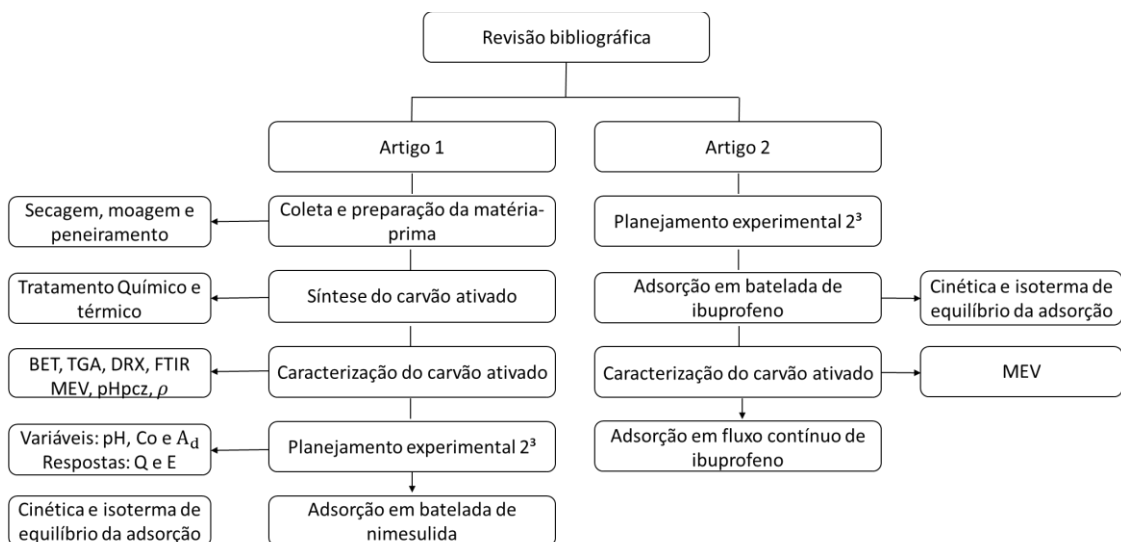
Adsorvente	Ativação térmica	Ativação química	Ativação física	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Poluente	Modelo Cinético	te (min)	Modelo Isotérmico	q _{max} (mg g ⁻¹)	Autor
CA do bagaço da azeitona	Carbonização N ₂ 450 °C 120 min	KOH	Fluxo de N ₂ 560, 700, 840 °C 2h	2451,77	Sulfonamida	PSO	-	Langmuir	66,22	(ASLAN; ŞIRAZI, 2020)
CA da torta de azeitona	Pirólise N ₂ 500 °C 1h	ZnCl ₂	Carbonização (CO ₂) 500 °C	356,4	Cádmio	-	-	Langmuir	21	(ALJUNDI; JARRAH, 2008)
CA do resíduo do caroço de azeitona	Pirólise N ₂ 60 min 600 °C	H ₃ PO ₄	-	1,25	Tetraciclina	PPO	-	Langmuir	186	(BOUDRAHEM <i>et al.</i> , 2019)
		ZnCl ₂		1,19						
		Sem tratamento		189						
CA do caroço da azeitona	Pirólise N ₂ 600 °C 60 min	-	Vapor de água 900 °C 1h	1040	Hidroxitirosol	MDSVP Difusão Intrapartícula	65	Redlich-Peterson	-	(EDER <i>et al.</i> (2021)
CA do caroço da azeitona	Carbonização 800 °C 120 min	-	-	-	Azul de metileno	PSO	-	Temkin	16,12	HAZZAA; HUSSEIN (2015)
CA do caroço da azeitona	Carbonização N ₂ 450 °C 120 min	KOH	Fluxo de N ₂ 840 °C 120 min	2451,77	Sulfonamida	PSO	-	Langmuir/Dubinin-Radushkevich	66,22	ASLAN; ŞIRAZI (2020)
CA do caroço da azeitona	-	H ₂ SO ₄	Carbonização 550 °C 60 min	83,72	Diclofenaco sódico	PSO	-	BET	-	LAROUS; MENIAI (2016)
CA do bolo de azeitona	Carbonização 700 °C 60 min	HCl	-	-	Prata, cádmio, cromo, azul de metileno, fenol e ácido sulfônico	-	-	Freundlich	-	CIMINO <i>et al.</i> (2005)
		HNO ₃								
		H ₂ SO ₄								
CA do resíduo do caroço de azeitona	Carbonização 600 °C 60 min	KOH	Fluxo de N ₂ 400 - 800 °C 60 - 180 min	886,72	Ferro, chumbo, cobre, zinco, níquel e cádmio	-	-	Langmuir	57,47 (ferro)	ALSLAIBI <i>et al.</i> (2014)

Através das informações presentes no Quadro 2, é possível identificar que a literatura apresenta elevados valores de área superficial específica para materiais carbonáceos oriundos de resíduos da olivicultura e apresenta grande variação nos valores para a capacidade de adsorção, para diversos contaminantes. Entretanto, a mesma não reporta, de forma específica, o uso de carvão ativado de resíduos da olivicultura na adsorção de nimesulida e ibuprofeno. Sendo assim, este trabalho explora as principais colaborações da literatura já existentes para as aplicações do carvão ativado do bagaço da oliveira na adsorção de fármacos e também indica possíveis direções para trabalhos futuros.

4 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos neste trabalho em formato de artigos.

Figura 10: Diagrama de blocos das etapas desenvolvidas nos artigos.



Fonte: Autora (2022).

O Artigo 1 aborda a metodologia utilizada para produção do carvão ativado oriundo do bagaço da oliveira e a caracterização do mesmo através das técnicas de FTIR, DRX, BET, TGA, MEV, massa específica e potencial de carga zero. Também foi realizado um planejamento experimental ²³ para análise dos fatores concentração inicial e pH inicial da solução e dosagem de adsorvente no processo de adsorção de nimesulida no carvão ativado produzido para as respostas capacidade de adsorção e eficiência de remoção. Além disso, foram realizados ensaios em batelada para o estudo da cinética e isotermas de equilíbrio. Este artigo foi publicado dia 12 de novembro de 2021 no periódico *Materials* (fator de impacto: 3,623; classificação qualis periódicos: A2)

O Artigo 2 aborda a realização de um planejamento experimental ²³ para análise dos fatores concentração inicial e pH inicial da solução e dosagem de adsorvente no processo de adsorção de ibuprofeno no carvão ativado do bagaço da oliveira produzido e caracterizado no Artigo 1. Os efeitos dos fatores foram avaliados para as respostas capacidade de adsorção e eficiência de remoção. Foram realizados estudos da cinética e isotermas de equilíbrio através de ensaios em batelada e realizados ensaios em fluxo

contínuo através de coluna de leito fixo. Pretende-se submeter este artigo no periódico *Materials* (fator de impacto: 3,623; classificação qualis periódicos: A2).

4.1 ARTIGO 1

Article

Development and Characterization of Activated Carbon from Olive Pomace: Experimental Design, Kinetic and Equilibrium Studies in Nimesulide Adsorption

Íris Nunes Raupp ^{1,*}, Alair Valério Filho ², Aline Lemos Arim ³, Ana Rosa Costa Muniz ³ and Gabriela Silveira da Rosa ^{1,3,*}

¹ Graduate Program in Engineering, Federal University of Pampa, 810 Tiaraju Avenue, Alegrete 97546-550, Brazil

² Graduate Program in Science and Materials Engineering, Technology Development Center, Federal University of Pelotas, 1 Gomes Carneiro, Pelotas 96010-610, Brazil; alaovf@msn.com (A.V.F.)

³ Department of Chemical Engineering, Federal University of Pampa, Av. Maria Anunciação Gomes de Godoy, 1650, Bagé 96413-172, Brazil; alinearim@unipampa.edu.br (A.L.A.); ana.muniz@unipampa.edu.br (A.R.C.M.)

* Correspondence: irisraupp@hotmail.com (Í.N.R.); gabrielarosa@unipampa.edu.br (G.S.d.R.)

Abstract: The lack of adequate treatment for the removal of pollutants from domestic, hospital and industrial effluents has caused great environmental concern. Therefore, there is a need to develop materials that have the capacity to treat these effluents. This work aims to develop and characterize an activated charcoal from olive pomace, which is an agro-industrial residue, for adsorption of Nimesulide in liquid effluent and to evaluate the adsorption kinetics and equilibrium using experimental design. The raw material was oven dried at 105 °C for 24 h, ground, chemically activated in a ratio of 1:0.8:0.2 of olive pomace, zinc chloride and calcium hydroxide and thermally activated by pyrolysis in a reactor of stainless steel at 550 °C for 30 min. The activated carbon was characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, X-Ray Diffractometry (XRD), Brunauer, Emmett and Teller (BET) method, Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM), density and zero charge potential analysis. The surface area obtained was 650.9 m² g⁻¹. The kinetic and isothermal mathematical models that best described the adsorption were PSO and Freundlich and the highest adsorption capacity obtained was 353.27 mg g⁻¹. The results obtained showed the good performance of activated carbon produced from olive pomace as an adsorbent material and demonstrated great potential for removing emerging contaminants such as Nimesulide.

Keywords: agro-industrial residue; adsorbent material; emerging pollutants; anti-inflammatory

Citation: Raupp, Í.N.; Valério Filho, A.; Muniz, A.R.C.; da Rosa, G.S. Development and Characterization of Activated Carbon from Olive Pomace: Experimental Design, Kinetic and Equilibrium Studies in Nimesulide Adsorption. *Materials* **2021**, *14*, 6820. <https://doi.org/10.3390/ma14226820>

Academic Editor: Teofil Jesionowski

Received: 24 August 2021

Accepted: 21 October 2021

Published: 12 November 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral in regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Submitted to MDPI under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Pollution of wastewater by pharmaceuticals has generated growing concern. The emerging pollutants are harmful to the environment and human health [1]. Some countries have even banned the marketing and use of some drugs, due to their hepatotoxic effects and gastrointestinal injuries [1,2]. In the world, about 100,000 to 200,000 tons of antibiotics have been consumed and an expressive quantity of these compounds, around 30 to 90% is not entirely metabolized in human and are excreted as active compounds [3,4]. In general, the majority of drugs have high solubility in water and are not completely removed in conventional water treatment plants [1,2,5,6]. One of these contaminants is the Nimesulide, which is an anti-inflammatory and is generally prescribed to reduce fever and pain related to rheumatoid arthritis [7].

Several methods can be applied in the water treatment to removal pharmaceuticals have been reported in the literature, such as coagulation-flocculation and flotation [8], sedimentation and biotransformation, biofiltration, chemical precipitation [2,9], sand filtration [10], ozonation [9] and adsorption [1,7]. The adsorption method is one of the best processes available for the removal of pollutants from liquid effluents [11], due to the high removal efficiency, simplicity in the operation, environmental feasible and the possibility to regenerate and reuse the adsorbent after adsorption [12–14]. Studies have been developed using agro-industrial waste materials as low-cost adsorbents, these materials are renewable, and abundantly available [11].

One of the main agro-industrial activities of great importance in the world is the production of olive oil from olive trees [15]. Brazil has many commercial crops and the state of Rio Grande do Sul has the largest cultivated area [16], which increased from 80 ha in 2006 to 6000 ha in 2020 [17]. In the raw material processing for the production of this oil, a series of solid and liquid wastes are generated that cause serious environmental problems [11]. Among these wastes is the pomace, which consists of the pulp and core of the olive, water and residual oil [15–18]. In olive processing, an average of 20% of oil and 80% of waste is generated. Depending on the extraction system, this waste can be divided into 70% of bagasse and 10% of residual water and oil [19]. These wastes are dark-colored and are composed of high amounts of organic materials, volatile compounds and complex substances that are not easily degradable. Therefore, they are toxic to plants, decrease oxygen demand and affect the soil quality [20]. The development of new products from olive tree waste in southern Brazil has been promising due to the increase in waste generation from this activity. The soil and climate in the state of Rio Grande do Sul have specific characteristics of the region, which ensures studies in this area are still very relevant [21].

There are a variety of applications for this waste, such as energy generation through gasification, the supply of industrial ovens, agricultural use as fertilizer, animal feed, among others [22]. Alternatives have been developed for use of this waste as an adsorbent material of contaminated effluents [23], such as heavy metals, hexavalent chromium [24], cadmium [25], níquel [26], and textile dyes, safranine [27], methylene blue [28,29].

The adsorption through activated carbon from this waste has also been stood out in the removal of heavy metals [30,31] and textile dyes [32,33] from contaminated effluents. The ability of activated carbon to adsorb these pollutants from liquid effluents depends directly on the nature of the organic material used to prepare it [14].

Some research has been developed in the production of activated carbon using the olive tree stone for application as adsorbent material of pharmaceutical compounds. Especially some antibiotics, such as sulfonamide [34], tetracyclines, sulfamethazine and Amoxicillin [35]. However, a complementary approach of the use of activated carbon from olive pomace as pharmaceutical compounds adsorbent is still lacking. Literature does not report the use of activated carbon from olive pomace in the removal of Nimesulide.

The development of carbonaceous materials through chemical agents has been studied to improve their performance as adsorbents. Chemical activation enables low activation temperatures (450–700 °C), high activated carbon yield and high total surface area of produced activated carbon, which is one of the most important properties to remove pollutants from liquid effluents [36]. The application of $ZnCl_2$ in chemical activation generally improves the carbon content through the formation of an aromatic graphitic structure [37]. Additionally, carbons prepared by H_3PO_4 activation have large particles and good sedimentation performance, which is very suitable for water treatment [38].

Thus, the development of activated carbon from olive pomace can present a great alternative for the use of agro-industrial waste, as pharmaceutical compounds adsorbent, reducing their disposal in nature. Therefore, this work aimed to develop and characterize the activated carbon from olive pomace and study the potential of adsorption of Nimesulide present in liquid effluent onto the activated carbon produced. Additionally,

investigate the effects of the initial concentration, initial pH of the solutions, and dosage of adsorbent in the adsorption. Then evaluate the adsorption capacity of Nimesulide onto activated carbon as well study the equilibrium and kinetic adsorption.

2. Materials and Methods

2.1. Adsorbent Development and Reagents

The raw material was obtained from the state of Rio Grande do Sul, in the south of Brazil (31°30'01.2" S 53°30'40.4" W). The olive pomace (OP), which consists of the pulp and stone, was oven-dried at 105 °C for 24 h (Nova Ética, model 109-1, São Paulo, Brazil). After, it was milled (Marconi, Croton model, Piracicaba, Brazil) and sieved (Bertel, model 4830, Caieiras, Brazil) to obtain particles with a diameter less than 495 nm. The OP was activated chemically in the proportion of 1:0.8:0.2 of OP, zinc chloride, and calcium hydroxide and thermally activated by pyrolysis in a stainless-steel reactor at 550 °C for 30 min (heating rate of 3 °C·min⁻¹) under N₂ atmosphere. The treated material underwent acid leaching with HCl 6 mol·L⁻¹ and was washed with water until neutral and constant pH. Finally, the material was dried at 105 °C for 24 h and stored in dry conditions until utilization. This material will be referred to hereafter as ACOP. The reagents used were analytical grade ethanol, NaOH (PA), HCl (37%), and Nimesulide (Supplementary Table S1) obtained from Sigma Aldrich (São Paulo, Brazil). Figure 1 presents the molecular structure of Nimesulide. The Nimesulide stock solution was prepared with 20% ethanol for better solubilization.

2.2. Characterization of Adsorbent

The samples were characterized by FTIR (Perkin-Elmer UATR Two, São Paulo, Brazil), to identify the functional groups present, in the range of 500–4500 cm⁻¹ with 32 scans per spectrum and 4 cm⁻¹ of resolution, XRD (Rigaku ULTIMA IV, Tokyo, Japan) to analyze the crystalline and amorphous nature of the OP an ACOP, applying a Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) at 40 kV, by scanning step over the range of 10–70° using Bragg–Brentano geometry. The density of the material was determined by a helium pycnometer (Quantachrome, Ultrapyc 1200e, Boynton Beach, USA). The N₂ adsorption-desorption isotherm was obtained by degassing the ACOP sample for 4 h under a vacuum of 300 °C and analyzed by BET method (Quantachrome Instruments, NOVA 4200e, Boynton Beach, Florida, USA), to estimate the specific surface area [39]. The thermal stability of the samples was analyzed by TGA (SHIMADZU TGA 50, Kyoto, Japan), with N₂ flow rate of 20 mL·min⁻¹, and 10 °C·min⁻¹ of heating rate. The pH point of zero charge (pH_{pzc}) was determined with different initial pH (pH₀) values (2–10). The pH was adjusted using 0.1 mol·L⁻¹ of NaOH and HCl, as required, in 1 M NaCl solution using 1.0 g·L⁻¹ of adsorbent dosage and 30 mL of the solution. The Erlenmeyer flasks containing the solutions at different pH values and the adsorbent were shaken in an acclimatized shaker at 298 K for 48 h. After, the samples were centrifuged at 3000 rpm for 10 min and analyzed in a digital pH meter (Metrohm, 827 pH Lab, São Paulo, Brazil) to verify the final pH (pH_f) values of the aqueous solution. The adsorbent surface morphology was analyzed by SEM (Hitachi TM-3000, Tokyo, Japan) before and after the Nimesulide adsorption onto ACOP. The micrographs were analyzed in magnifications of 500× and 1000×.

2.3. Adsorption Experiments

From preliminary trials, were obtained operating conditions for the experiments. All the adsorption experiments were conducted in batch using a synthetic solution in different concentrations, which was kept under agitation at 150 rpm in a shaker (NOVA ÉTICA, model 109-1, São Paulo, Brazil). The tests were performed in duplicate. In the experiments, the liquid phase was separated from the adsorbent by centrifugation at 4000 rpm for 10

min. The Nimesulide residual concentration was quantified using a standard curve with concentration range from 1 to 50 mg·L⁻¹ at a maximum wavelength of 392 nm using a UV/Visible spectrophotometer (EQUILAM, UV 755B, Diadema, Brazil). The adsorption capacity, Q (mg·g⁻¹) and the efficiency of removal, E (%) by ACOP are represented by Equations (1) and (2), respectively.

$$Q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

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

where C_0 and C_e are the initial and equilibrium Nimesulide concentrations (mg L⁻¹), respectively, V is the volume of the solution (L), and m is the mass of biosorbent used (g).

The experimental design technique was applied in order to investigate the influence of operational conditions in Q and E of the Nimesulide adsorption onto ACOP. The factorial design (FD) was implemented to obtain the effect of three factors using as independent variable, such as the initial pH of the solution (pH), adsorbent dosage of ACOP (A_d) and initial concentration of the solution (C_0). The FD was based on a 2³ experimental design with 3 central points and the experiments were carried out during 3 h with replicates. To evaluate the significance of the model, 95% of confidence interval ($p_value \leq 0.05$) was utilized. The levels tested for each factor are presented in Table 1.

Table 1. Real and coded values of the experimental design.

Factors	Levels		
	-1	0	1
pH	8	9.5	11
A_d (g·L ⁻¹)	0.1	0.3	0.5
C_0 (mg·L ⁻¹)	10	20	30

2.4. Adsorption Kinetic and Isotherm Models

The kinetic experiments were carried out by adding the solution containing 30 mL of Nimesulide solution in erlenmeyer flasks with ACOP. The samples were taken at preset time intervals (2 to 360 min). The experimental data were adjusted to the different kinetic models of Pseudo-First Order (PFO) [40], Pseudo-Second Order (PSO) [41], and Elovich [42], which are represented by Equations (3)–(5), respectively. To identify the mass transfer steps, the Weber–Morris model was used which is represented by Equation (6) [43].

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

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

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (5)$$

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (6)$$

where t is the time (min), q_t is the amount adsorbed (mg·g⁻¹) at the time t , (k_1) is the pseudo-first-order rate constant (min⁻¹), k_s is the pseudo-second-order rate constant (g·mg⁻¹·min⁻¹), a is initial velocity due to Elovich model (mg·g⁻¹·min⁻¹), b is the desorption constant of the Elovich model (g mg⁻¹), k_{int} is the rate constant for intraparticle diffusion

($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$) and C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) is a constant that accounts for the thickness of the boundary layer.

Equilibrium isotherms were elaborated, varying the initial concentration of the solution from 15 to 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The experiments were conducted until reaching equilibrium. The isotherm models, relating to adsorption equilibrium studied were the Langmuir [44] and Freundlich [45], represented by Equations (7) and (8), respectively.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + (K_L C_e)} \quad (7)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (8)$$

where q_m is the maximum adsorption capacity ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) and K_L is the Langmuir constant ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); K_F is the Freundlich constant ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n_F}$ and $\frac{1}{n_F}$ is the equilibrium constant indicative of adsorption intensity and associated to the heterogeneity of the adsorbent surface. The adjustments of the mathematical models to the experimental data were evaluated by the correlation coefficient (R^2) and average relative error (ARE) represented by Equations (9) and (10) respectively.

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp}^2 - \sum_i^n q_{i,exp} - q_{i,model}^2}{\sum_i^n q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp}^2} \right) \quad (9)$$

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_1^n \left| \frac{q_{i,model} - q_{i,exp}}{q_{i,exp}} \right| \quad (10)$$

where $q_{i,exp}$ is the experimental values of adsorption capacity obtained, $\bar{q}_{i,exp}^2$ is de average of each adsorption capacity measured, $q_{i,model}$ is the predicted values obtained by the fitted model, and n is the number of experimental data.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of OP and ACOP

The helium density of ACOP obtained was $1.5148 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. The literature reports values between 2.2 and $3.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [13,46]. The low value obtained can indicate the presence of hollow particles, that is a kind of powder contained interior hollow structure. This hollow structure is usually covered by a solid shell, meaning there are empty spaces inside the particles [47,48].

Figure 1 shows the characteristics of ACOP determined by N_2 adsorption-desorption. It was possible to identify the type of pores present in the solid by evaluating the isotherm curve. The results indicated that the isotherm obtained is type IVa according to IUPAC classification, which indicates the predominance of mesoporous particle size distribution. The presence of the type H3 hysteresis loop characterizes the slit-shaped pores [49,50].

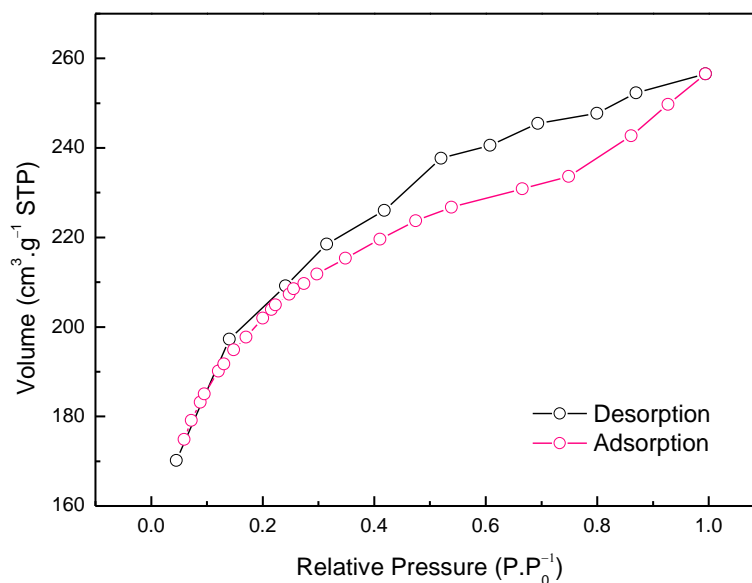


Figure 1. N₂ adsorption-desorption isotherm on ACOP sample.

The BET surface area (S_{BET}) obtained were 650.9 m²·g⁻¹. The physical properties obtained for the ACOP are comparable to the literature for the activated carbon from olive bagasse. Table 2 presents the parameters used by the literature and for this work to obtain the activated carbon from olive wastes. Baçaoui et al. [51] reported 514 m²·g⁻¹ for surface area with 800 °C of activation temperature (pyrolysis stage) during 30 min. Demiral et al. [52] studied the influence of the activate temperature and time and values between 523 and 617 m²·g⁻¹ were obtained for the surface area with 750 °C activation temperature during 30–60 min, respectively. Setting the activation time to 30 min, values between 523 and 947 with 750–900 °C were obtained, respectively. The behavior of the results obtained by Demiral et al. [52] showed that the increase in the activate temperature and time increases the pores in the material and forms new pores by devolatilization and carbon burn-off due to the C–H₂O reactions, which indicates the burn-off of the activated carbon is a very important effect. Al-Ghouti; Sweleh [13] studied the activated carbon prepared from green olive stones at 500 °C for 3 h and found a surface area of 9.11 m²·g⁻¹ and 0.151 cm³·g⁻¹ of the pore volume. The low value obtained for the surface area can be explained by the very long time of activation, which can induce the destruction of high porosity by external ablation of carbon particles instead of the development and widening of microporosity [52]. The results obtained were satisfactory, with a higher surface area at lower activate temperature and time conditions than those reported in the literature, justifying the very attractive properties of the material obtained, decreasing the energy cost in the pyrolysis stage, knowing that the adsorbent material is responsible for about 70% of the operational costs of adsorption [53,54].

Table 2. Parameters used to obtain the activated carbon from olive wastes.

	Present Study	Baçaoui et al. [51]	Demiral et al. [52]		Al-Ghouti; Sweleh [13]
T (°C)	550	800	750	750–900	500
t (min)	30	30	30–60	30	3
S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	650.9	514	523–617	523–947	9.11

Figure 2 presents the X-ray diffractograms of OP and ACOP. It is possible to identify typical crystalline structures of cellulose in OP, located at 2θ 15.65°, 20.85°, 34.85° corresponding to crystallo-graphic plane (1 0), (0 2 1) and (0 0 4) of cellulose I [55–57]. The ACOP diffractogram indicated a typical amorphous carbon and showed peaks at 2θ 25.25° and 43°, that corresponds to the (0 0 2) and (1 0 0) plane, respectively, which are graphite-like reflections indicating the graphitic ordering in molecular planes [58–61]. No residues of the chemical activating agents were identified in the diffraction measurements, which indicates that the acid washing step was efficient to remove any residual inorganic material which could be present on the carbon material surface [39,62].

The FTIR analysis of the OP and ACOP samples are presented in Figure 3. Could be inferred that both FTIR spectra showed similar bands. However, the intensity in ACOP was reduced when compared to OP. The band around 3435 cm^{-1} represents the O–H stretching mode which corresponds to hydroxyl groups [33,34,52]. The band between 2925 and 2853 cm^{-1} in OP analysis, which were not observed in ACOP, corresponds to C–H bands of methyl and methylene groups existing in cellulosic material, and this band indicates the presence of various aminoacids. The stretching vibrations between 1745 and 1641 cm^{-1} are usually assigned to C=O of ketones, aldehydes, lactones or carboxyl groups [33]. Further, the stretching between 1000 and 1250 cm^{-1} usually corresponds to oxidized carbons C–O stretching in acids, alcohols, phenols, ethers and ester groups [33,52]. The infrared spectroscopy provided information about the chemical structure of the OP and ACOP. The presence of groups such as hydroxyl and carboxyl, ethers and aromatic compounds indicates the lignocellulosic structure properties of olive wastes [33].

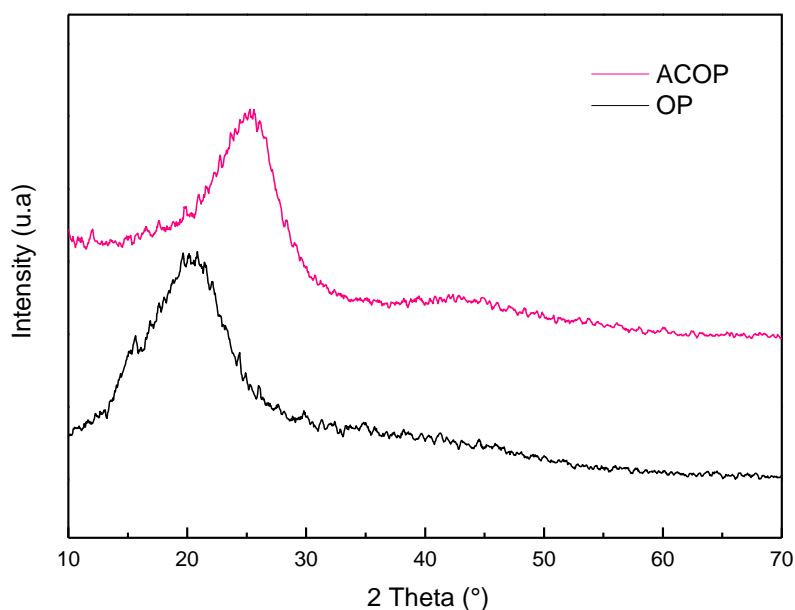


Figure 2. X-ray diffractograms of OP and ACOP samples.

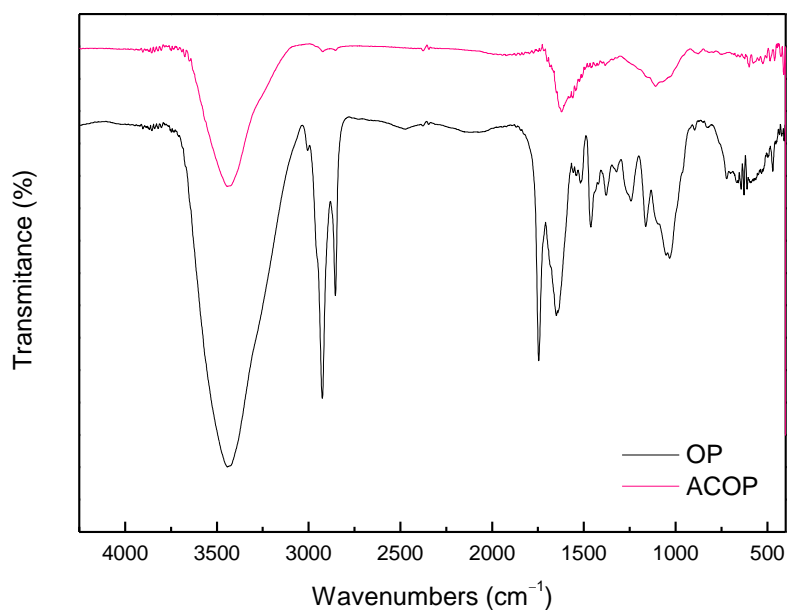


Figure 3. FTIR vibrational spectra of OP and ACOP.

The thermogravimetric curves for the OP and ACOP are presented in Figure 4a,b, respectively. These curves demonstrated the thermal stability of the materials over a range of temperatures (from 25 to 700 °C). The TG and DTG curves to OP showed weight losses in three different temperature ranges. The first weight loss (from 28 and 146 °C) represents 1.15% of the initial weight is due to evaporation of free water in the samples [63,64]. The second weight loss (from 146 to 463 °C) represents 64.44% of the initial weight, is probably due to hemicellulose and cellulose degradation. The third weight loss (from 463 to 691 °C) represents 19.28% of the initial weight loss, corresponds to lignin decomposition [64–67]. Lignin decomposition starts at low temperatures (similar to hemicellulose) and continues up to 600 °C [68]. Thus, the tailing at the end of the curve is considered the decomposition of lignin, to be the most complex and stable of the material components [69]. The TG and DTG curves to ACOP showed greater thermal stability compared to OP. The first weight loss (from 32 to 126 °C) represents 1.95% of the initial weight, representing water evaporation. The weight loss between 265 and 410 represents 1.13% of the initial weight loss and characterizes the pyrolytic decomposition of hemicellulose, cellulose and lignin residue. And the most representative weight loss occurred between 410 and 691 °C, which corresponds to 25.22% of the initial weight loss and represents a rigid carbon skeleton [69].

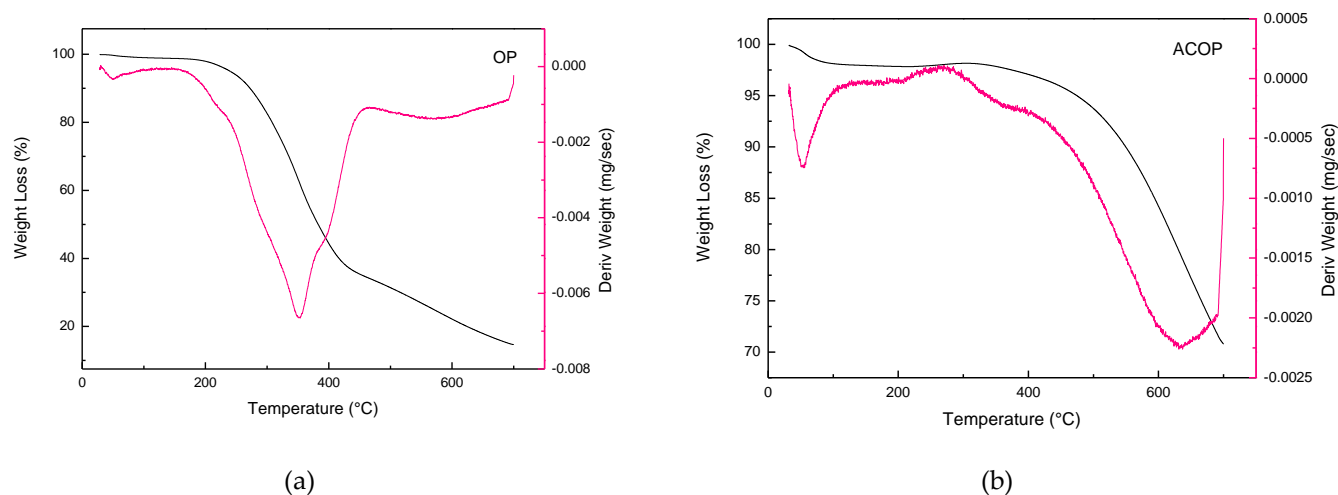


Figure 4. TG and DTG curves of OP (a) and ACOP (b).

The surface charge of the adsorbent has greatly influence in its adsorption capacity. The pH_{PZC} analysis allows the prediction of the surface charge of the adsorbent as a function of the pH and indicates the pH value in which the charge of the surface is zero. The surface charge for ACOP as a function of pH is shown in Figure 5. The pH_{PZC} value obtained was 3.46, which indicates the acidic nature of the ACOP surface. When the pH of the solution in contact with the adsorbent is lower than 3.46, the adsorbent surface is supposed to be positively charged, where the functional groups are protonated. This behavior favors the anionic species adsorption. In contrast, when the pH of the solution is higher than 3.46, the adsorbent has a negative charge surface, which favors the cationic species adsorption. The value obtained for the pH_{PZC} indicates that ACOP has a negatively charged surface. The pH range studied in the experiments for Nimesulide adsorption was higher than 3.46 (8–11). This result may suggest that Nimesulide has a cationic character. In this case, the functional groups release H^+ [1,70].

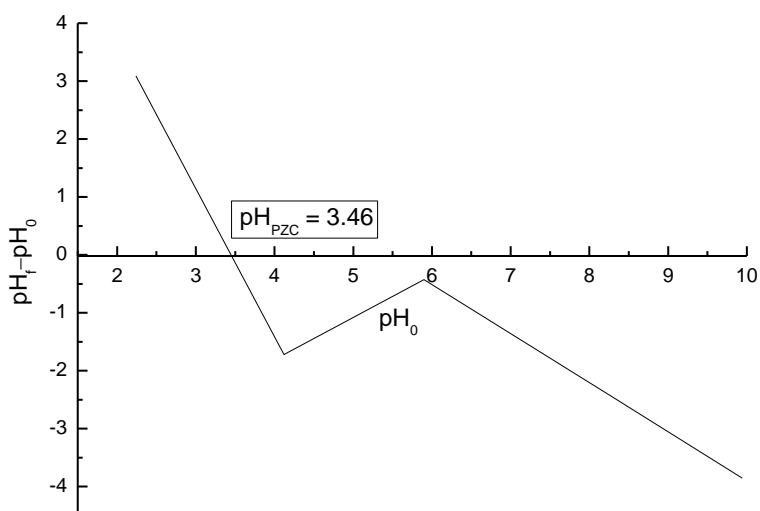


Figure 5. ACOP pH_{PZC} .

3.2. Experimental Design and Statistical Analysis

The adsorption experiments were performed according to the experimental matrix presented in Table 3. The Pareto chart presented in Figure 6 shows the estimated effects on the adsorption process of Nimesulide for adsorption capacity (a) and removal efficiency (b).

Table 3. Matrix of the experimental design and the corresponding responses.

run	pH	Ad (g·L ⁻¹)	C ₀ (mg·L ⁻¹)	Q (mg·g ⁻¹)	E (%)
1	8 (-1)	0.1 (-1)	10 (-1)	38.59 ± 3.88	37.31 ± 3.75
2	11 (+1)	0.1 (-1)	10 (-1)	19.65 ± 1.92	20.31 ± 1.99
3	8 (-1)	0.5 (+1)	10 (-1)	19.08 ± 0.22	95.70 ± 0.77
4	11 (+1)	0.5 (+1)	10 (-1)	16.53 ± 0.18	82.12 ± 0.88
5	8 (-1)	0.1 (-1)	30 (+1)	142.98 ± 6.78	48.49 ± 3.09
6	11 (+1)	0.1 (-1)	30 (+1)	39.84 ± 0.11	13.50 ± 0.26
7	8 (-1)	0.5 (+1)	30 (+1)	53.93 ± 0.20	89.59 ± 0.04
8	11 (+1)	0.5 (+1)	30 (+1)	35.92 ± 0.75	60.26 ± 1.25
9 (C)	9.5 (0)	0.3 (0)	20 (0)	9.72 ± 1.61	29.03 ± 4.97
10 (C)	9.5 (0)	0.3 (0)	20 (0)	10.24 ± 1.68	30.57 ± 5.19
11 (C)	9.5 (0)	0.3 (0)	20 (0)	12.10 ± 2.69	36.31 ± 8.06

The highest adsorption capacity was obtained with the lowest adsorbent dosage and higher initial concentration at pH 8 (run 5). For the removal efficiency, the highest value was obtained utilizing a higher adsorbent dosage and the lowest initial concentration at pH 8 (run 3). Figure 6a,b shows the Pareto plot of the standardized effects at $p = 0.05$. Analyzing these results, it can be concluded that all the parameters presented significant effects on the adsorption capacity and removal efficiency of Nimesulide by AOC. In Figure 6a the greatest significant effect was the initial concentration of the solution. This effect is associated to a greater driving force for the diffusion of the Nimesulide within the ACOP particles [71]. The second and third most significant effects were the pH of the solution and the adsorbent dosage, respectively, with a negative influence on the process. In the process of adsorption the pH of the solution is one of the most important factors, because it affects the surface charge (protonation or deprotonation) of the adsorbent [71,72].

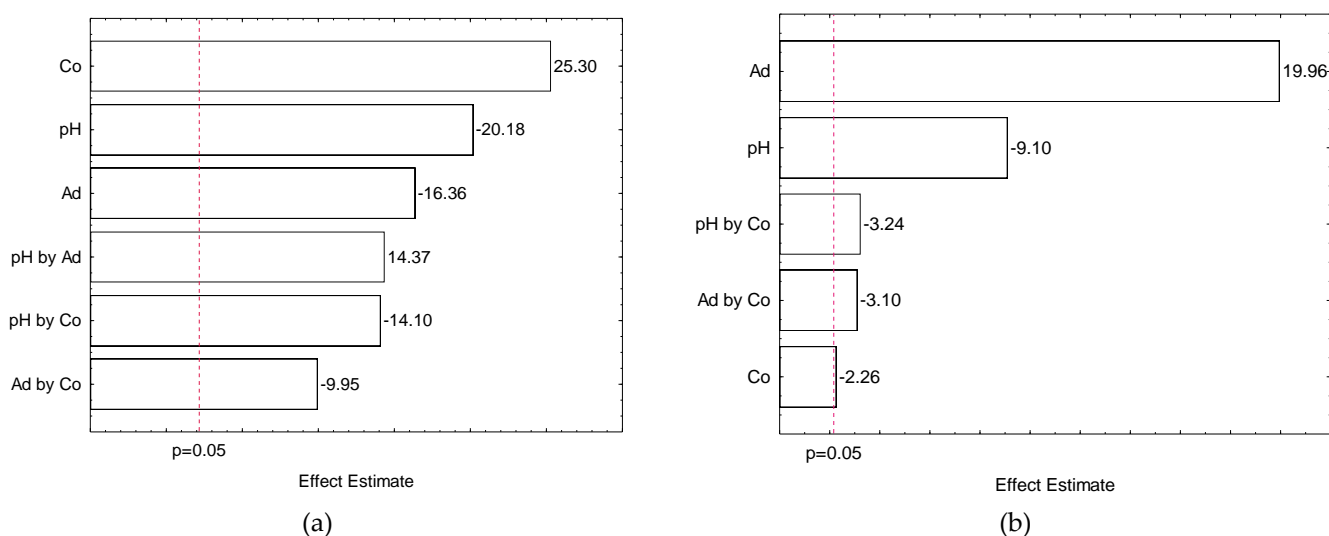


Figure 6. Pareto chart of estimated effects on Q (a) and E (b).

As suggested by the Pareto chart results, the dependence between the pH and the adsorbent performance is negative, which means that the adsorption capacity increase with the decrease of pH. According to pH_{PZC} in Figure 5, ACOP has negative surface charge with a solution pH greater than 3.46. Thereby, the ACOP features negative surface charge in pH 8, increasing the interaction with cationic solutions. However, for acidic pH ranges below 8, Nimesulide precipitates, making adsorption difficult, so the studies were conducted at basic pH values. Additionally, the decrease of adsorbent dosage may indicate that for the highest values of adsorbent dosage studied, the ACOP has not reached saturation [73]. In Figure 6b the more pronounced effect was the adsorbent dosage. This can be explained by the fact that with the increase in the adsorbent dosage, there is also an increase in the number of available sites for adsorption. Thus, the removal efficiency is higher while the adsorptive capacity of the material decreases. The second expressive effect was the pH of the solution, with a negative influence on the process as also presented in Figure 6a.

It was chosen as an adequate condition to perform the adsorption kinetic and equilibrium studies the conditions of run five, which presents pH 8 and a concentration of $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for the solution of Nimesulide and $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ for the dosage of adsorbent. At this condition the best values for the adsorptive capacity using less amount of adsorbent material were obtained.

3.3. Adsorption Kinetics

The kinetic curves of Nimesulide adsorption onto ACOP for the PFO, PSO and Elovich models are presented in Figure 7a. The intraparticle diffusion model by Weber and Morris equation is presented in Figure 7b. The parameters obtained in the adjustment of the experimental data to mathematical models are shown in Table 4.

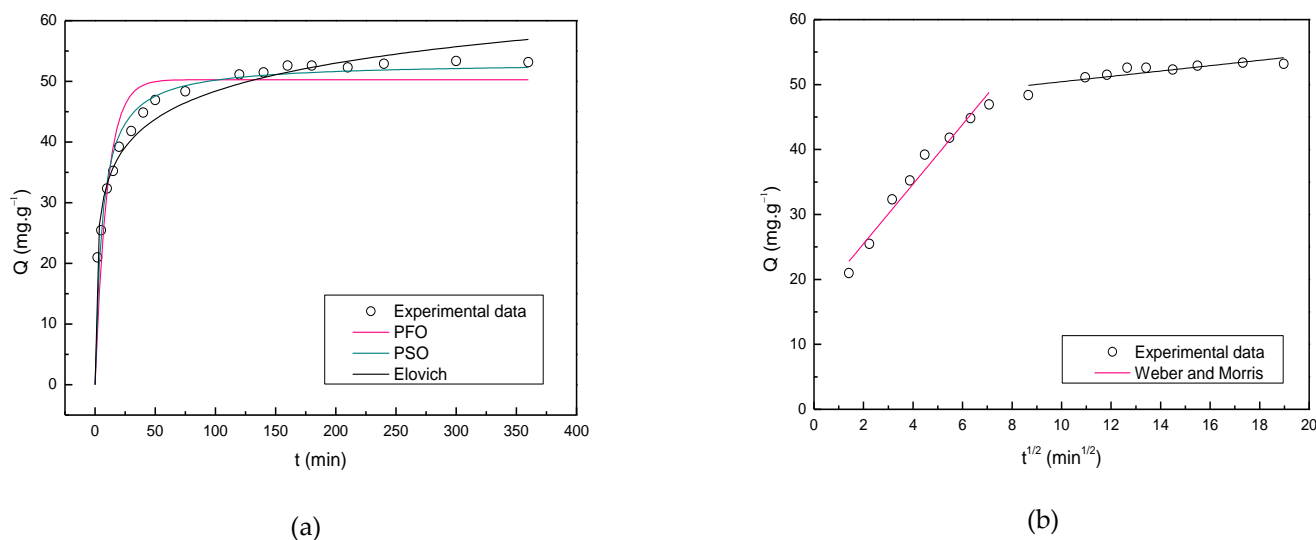


Figure 7. Kinetic curves (a) and intraparticle diffusion model (b) of Nimesulide adsorption onto ACOP.

Table 4. Kinetic parameters for the Nimesulide adsorption onto ACOP.

PFO	PSO	Elovich	Weber and Morris
q_1 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	50.277	q_2 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	53.136
K_1 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0.101	K_2 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0.003
R^2 (%)	0.905	R^2 (%)	0.968
ARE (%)	9.619	ARE (%)	1.741
		a ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	94.696
		b ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0.150
		R^2 (%)	0.975
		ARE (%)	1.509
		K_{int} ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	4.594
		C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	16.304
		R^2 (%)	0.932
		ARE (%)	5.103

In Figure 7a, could be observed that higher sorption rates were obtained in the beginning of the experiments due to the greater number of available sites in the ACOP surface. As the contact time increases, the adsorption rate tends to decrease, this profile indicates that the external surface adsorption occurred quickly [74]. This behavior may suggest that the fast first step is limited by diffusion and followed by a slower second step which is limited by diffusion in smaller pores, characterized by slow adsorption [75,76]. The experimental data showed that a great amount of Nimesulide was removed within 50 min and the equilibrium was reached at about 120 min. According to Table 3, could be considered that all models fitted well with the experimental data. According to the correlation coefficient (R^2) and average relative error (ARE) obtained for the models, the kinetic model that best described the adsorption of Nimesulide onto ACOP was the Elovich followed by the PSO and PFO model, respectively. The Elovich model presented a R^2 of 0.975 and ARE of 1.509. Additionally, presented a value of $94.696 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ for the initial adsorption rate (a) and $0.150 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}$ for the desorption constant (b). This model suggests that the adsorption process is chemical (chemisorption) [77].

However, in some situations, the model with the highest R^2 may presents failures in the adjustment, characterized by a tendency to overestimate for low equilibrium concentrations. The residue scatter plot (Supplementary Figure S3) shows random scattering of residues along the x axis. Analyzing the global behavior of the models (Supplementary Figures S1–S3), the PSO model was the one that best fitted the experimental data, presenting minimal deviation and a satisfactory distribution. It could be assumed that the non-linear PSO equation is reliable to make a relation between studied conditions and considered variables in the removal of Nimesulide presenting 0.968 and 1.741 for R^2 and ARE, respectively.

Contrary to the PFO model that applies only to a certain period of adsorption, the PSO model predicts the behavior over the whole range of adsorption studies and the rate-controlling step is chemisorption. The Weber–Morris equation was used to evaluate the diffusion on adsorption kinetic. The literature reports that, generally, when the straight line of Weber and Morris passes through the origin, the intraparticle diffusion is the only rate limiting step of the process. However, if the straight-line does not pass through the origin, it can be considered that the process is controlled by other mechanisms, such as external/film diffusion [78–81]. The plot of Q vs $t^{1/2}$ presented in Figure 7b shows multilinearity, where two steps in the adsorption process can be seen. The adjustment of the model in the experimental data did not pass through the origin, suggesting that the adsorption process is controlled by external and intraparticle diffusion in the first step. The second step corresponds to the final equilibrium stage. The model predicted $12.495 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for C , which represents the thickness of the boundary layer, and $5986 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ for K_{int} , which is the internal diffusion constant.

3.4. Adsorption Isotherms

The experimental and calculated equilibrium data concerning the sorption of Nimesulide onto ACOP are depicted in Figure 8. The isotherms models of Langmuir and Freundlich were fitted to experimental data. The parameters of the isotherms were estimated using the nonlinear regression method, obtained in the adjustment of the experimental data to mathematical models and are summarized in Table 5.

Table 5. Equilibrium isotherm parameters for the Nimesulide adsorption onto ACOP.

	Langmuir		Freundlich
q_{max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	348.533	k_{F} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) $^{-1/n_{\text{F}}}$	67.237
k_{L} ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0.043	$1/n_{\text{F}}$	0.294
R^2 (%)	0.855	R^2 (%)	0.955
ARE (%)	24.461	ARE (%)	7.198

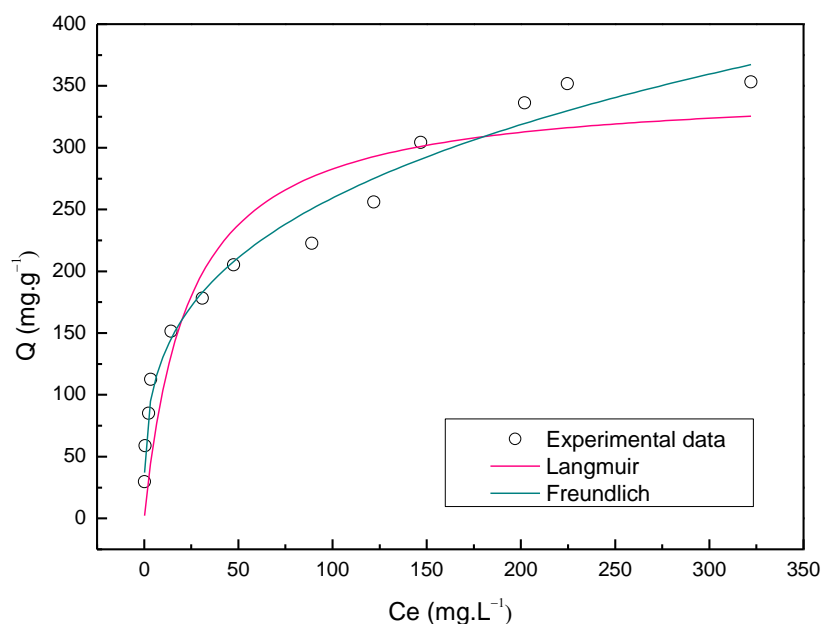


Figure 8. Equilibrium isotherms of Nimesulide adsorption onto ACOP.

The adsorption isotherms of Nimesulide onto ACOP are shown in Figure 8 and indicate that the isotherm profiles were favorable [82]. The equilibrium data of Nimesulide sorption onto ACOP can be better described by the Freundlich model with the higher value to R^2 (0.955) and the lower ARE value (7.198%) as indicated in Table 5. The Freundlich model describes a heterogeneous multilayer adsorption [83]. The k_F constant $(63.689 \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n_F})$ represents the Freundlich constant and $1/n_F$ (0.294), the adsorption intensity. The $1/n_F$ value, which is between 0 and 1 indicate that the adsorption of Nimesulide onto ACOP is favorable, and is related to heterogeneous interaction and to the chemical nature of the process [34]. Table 6 presents the adsorption capacity obtained for the ACOP and compare with the values presented in the literature researches for ACOP and Activated Carbon from Olive Stone (ACOS). The highest maximum adsorption capacity (q_{\max}) was obtained by ACOP for the adsorption of Nimesulide with a value of $353.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The value for the maximum adsorption capacity obtained for the present study was higher than the values reported in the literature for activated carbons produced from olive wastes with similar chemical activation methods. This result indicates that ACOP produced through chemical activation is an effective adsorbent in removing Nimesulide from aqueous solutions.

Table 6. Adsorption capacity obtained for the ACOP and literature researches.

Adsorbent	Activating agents	Adsorption Capacity ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Contaminant	Reference
ACOP	$\text{ZnCl}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$	353.27	Nimesulide	Present study
ACOP	KOH	66.22	Sulfadiazine	[34]
ACOS	ZnCl_2	42.01	Tetracycline	[35]
ACOS	H_3PO_4	186.0	Tetracycline	[35]

The micrographs presented in Figure 9a for the OP shows complex surface structures with an uneven and rough texture. Additionally, was not possible to identify available pores on the surface. In contrast, SEM images of ACOP in Figure 9b shows changes in the

morphological structure of the solid surface and pore distribution attributed to the chemical and physical treatment. The ACOP exhibited a heterogeneous surface. Furthermore, a large amount of pores with different sizes and shapes were observed, and were well developed. The pore size showed random distribution and can be compared to a sponge-like structure. SEM images in Figure 9c shown no significant changes in the morphology and structure of ACOPN since the adsorption process should not modify the morphology of the material [84]. Therefore, the solid pores did not show any obstruction, which suggests its good performance as an adsorbent material.

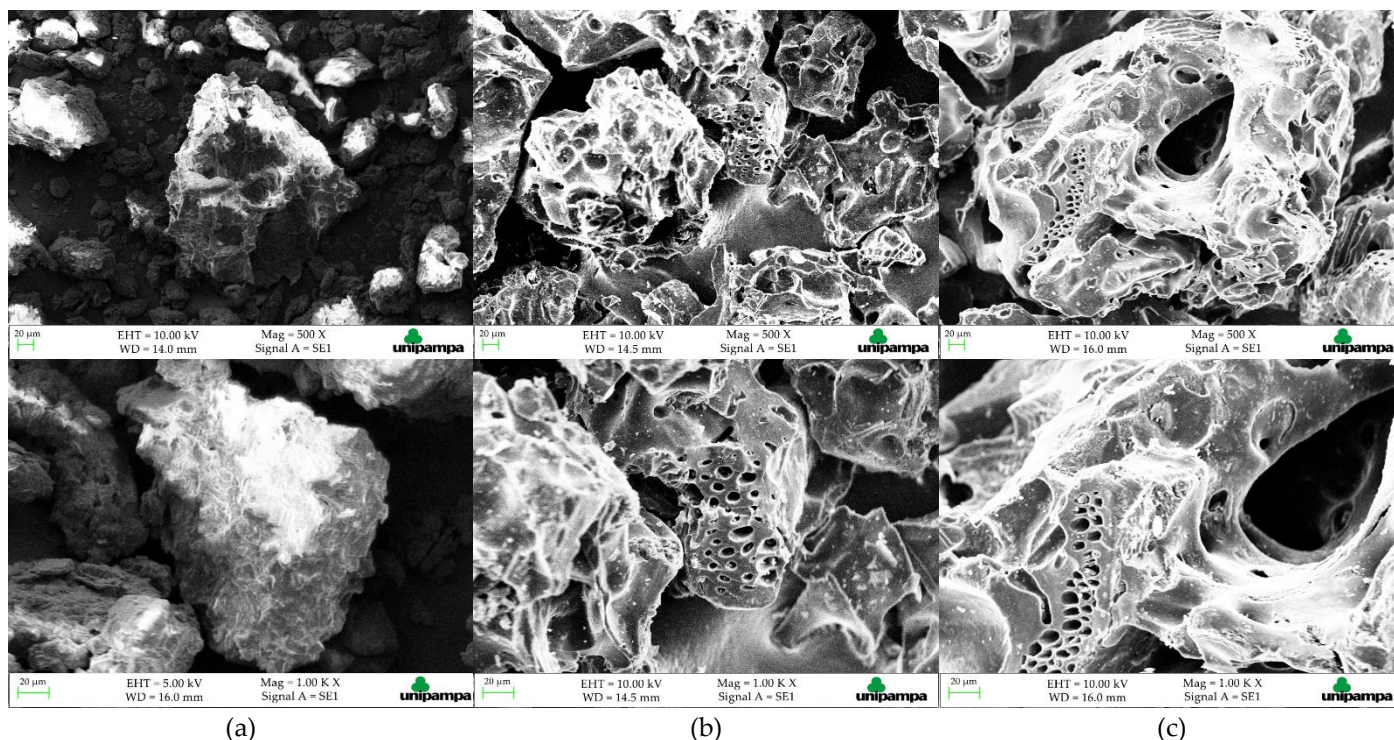


Figure 9. SEM images: (a) OP, (b) ACOP and (c) ACOPN.

4. Conclusions

The production of activated carbon by the pyrolysis process proved to be efficient, ensuring attractive properties to the material, which presented a S_{BET} of $650.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The pore size classification is mesoporous. These properties ensured the potential for its use in the removal of Nimesulide. The experimental design allowed the evaluation of the parameters involved in the adsorption process, such as the initial concentration, pH of the solution containing the contaminant, and dosage of the adsorbent. The maximum adsorption capacity obtained experimentally was $353.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and the kinetic and isotherm mathematical models that best fitted the experimental data were PSO and Freundlich, respectively.

Supplementary Materials: The following are available online at <https://www.mdpi.com/article/10.3390/ma14226820/s1>, Figure S1: Residuals versus the predicted plot for PFO model, Figure S2: Residuals versus the predicted plot for PSO model, Figure S3: Residuals versus the predicted plot for Elovich model, Table S1: Nimesulide molecular structure and physical chemical properties.

Author Contributions: Conceptualization, Í.N.R., A.V.F., A.L.A., A.R.C.M., and G.S.d.R.; methodology, Í.N.R., A.V.F. and G.S.d.R.; formal analysis, Í.N.R. and A.V.F.; investigation, Í.N.R.; resources, G.S.d.R.; data curation, Í.N.R.; writing—original draft preparation, Í.N.R.; writing—review and editing, A.V.F., A.L.A., A.R.C.M. and G.S.d.R.; visualization, Í.N.R.; supervision,

G.S.d.R.; project administration, G.S.d.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by Federal University of Pampa and the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) (PGCI88887.499931/2020-00).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

References

1. Pauletto, P.S.; Lütke, S.F.; Dotto, G.L.; Salau, N.P.G. Forecasting the multicomponent adsorption of nimesulide and paracetamol through artificial neural network. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *412*, 127527, doi:10.1016/j.cej.2020.127527.
2. Koltsakidou; Katsiloulis, C.; Evgenidou; Lambropoulou, D.A. Photolysis and photocatalysis of the non-steroidal anti-inflammatory drug Nimesulide under simulated solar irradiation: Kinetic studies, transformation products and toxicity assessment. *Science of the Total Environment* **2019**, *689*, 245–257, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.06.172.
3. Almasi, A.; Dargahi, A.; Mohammadi, M.; Azizi, A. Application of response surface methodology on cefixime removal from aqueous solution by ultrasonic/photooxidation. *International Journal of Pharmacy and Technology* **2016**, *8*, 16728–16736.
4. Seid-mohammadi, A.; Asgarai, G.; Ghorbanian, Z. The removal of cephalexin antibiotic in aqueous solutions by ultrasonic waves / hydrogen peroxide / nickel oxide nanoparticles (US / H₂O₂ / NiO) hybrid process. *Separation Science and Technology* **2019**, 1–11, doi:10.1080/01496395.2019.1603241.
5. Zhao, Y.; Lin, S.; Choi, J.W.; Bediako, J.K.; Song, M.H.; Kim, J.A.; Cho, C.W.; Yun, Y.S. Prediction of adsorption properties for ionic and neutral pharmaceuticals and pharmaceutical intermediates on activated charcoal from aqueous solution via LFER model. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *362*, 199–206, doi:10.1016/j.cej.2019.01.031.
6. Gómez, M.J.; Petrović, M.; Fernández-Alba, A.R.; Barceló, D. Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. *Journal of Chromatography A* **2006**, *1114*, 224–233, doi:10.1016/j.chroma.2006.02.038.
7. Jauris, I.M.; Matos, C.F.; Zarbin, A.J.G.; Umpierrez, C.S.; Saucier, C.; Lima, E.C.; Fagan, S.B.; Zanella, I.; Machado, F.M. Adsorption of anti-inflammatory nimesulide by graphene materials: A combined theoretical and experimental study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 22099–22110, doi:10.1039/c7cp04272h.
8. Suarez, S.; Lema, J.M.; Omil, F. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation. *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 2138–2146, doi:10.1016/j.biortech.2008.11.015.
9. Ziyilan, A.; Ince, N.H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *187*, 24–36, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.057.
10. Nakada, N.; Shinohara, H.; Murata, A.; Kiri, K.; Managaki, S.; Sato, N.; Takada, H. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research* **2007**, *41*, 4373–4382, doi:10.1016/j.watres.2007.06.038.
11. Bhatnagar, A.; Kaczala, F.; Hogland, W.; Marques, M.; Paraskeva, C.A.; Papadakis, V.G.; Sillanpää, M. Valorization of solid waste products from olive oil industry as potential adsorbents for water pollution control-a review. *Environmental Science and Pollution Research* **2014**, *21*, 268–298, doi:10.1007/s11356-013-2135-6.

12. Holkar, C.R.; Jadhav, A.J.; Pinjari, D. V.; Mahamuni, N.M.; Pandit, A.B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management* **2016**, *182*, 351–366, doi:10.1016/j.jenvman.2016.07.090.
13. Al-Ghouti, M.A.; Sweleh, A.O. Optimizing textile dye removal by activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology and Innovation* **2019**, *16*, 100488, doi:10.1016/j.eti.2019.100488.
14. Saucier, C.; Adebayo, M.A.; Lima, E.C.; Cataluña, R.; Thue, P.S.; Prola, L.D.T.; Puchana-Rosero, M.J.; Machado, F.M.; Pavan, F.A.; Dotto, G.L. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *289*, 18–27, doi:10.1016/j.jhazmat.2015.02.026.
15. Mavros, M.; Xekoukoulotakis, N.P.; Mantzavinou, D.; Diamadopoulou, E. Complete treatment of olive pomace leachate by coagulation, activated-carbon adsorption and electrochemical oxidation. *Water Research* **2008**, *42*, 2883–2888, doi:10.1016/j.watres.2008.02.026.
16. SEBRAE Desenvolvimento da olivicultura no RS Available online: <https://sebraers.com.br/olivicultura/desenvolvimento-da-olivicultura-no-rs/> (accessed on Jan 9, 2021).
17. SECRETARIA DE AGRICULTURA PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO RURAL Governo participa da Abertura Oficial da Colheita de Oliva, em Caçapava do Sul Available online: <https://www.agricultura.rs.gov.br/governo-participa-da-abertura-oficial-da-colheita-de-oliva-em-cacapava-do-sul> (accessed on Jan 9, 2021).
18. Ferreira, P.P.L.; Braga, R.M.; Teodoro, N.M.A.; Melo, V.R.M.; Melo, D.M.A.; Melo, M.A.F. Adsorção de Cu 2 + e Cr 3 + em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar. **2015**, *61*, 435–441.
19. CIPPP, C.D.P.L.P.P.- Prévention de la pollution dans la Production d’huile d’olive Available online: http://www.cprac.org/docs/oli_fr.pdf (accessed on Feb 2, 2021).
20. Azbar, N.; Bayram, A.; Filibeli, A.; Muezzinoglu, A.; Sengul, F.; Ozer, A. A review of waste management options in olive oil production. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2004**, *34*, 209–247, doi:10.1080/10643380490279932.
21. SECRETARIA DA AGRICULTURA PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO RURAL Instituições se alinham para potencializar pesquisas em olivicultura Available online: <https://www.agricultura.rs.gov.br/instituicoes-se-alinham-para-potencializar-pesquisas-em-olivicultura> (accessed on Feb 23, 2021).
22. Energy, I. Market of Olive Residues for Energy. Disponível em: <https://ec.europa.eu/energy/intelligent/projects/sites/iee-projects/files/projects/documents/final_report_m.o.r.e._en.pdf> Acesso em: 26 de Janeiro, 2021.
23. Bautista-Toledo, M.I.; Rivera-Utrilla, J.; Ocampo-Pérez, R.; Carrasco-Marín, F.; Sánchez-Polo, M. Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium(III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste. *Carbon* **2014**, *73*, 338–350, doi:10.1016/j.carbon.2014.02.073.
24. Bufalo, G.; Nezza, F. Di; Perna, M.; Salvestrini, S.; Ambrosone, L. The diffusion role in adsorption of hexavalent chromium on solid olive millwaste. *Applied Sciences (Switzerland)* **2021**, *11*, doi:10.3390/app11073096.
25. Aziz, A.; Elandaloussi, E.H.; Belhalfaoui, B.; Ouali, M.S.; De Ménorval, L.C. Efficiency of succinylated-olive stone biosorbent on the removal of cadmium ions from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2009**, *73*, 192–198, doi:10.1016/j.colsurfb.2009.05.017.
26. Nuhoglu, Y.; Malkoc, E. Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory. *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 2375–2380, doi:10.1016/j.biortech.2008.11.016.

27. Aziz, A.; Ouali, M.S.; Elandaloussi, E.H.; De Menorval, L.C.; Lindheimer, M. Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *163*, 441–447, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.117.
28. Banat, F.; Al-Asheh, S.; Al-Ahmad, R.; Bni-Khalid, F. Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 3017–3025, doi:10.1016/j.biortech.2006.10.023.
29. Kalipci, E. Removal of methylene blue from aqueous solutions with natural olive pomace modified with ultrasounds and acid. *Environment Protection Engineering* **2016**, *42*, 5–17, doi:10.5277/epe160301.
30. Alslaibi, T.M.; Abustan, I.; Ahmad, M.A.; Abu Foul, A. Preparation of Activated Carbon From Olive Stone Waste: Optimization Study on the Removal of Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, and Zn²⁺ from Aqueous Solution Using Response Surface Methodology. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2014**, *35*, 913–925, doi:10.1080/01932691.2013.809506.
31. Baccar, R.; Bouzid, J.; Feki, M.; Montiel, A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *162*, 1522–1529, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.041.
32. Berrios, M.; Martín, M. ángeles; Martín, A. Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2012**, *18*, 780–784, doi:10.1016/j.jiec.2011.11.125.
33. Hazzaa, R.; Hussein, M. Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology and Innovation* **2015**, *4*, 36–51, doi:10.1016/j.eti.2015.04.002.
34. Aslan, S.; Şirazi, M. Adsorption of Sulfonamide Antibiotic onto Activated Carbon Prepared from an Agro-industrial By-Product as Low-Cost Adsorbent: Equilibrium, Thermodynamic, and Kinetic Studies. *Water, Air, and Soil Pollution* **2020**, *231*, doi:10.1007/s11270-020-04576-0.
35. Boudrahem, F.; Yahiaoui, I.; Saidi, S.; Yahiaoui, K.; Kaabache, L.; Zennache, M.; Aissani-Benissad, F. Adsorption of pharmaceutical residues on adsorbents prepared from olive stones using mixture design of experiments model. *Water Science and Technology* **2019**, *80*, 998–1009, doi:10.2166/wst.2019.346.
36. Zubir, M.H.M.; Zaini, M.A.A. Twigs-derived activated carbons via H₃PO₄/ZnCl₂ composite activation for methylene blue and congo red dyes removal. *Scientific Reports* **2020**, *10*, 1–17, doi:10.1038/s41598-020-71034-6.
37. Hock, P.E.; Zaini, M.A.A. Activated carbons by zinc chloride activation for dye removal – a commentary. *Acta Chimica Slovaca* **2018**, *11*, 99–106, doi:10.2478/acs-2018-0015.
38. Sun, Y.; Li, H.; Li, G.; Gao, B.; Yue, Q.; Li, X. Characterization and ciprofloxacin adsorption properties of activated carbons prepared from biomass wastes by H₃PO₄ activation. *Bioresource Technology* **2016**, *217*, 239–244, doi:10.1016/j.biortech.2016.03.047.
39. Filho, A.V.; Kulman, R.X.; Janner, N.N.; Tholozan, L.V.; de Almeida, A.R.F.; da Rosa, G.S. Optimization of cationic dye removal using a high surface area-activated carbon from water treatment sludge. *Bulletin of Materials Science* **2021**, *44*, 41, doi:10.1007/s12034-020-02333-x.
40. S. Y. Lagergren Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakad. *Handlingar* **1898**, *24*, 1–39.
41. Ho, Y.S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes Y.S. *Process Biochemistry* **1999**, *34*, 451–465, doi:10.1021/acs.oprd.7b00090.

42. Juang, R.S.; Chen, M.L. Application of the Elovich Equation to the Kinetics of Metal Sorption with Solvent-Impregnated Resins. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1997**, *36*, 813–820, doi:10.1021/ie960351f.
43. Weber Jr., W.J.; Morris, J.C.; Sanit, J. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers*, **1963**, *89*, 31–38.
44. Langmuir, I. Adsorption of gases on glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* **1918**, *40*, 1361–1403.
45. Freundlich, H.M.F. Over the Adsorption in Solution. *The Journal of Physical Chemistry* **1903**, *57*, 385–471.
46. Eder, S.; Müller, K.; Azzari, P.; Arcifa, A.; Peydayesh, M.; Nyström, L. Mass Transfer Mechanism and Equilibrium Modelling of Hydroxytyrosol Adsorption on Olive Pit-Derived Activated Carbon. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *404*, 126519, doi:10.1016/j.cej.2020.126519.
47. Ribeiro, P.B.; de Freitas, V.O.; Machry, K.; Muniz, A.R.C.; da Rosa, G.S. Evaluation of the potential of coal fly ash produced by gasification as hexavalent chromium adsorbent. *Environmental Science and Pollution Research* **2019**, *26*, 28603–28613, doi:10.1007/s11356-018-3852-7.
48. Fuji, M.; Han, Y.S.; Takai, C. Synthesis and applications of hollow particles. *KONA Powder and Particle Journal* **2012**, *30*, 47–68, doi:10.14356/kona.2013009.
49. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051–1069, doi:10.1515/pac-2014-1117.
50. Lowell, S.; Shields, J.E.; Thommes, M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. *Particle Technology Series, Dordrecht - Netherlands*. **2004**, 351.
51. Baçaoui, A.; Yaacoubi, A.; Dahbi, A.; Bennouna, C.; Phan Tan Luu, R.; Maldonado-Hodar, F.J.; Rivera-Utrilla, J.; Moreno-Castilla, C. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon* **2001**, *39*, 425–432.
52. Demiral, H.; Demiral, I.; Karabacakoglu, B.; Tümsek, F. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. *Chemical Engineering Research and Design* **2011**, *89*, 206–213, doi:10.1016/j.cherd.2010.05.005.
53. Dotto, G.L.; McKay, G. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, *8*, 103988, doi:10.1016/j.jece.2020.103988.
54. Li, W.; Mu, B.; Yang, Y. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. *Bioresource Technology* **2019**, *277*, 157–170, doi:10.1016/j.biortech.2019.01.002.
55. Sainorudin, M.H.; Mohammad, M.; Kadir, N.H.A.; Abdullah, N.A.; Yaakob, Z. Characterization of several microcrystalline cellulose (Mcc)-based agricultural wastes via x-ray diffraction method. *Solid State Phenomena* **2018**, *280 SSP*, 340–345, doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.280.340.
56. Li, W.; Cao, J.; Yang, J.; Wang, Z.; Yang, Y. Industrial Crops & Products Production and characterization of lignocellulosic fractions from sisal waste. *Industrial Crops & Products* **2021**, *160*, 113109, doi:10.1016/j.indcrop.2020.113109.
57. French, A.D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **2014**, 885–896, doi:10.1007/s10570-013-0030-4.

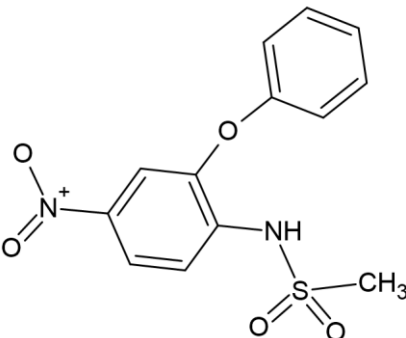
58. Abdul Khalil, H.P.S.; Jawaid, M.; Firoozian, P.; Rashid, U.; Islam, A.; Akil, H.M. Activated carbon from various agricultural wastes by chemical activation with KOH: Preparation and characterization. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* **2013**, *7*, 708–714, doi:10.1166/jbmb.2013.1379.
59. Carrott, P.J.M.; Carrott, M.M.L.R.; Singh, R.; Singh, L.P.; Chaudhary, M. An innovative approach to develop microporous activated carbons in oxidising atmosphere. *Journal of Cleaner Production* **2017**, *156*, 549–555, doi:10.1016/j.jclepro.2017.04.078.
60. Omri, A.; Benzina, M. Characterization of Activated Carbon Prepared from a New Raw Lignocellulosic Material : Ziziphus Spina-Christi Seeds. *Journal de la Société Chimique de Tunisie* **2012**, *14*, 175–183.
61. Danish, M.; Hashim, R.; Ibrahim, M.N.M.; Sulaiman, O. Effect of acidic activating agents on surface area and surface functional groups of activated carbons produced from Acacia mangium wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2013**, *104*, 418–425, doi:10.1016/j.jaap.2013.06.003.
62. Puchana-Rosero, M.J.; Adebayo, M.A.; Lima, E.C.; Machado, F.M.; Thue, P.S.; Vaghetti, J.C.P.; Umpierrez, C.S.; Gutterres, M. Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2016**, *504*, 105–115, doi:10.1016/j.colsurfa.2016.05.059.
63. Melouki, R.; Ouadah, A.; Llewellyn, P.L. The CO₂ adsorption behavior study on activated carbon synthesized from olive waste. *Journal of CO₂ Utilization* **2020**, *42*, 101292, doi:10.1016/j.jcou.2020.101292.
64. Rizzi, V.; D'Agostino, F.; Fini, P.; Semeraro, P.; Cosma, P. An interesting environmental friendly cleanup: The excellent potential of olive pomace for disperse blue adsorption/desorption from wastewater. *Dyes and Pigments* **2017**, *140*, 480–490, doi:10.1016/j.dyepig.2017.01.069.
65. Omar, H.A.; Abd El-Baset Attia, L. Kinetic and equilibrium studies of cesium-137 adsorption on olive waste from aqueous solutions. *Radiochemistry* **2013**, *55*, 497–504, doi:10.1134/S1066362213050081.
66. Rubia-garcía, M.D. La; Yebra-rodríguez, Á.; Eliche-quesada, D.; Corpas-iglesias, F.A.; López-galindo, A. Assessment of olive mill solid residue (pomace) as an additive in lightweight brick production. **2012**, *36*, 495–500, doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.06.009.
67. Anirudhan, T.S.; Sreekumari, S.S.; Bringle, C.D. Removal of phenols from water and petroleum industry refinery effluents by activated carbon obtained from coconut coir pith. *Adsorption* **2009**, *15*, 439–451, doi:10.1007/s10450-009-9193-6.
68. Kabakci, S.; Aydemir, H. Pyrolysis of Olive Pomace and Copyrolysis of Olive Pomace with Refuse Derived Fuel. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2014**, *33*, 676–680, doi:10.1002/ep.
69. M. Tawarah, K.; A. Rababah, R. Characterization of Some Jordanian Crude and Exhausted Olive Pomace Samples. *Green and Sustainable Chemistry* **2013**, *03*, 146–162, doi:10.4236/gsc.2013.34018.
70. Labied, R.; Benturki, O.; Eddine Hamitouche, A.Y.; Donnot, A. Adsorption of hexavalent chromium by activated carbon obtained from a waste lignocellulosic material (Ziziphus jujuba cores): Kinetic, equilibrium, and thermodynamic study. *Adsorption Science and Technology* **2018**, *36*, 1066–1099, doi:10.1177/0263617417750739.
71. Arim, A.L.; Quina, M.J.; Gando-ferreira, L.M. Uptake of trivalent chromium from aqueous solutions by xanthate pine bark : Characterization , batch and column studies. *Process Safety and Environmental Protection* **2019**, *121*, 374–386, doi:10.1016/j.psep.2018.11.001.
72. Arim, A.L.; Quina, M.J.; Gando-Ferreira, L.M. Insights into the Sorption Mechanisms of Cr(III) by Chemically

Modified Pine Bark. *Chemical Engineering and Technology* **2018**, *41*, 1378–1389, doi:10.1002/ceat.201800034.

73. Antonelli, R.; Malpass, G.R.P.; Da Silva, M.G.C.; Vieira, M.G.A. Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, *8*, 104553, doi:10.1016/j.jece.2020.104553.
74. Ghaedi, M.; Mazaheri, H.; Khodadoust, S.; Hajati, S.; Purkait, M.K. Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb²⁺ ions by walnut wood activated carbon. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, *135*, 479–490, doi:10.1016/j.saa.2014.06.138.
75. Pignatello, J.J.; Xing, B. Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles. **1996**, *30*, 1–11.
76. Simonin, J. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *300*, 254–263, doi:10.1016/j.cej.2016.04.079.
77. Wu, F.C.; Tseng, R.L.; Juang, R.S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal* **2009**, *150*, 366–373, doi:10.1016/j.cej.2009.01.014.
78. Lorenc-Grabowska, E.; Gryglewicz, G.; Diez, M.A. Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons. *Fuel* **2013**, *114*, 235–243, doi:10.1016/j.fuel.2012.11.056.
79. Koyuncu, H.; Kul, A.R. Biosorption study for removal of methylene blue dye from aqueous solution using a novel activated carbon obtained from nonliving lichen (*Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf.). *Surfaces and Interfaces* **2020**, *19*, 100527, doi:10.1016/j.surfin.2020.100527.
80. Lütke, S.F.; Igansi, A. V.; Pegoraro, L.; Dotto, G.L.; Pinto, L.A.A.; Cadaval, T.R.S. Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, *7*, 103396, doi:10.1016/j.jece.2019.103396.
81. SHU, Q.; LIAO, C. fa; ZOU, W. qiang; XU, B. quan; TAN, Y. hui Recovery of rare earth element ytterbium(III) by dried powdered biomass of spirulina: Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic study. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* **2021**, *31*, 1127–1139, doi:10.1016/S1003-6326(21)65566-8.
82. McCabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriot, P. Operaciones unitarias en ingeniería química. 7 ed.; McGraw-Hill, Santa Fe - México, 1211 p. **2007**.
83. Brion-Roby, R.; Gagnon, J.; Nosrati, S.; Deschênes, J.S.; Chabot, B. Adsorption and desorption of molybdenum(VI) in contaminated water using a chitosan sorbent. *Journal of Water Process Engineering* **2018**, *23*, 13–19, doi:10.1016/j.jwpe.2018.02.016.
84. Arim, A.L.; Cecílio, D.F.M.; Quina, M.J.; Gando-Ferreira, L.M. Development and characterization of pine bark with enhanced capacity for uptaking Cr(III) from aqueous solutions. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **2018**, *96*, 855–864, doi:10.1002/cjce.23029.

Article 1 - Supplementary Material

Table 1. Nimesulide molecular structure and physical chemical properties.

Parameter	Character/Value
Molecular structure	
Molecular formula	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₅ S
Molecular weight (g mol ⁻¹)	308,311
Wavelength λ _{max} (nm)	392

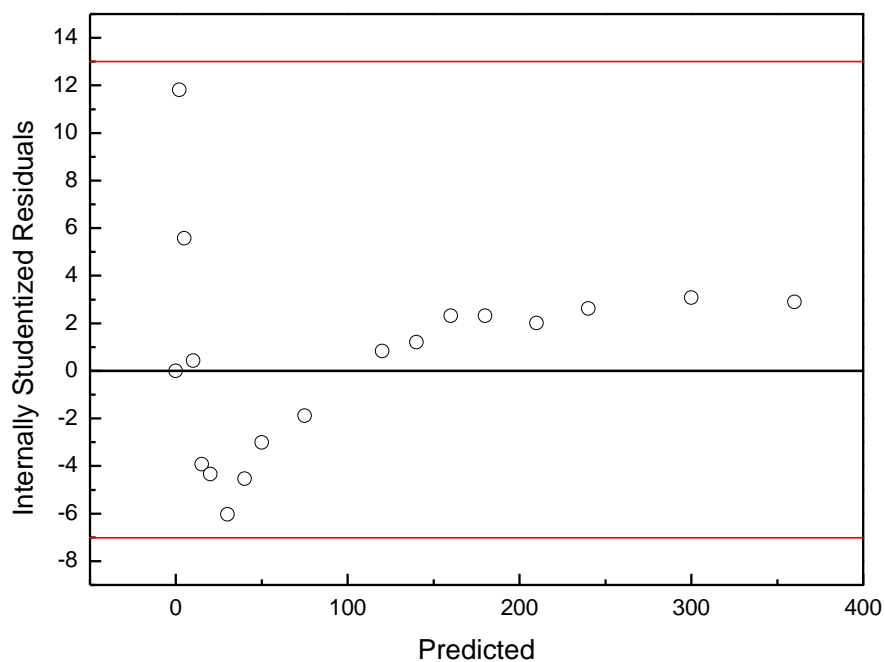


Figure 1. Residuals versus the predicted plot for PFO model.

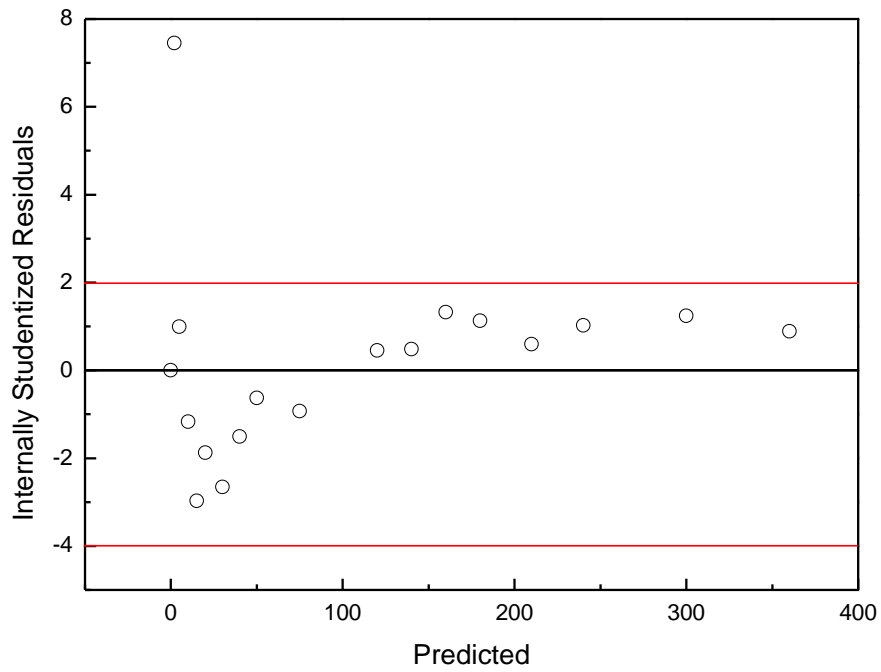


Figure 2. Residuals versus the predicted plot for PSO model.

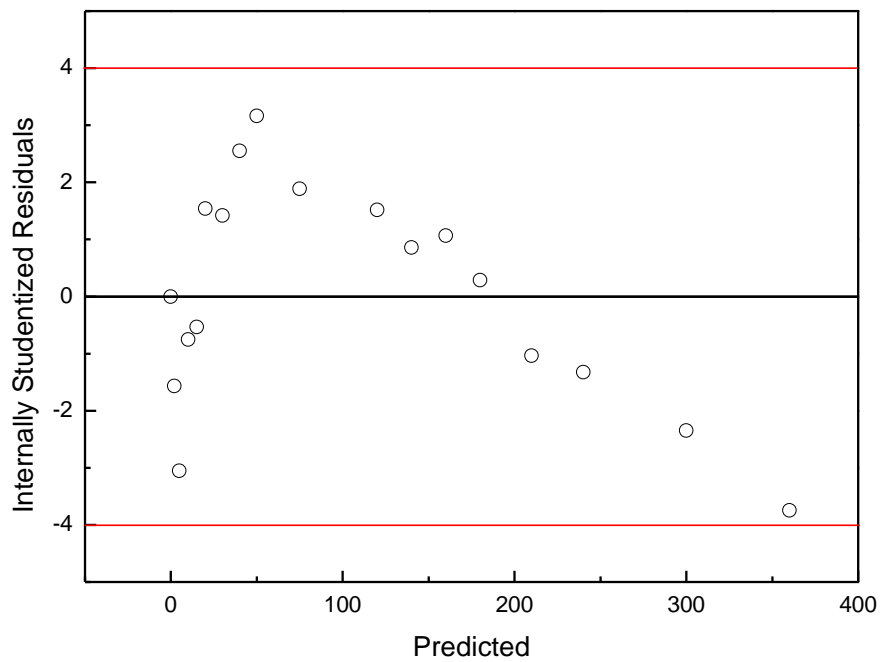


Figure 3. Residuals versus the predicted plot for Elovich model.

4.2 ARTIGO 2

Article

Ibuprofen Adsorption Onto Activated Carbon From Olive Pomace: Experimental Design, Kinetic, And Equilibrium Studies

Íris Nunes Raupp ^{1,*}, Alaor Valério Filho ², Aline Lemos Arim ³, Ana Rosa Costa Muniz ³ and Gabriela Silveira da Rosa ^{1,3,*}

¹ Graduate Program in Engineering, Federal University of Pampa, 810 Tiaraju Avenue, Alegrete 97546-550, Brazil

² Graduate Program in Science and Materials Engineering, Technology Development Center, Federal University of Pelotas, 1 Gomes Carneiro, Pelotas 96010-610, Brazil; alaovf@msn.com (A.V.F.)

³ Department of Chemical Engineering, Federal University of Pampa, Av. Maria Anunciação Gomes de Godoy, 1650, Bagé 96413-172, Brazil; alinearim@unipampa.edu.br (A.L.A.); ana.muniz@unipampa.edu.br (A.R.C.M.)

* Correspondence: irisraupp@hotmail.com (Í.N.R.); gabrielarosa@unipampa.edu.br (G.S.d.R.)

Abstract: The pharmaceutical compounds present in liquid effluents have been generate great environment impact. Thus, the development of alternative adsorbent materials from agro-industrial activities has received attention in the treatment of contaminated effluents. This work aims to adsorb Ibuprofen onto activated carbon and evaluate the parameters of the adsorption system. The activated carbon prepared in a previous study [1] was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) before and after the adsorption process. The experiments were conducted in batch and continuous flow. The kinetic and isothermal mathematical models that best described the data experiments were PSO and Langmuir and the highest adsorption capacity obtained was 360.607 mg g⁻¹. The fixed bed experiments showed a good fit for Thomas model, with 167.77 mg·g⁻¹ of maximum adsorption capacity, ensuring the good performance of the material in Ibuprofen adsorption.

Keywords: emerging pollutants; anti-inflammatory, agro-industrial residue; adsorbent material

Citation: Raupp, Í.N.; Valério Filho, A.; Muniz, A.R.C.; da Rosa, G.S. Ibuprofen Onto Activated Carbon From Olive Pomace: Experimental Design, Kinetic, And Equilibrium Studies. *Materials* **2022**, *14*, x. <https://doi.org/10.3390/xxxxx>

Academic Editor: name

Received: date

Accepted: date

Published: date

Publisher's Note: MDPI stays neutral on jurisdictional claims in published articles and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Submitted to MDPI as an open access publication under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The high concentrations of pharmaceuticals, Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) in the environment have a harmful effect on ecosystems and human health. The biological activity and stable chemical structure of NSAIDs make them highly resistant to biodegradation, persistent in food chains, toxic, and consequently dangerous to the environment [2]. About 100 to 200 thousand tons of antibiotics have been consumed around the world and an expressive volume of these compounds, 30 to 90%, is not completely metabolized in the human body. They are excreted unchanged or as active compounds [2–5]. The expressive medicines commercialization allows their enter the sewer systems, mostly, without pretreatment [2]. One of the most common NSAIDs used is Ibuprofen.

Ibuprofen is a drug widely used for its anti-inflammatory and analgesic effects in the treatment of pain and inflammation in rheumatic disease and other musculoskeletal disorders [6,7]. The high demand for Ibuprofen among the population causes high concentrations of this drug in the treated wastewater and surface water (up to 70 µg/L) [2]. Pharmacokinetic studies have shown that about 66% of the drug is excreted in the human urine whereas about 34% is excreted in the feces (biliary excretion) [7].

The majority of the NSAIDs are not completely removed in water treatment plants by the conventional methods [2,5,8–11]. Thereby, alternative methods have been applied to treat wastewater containing pharmaceuticals. Among these methods are electrochemical and chemical oxidation, catalysis and photocatalysis, biodegradation, coagulation-flocculation and flotation [12], precipitation, biofiltration, sedimentation [9,13], filtration [14], ozonation [13] and adsorption [8,15,16]. Adsorption is one of the most processes available for the removal of pollutants from liquid effluents [17], due to the high removal efficiency, simplicity in the operation, environmental feasible and the possibility to regenerate and reuse the adsorbent after adsorption [18–20].

An adsorbent material widely used in the removal of pollutants from wastewater is activated carbon [16,21]. Carbonaceous materials usually present important characteristics for the adsorption technique, such as high surface area values, and are able to adsorb different contaminants [16]. Thereby, the use of agro-industrial waste materials in the development of carbonaceous adsorbent material has been a good alternative to remove pollutants from wastewater [17].

The cultivation of olive trees is one of the most important agro-industrial activities in the world [22]. During olive processing, residues are generated, which are harmful to the environment [17]. Among these residues is the olive pomace [22–25], which is toxic to plants and affects the soil quality [26]. Alternatives have been developed for use of this residue as raw material to produce activated carbon in the removal of heavy metals [27,28], textile dyes [29,30], and pharmaceutical compounds [31,32] from contaminated effluents. Raupp et al. [1] developed activated carbon from olive pomace and studied the removal of Nimesulide from liquid effluent.

Thus, this work aimed to explore the potential of previously developed activated carbon from olive pomace in the adsorption of other emerging contaminants, such as ibuprofen from an aqueous solution. Therefore, investigate the parameters effects in the adsorption experiments, such as the initial concentration and pH of the solutions, and dosage of adsorbent. Additionally, evaluate the adsorption capacity of Ibuprofen onto activated carbon through the equilibrium and kinetic adsorption as well as the breakthrough curves obtained by the fixed-bed column adsorption.

2. Materials and Methods

2.1. Activated carbon of vegetable origin (ACVO).

The activated carbon from olive pomace used in this work was produced by the authors in previous work [1]. Table 1 presents the characteristics of the ACVO.

Table 1. Physical properties of ACVO.

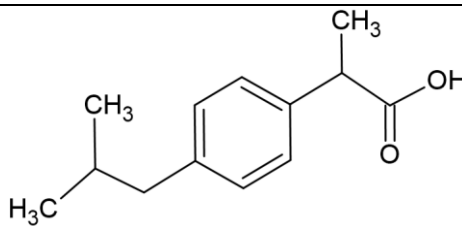
ACVO Propertie	Value
$S_{\text{BET}}(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	650.9
Helium density $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.51
pH_{pZC}	3.46

The ACVO and Activated Carbon of Vegetable Origin after Ibuprofen adsorption (ACVOI) were analyzed by SEM (Hitachi TM-3000, Tokyo, Japan) to obtain the surface morphology with magnification of 500× and 1000×.

2.2 Preparation of Ibuprofen stock solution

The reagents used were analytical grade ethanol, NaOH (PA), HCl (37%), and Ibuprofen obtained from Sigma Aldrich (Brazil). The Ibuprofen stock solution was prepared with 10% ethanol for better solubilization.

Table 2. Ibuprofen molecular structure and physical chemical properties [16].

Parameter	Character/Value
Molecular structure	
Molecular formula	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₂
Molecular weight (g mol ⁻¹)	206,27
Wavelength λ _{max} (nm)	221

2.3. Batch Adsorption Experiments

The adsorption experiments were carried out in batch. Initially, assays were conducted under conditions obtained by preliminary trials. The study was performed in a Shaker (NOVA ÉTICA, model 109-1, São Paulo, Brazil) at a 150 rpm. A synthetic solution was used in different concentrations, and the experiments were realized in duplicate. After the adsorption time, the samples were centrifuged at 4000 rpm for 10 min. A standard curve was used to quantify the residual concentration of Ibuprofen with a range from 1 to 45 mg·L⁻¹ to a maximum wavelength of 221 nm using a UV/Visible spectrophotometer (EQUILAM, UV 755B, Diadema, Brazil)). The adsorption capacity (*Q*, mg·g⁻¹) and the efficiency of removal, (*E*, %) by ACVO are represented by Equations (1) and (2), respectively.

$$Q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

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

where *C*₀ and *C*_e are the initial and equilibrium Ibuprofen concentrations (mg L⁻¹), respectively, *V* is the volume of the solution (L), and *m* is the mass of biosorbent used (g).

An experimental design was applied with to evaluate the influence of variables on the responses *q* and *E*, in order to determine the best working conditions. The factorial design (FD) was used to investigate the effect of three factors. The independent variables were the initial pH of the solution (pH), the dosage of ACVO (*A*_d) and initial concentration of the solution (*C*₀). Optimal conditions for the responses (*q* and *E*) were determined using the predictor model equation given by Equation 3 [33]. The FD was implemented with a 2³ experimental design with 3 central points, and the experiments were kept under agitation during 3h with replicates. A 95% of confidence interval (*p*_value ≤ 0.05) was utilized to evaluate the significance of the model.

Table 3. Real and coded values of the experimental design.

Factors	Levels		
	-1	0	1
pH	2	4.5	7
<i>A</i> _d (g·L ⁻¹)	0.1	0.3	0.5
<i>C</i> ₀ (mg·L ⁻¹)	10	20	30

2.4. Adsorption Kinetic and Isotherm Models

The kinetic experiments were performed by adding 30 mL of Ibuprofen solution in an Erlenmeyer flask containing ACVO. Time intervals were determined for the removal of samples (2 to 420 min). The kinetic models used to make the adjustments to the experimental data were Pseudo-First Order (PFO) [34], Pseudo-Second Order (PSO) [35] and Elovich [36], which are represented by Equations (4)– (6), respectively.

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{q_e^2(k_s t)}{(1 + q_e k_s t)} \quad (5)$$

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (6)$$

where t is the time (min), q_t is the amount adsorbed ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) at the time t , k_1 is the pseudo-first-order rate constant (min^{-1}), k_s is the pseudo-second-order rate constant ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), a is initial velocity due to Elovich model ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), b is the desorption constant of the Elovich model ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$).

At predefined concentrations, the equilibrium isotherms of the adsorption of Ibuprofen on ACVO were studied. For the analysis of isotherms, the initial concentration of the solution (15 to $450\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) was varied. The adsorption time was enough to ensure that equilibrium was reached. Mathematical models were used to describe the experimental data, among them are the Langmuir [38] and Freundlich [39] models, represented by Equations (7) and (8), respectively.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + (K_L C_e)} \quad (7)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (8)$$

where q_m is the maximum adsorption capacity ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), K_L is the Langmuir constant ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$); K_F is the Freundlich constant ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) $^{-1/n_F}$ and $\frac{1}{n_F}$ is the equilibrium constant indicative of adsorption intensity and associated with the heterogeneity of the adsorbent surface.

The adjustments of the mathematical models to the experimental data were evaluated by the correlation coefficient (R^2) and average relative error (ARE) represented by Equations (9) and (10) respectively.

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2} \right) \quad (9)$$

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_1^n \left| \frac{q_{i,model} - q_{i,exp}}{q_{i,exp}} \right| \quad (10)$$

where $q_{i,exp}$ is the experimental values of adsorption capacity obtained, $\bar{q}_{i,exp}^2$ is the average of each adsorption capacity measured, $q_{i,model}$ is the predicted values obtained by the fitted model, and n is the number of experimental data.

2.5. Fixed bed adsorption experiments

The fixed-bed tests were performed on a glass column with 5 mm of internal diameter using 0.2 g of ACVO. The bed height was 1.7 cm. The Ibuprofen solution (38 mg L⁻¹) was used to feed the bed with a flow rate of 10 mL min⁻¹. The breakthrough curves obtained by the experimental data from fixed bed experiment were fitted to the Bohart-Adams [40] and Thomas [41] models, represented by Equations 11 and 12 respectively.

$$C_t = C_o \cdot \frac{\exp\left(k_{BA} \cdot C_o \cdot \left(t - \frac{L}{u}\right)\right)}{\exp\left(k_{BA} \cdot C_o \cdot \left(t - \frac{L}{u}\right)\right) + \exp\left(\frac{k_{BA} \cdot q_{BA} \cdot L \cdot \rho}{u}\right) - 1} \quad (11)$$

$$C_t = \frac{C_o}{1 + \exp\left(\frac{k_{TH} \cdot q_{TH} \cdot M}{Q} - k_{TH} \cdot C_o \cdot t\right)} \quad (12)$$

where k_{BA} is the Bohart-Adams rate coefficient (L · mg⁻¹ · min⁻¹), q_{BA} is the maximum adsorption capacity of Bohart-Adams model (mg · g⁻¹), L is the bed length (m), u is the superficial velocity (m · min⁻¹), ρ is the specific mass of ACVO, and t is the time (min); k_{TH} is the Thomas rate constant (L · mg⁻¹ · min⁻¹), q_{TH} is the adsorption capacity (mg · g⁻¹), M is the adsorbent mass (g), and Q the volumetric flow rate (L · min⁻¹).

3. Results and Discussion

3.1. Experimental Design and Statistical Analysis

In Table 4 are shown the design matrix and experimental responses.

Table 4. Experimental design matrix and responses the adsorption of Ibuprofen by ACVO.

run	pH	A _d (g · L ⁻¹)	C _o (mg · L ⁻¹)	Q (mg · g ⁻¹)	E (%)
1	2 (-1)	0.1 (-1)	10 (-1)	64.16 ± 6.05	63.20 ± 7.02
2	7 (+1)	0.1 (-1)	10 (-1)	23.99 ± 3.13	24.33 ± 2.78
3	2 (-1)	0.5 (+1)	10 (-1)	19.18 ± 0.02	95.28 ± 0.12
4	7 (+1)	0.5 (+1)	10 (-1)	16.08 ± 1.98	80.63 ± 9.69
5	2 (-1)	0.1 (-1)	30 (+1)	118.40 ± 16.22	39.47 ± 5.41
6	7 (+1)	0.1 (-1)	30 (+1)	19.27 ± 1.11	6.54 ± 0.48
7	2 (-1)	0.5 (+1)	30 (+1)	53.60 ± 0.11	89.63 ± 0.12
8	7 (+1)	0.5 (+1)	30 (+1)	29.02 ± 1.84	48.35 ± 2.74
9 (C)	4.5 (0)	0.3 (0)	20 (0)	59.56 ± 0.73	89.35 ± 1.09
10 (C)	4.5 (0)	0.3 (0)	20 (0)	54.81 ± 1.02	81.30 ± 1.51
11 (C)	4.5 (0)	0.3 (0)	20 (0)	54.08 ± 4.12	80.63 ± 5.69

From the results presented in Table 4, it was possible to observe that the highest value obtained for the adsorption capacity occurred in run 5, which used the lowest adsorbent dosage and the highest initial concentration of solution studied at acidic pH. The highest value obtained for the removal efficiency was observed in run 3, where the highest adsorbent dosage and the lowest initial concentration of solution at acidic pH were studied.

The Pareto chart presented in Figure 6 shows the estimated effects on the adsorption process of Ibuprofen for adsorption capacity (a) and removal efficiency (b).

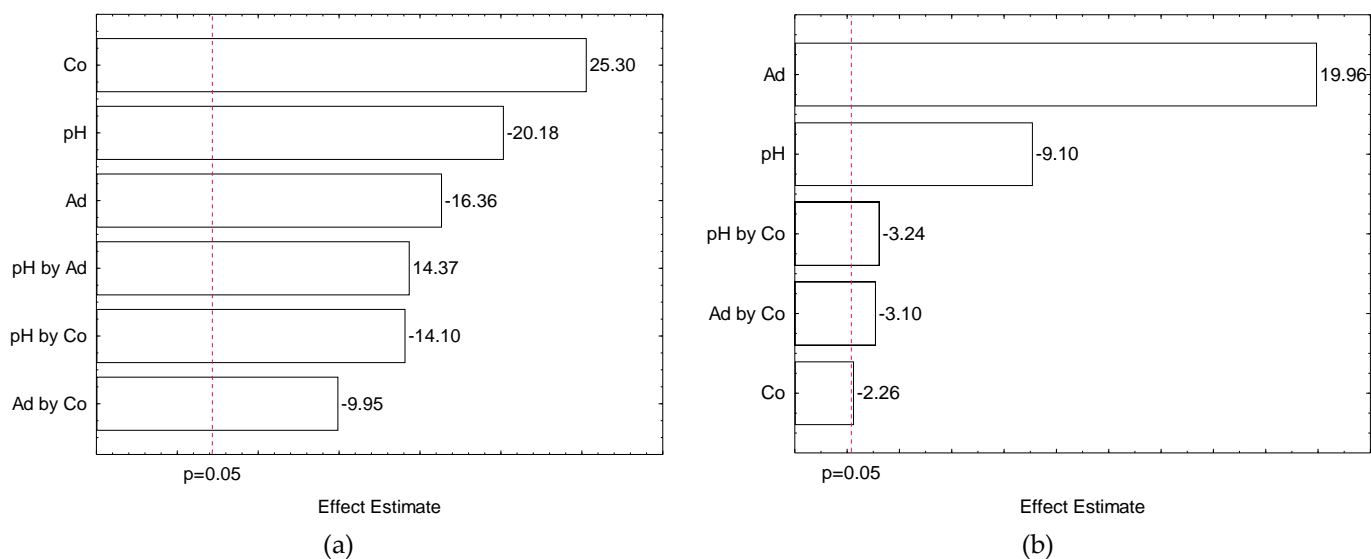


Figure 6. Pareto chart of estimated effects on Q (a) and E (b).

Figure 6a,b shows the Pareto chart of standardized effects at $p = 0.05$. Through the results obtained, it can be inferred that all the parameters studied had significant effects on the adsorption capacity and removal efficiency of Ibuprofen by ACVO. The most significant effect observed in Figure 6a was the initial concentration of the solution, this is associated with a greater driving force for the diffusion of ibuprofen within the ACVO particles [42]. The second most significant effect was the initial pH of the solution, which had a negative influence on the process. This is one of the most important factors in adsorption, as it affects the surface charge (protonation or deprotonation) of the adsorbent material [42,43]. The adsorbent dosage also had a negative influence on the adsorption process.

The surface charge of the adsorbent has a great influence on its adsorption capacity. The pH point of zero charge (pH_{PZC}) of ACVO presented in Table 1 allows the prediction of the surface charge of the adsorbent as a function of the pH and indicates the pH value in which the charge of the surface is zero. The surface charge for ACVO as a function of pH is 3.46, which indicates the acidic nature of the ACVO surface [1]. When the pH of the solution in contact with the adsorbent is lower than 3.46, the adsorbent surface is supposed to be positively charged, where the functional groups are protonated. This behavior favors the anionic species adsorption. This result may suggest that Ibuprofen has an anionic character [8,44].

Analyzing the results of the Pareto chart, the interpretation of the negative effect of the initial pH and the adsorbent dosage is that the adsorption capacity increases with the decrease of these two parameters. According to the pH_{PZC} , which is 3.46, with a solution pH is less than 3.46, the ACVO has a negative surface charge. Thereby, the ACVO features a positive surface charge in pH 2, increasing the interaction with anionic solutions.

The use of higher values for the adsorbent dosage may allow the ACVO not to reach saturation [45]. The most significant effect observed in Figure 6b was the adsorbent dosage, which when increased provides an increase in the number of available sites on the surface of the material for adsorption [46]. After the adsorbent dosage, the second most significant effect was the pH of the solution, which, as in Figure 6a, had a negative influence on the process. Thus, it was observed that the removal efficiency increases while the adsorption capacity of the material decreases.

From the results obtained through the FD presented in Table 3, it was chosen as an adequate condition to perform the adsorption kinetic and equilibrium studies using pH

2, initial concentration of $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for the Ibuprofen solution, and $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ for the dosage of adsorbent.

3.2. Adsorption Kinetics

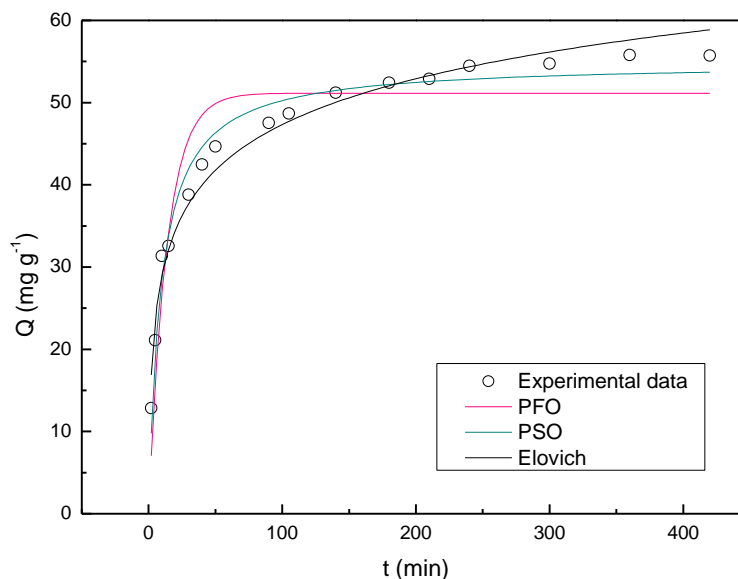


Figure 7. Kinetic curves of Ibuprofen adsorption onto ACVO.

Are shown in Figure 7 the kinetic curves of Ibuprofen adsorption onto ACVO for the PFO, PSO, and Elovich models. Table 5 presents the results obtained for the parameters of the mathematical models adjusted to experimental data.

Table 5. Kinetic parameters for the Ibuprofen adsorption onto ACVO.

PFO		PSO		Elovich	
$q_1 \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	51.148	$q_2 \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	54.879	$a \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$	28.754
$K_1 \text{ (L}\cdot\text{mg}^{-1}\text{)}$	0.074	$K_2 \text{ (L}\cdot\text{mg}^{-1}\text{)}$	0.002	$b \text{ (g}\cdot\text{mg}^{-1}\text{)}$	0.124
$R^2 \text{ (\%)}$	0.888	$R^2 \text{ (\%)}$	0.976	$R^2 \text{ (\%)}$	0.975
ARE (%)	11.804	ARE (%)	1.362	ARE (%)	1.294

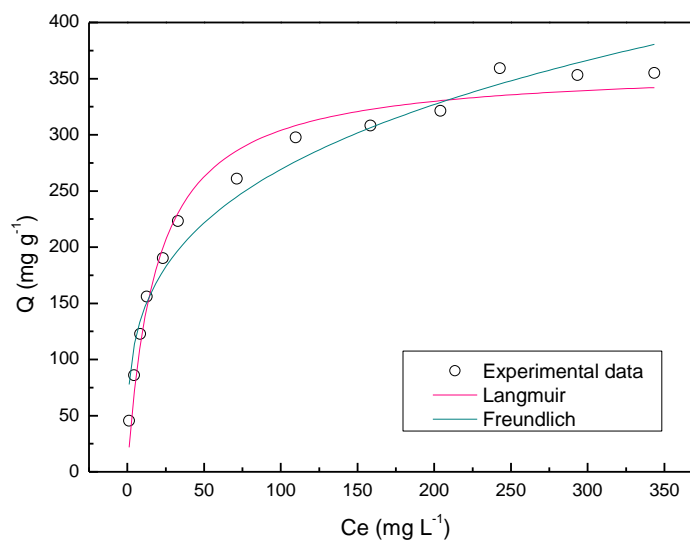
Figure 7 shows that a great amount of Ibuprofen was removed within 50 min and the equilibrium was reached at about 200 min. According to the correlation coefficient (R^2) and average relative error (ARE) obtained for the models presented in Table 5, the kinetic model that best described the adsorption of Ibuprofen onto ACVO was the PSO followed by the Elovich and PFO model, respectively. The PSO model presented a R^2 of 0.976 and ARE of 1.362. Additionally, presented a value of $54.879 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for the amount adsorbed and $0.002 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ for the pseudo-second-order rate constant. Contrary to the PFO model that applies only to a certain period of adsorption, the PSO model predicts the behavior over the whole range of adsorption studies.

3.3. Adsorption Isotherms

The isotherms models of Langmuir and Freundlich obtained in the adjustment of the experimental data to mathematical models are presented in Figure 8 and the parameters are summarized in Table 6.

Table 6. Equilibrium isotherm parameters for the Ibuprofen adsorption onto ACVO.

	Langmuir	Freundlich	
q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	360.607	$k_F (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1/n_F}$	74.538
k_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0.056	$1/n_F$	0.278
R^2 (%)	0.980	R^2 (%)	0.966
ARE (%)	6.534	ARE (%)	7.540

**Figure 8.** Equilibrium isotherms of Ibuprofen adsorption onto ACVO.

The adsorption isotherms of Ibuprofen onto ACVO are shown in Figure 8 and indicate that the isotherm profiles were favorable [47]. A comparison of the R^2 and ARE values presented in Table 6 suggests that the adsorption data can be better described by the Langmuir model with the higher value to R^2 (0.98) and the lower ARE value (6.534%). The Langmuir model indicates that the pollutant molecules are homogeneously adsorbed in a monolayer and assumes that each active site of the adsorbent captures only one pollutant molecule [38,48]. The k_L constant ($0.054 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$) represents the Langmuir constant. The maximum adsorption capacity (q_{\max}) obtained by ACVO for the adsorption of Ibuprofen was $360.607 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. This result indicates the effective performance of the ACVO in removing Ibuprofen from aqueous solutions.

Table 7 presents a comparison of q_{\max} values for ACVO and activated carbons reported by the literature applied in Ibuprofen removal. The value for the maximum adsorption capacity obtained for the present study was higher than the values reported in literature. This result indicates that ACVO produced through chemical and physical activation is an effective adsorbent in removing Ibuprofen from aqueous solutions.

Table 7. Comparison of q_{\max} for ibuprofen on activated carbon (AC) derived from different sources.

Adsorbent	q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Reference
ACVO	353.907	Present study
AC/NiFe ₂ O ₄	106.84	[16]
AC from plant sludge of the beverage industry	105.91	[49]
AC from vegetale	115.1	[50]
AC from agriculturalby-product	12.6	[51]
AC from coak acorn	96.15	[52]

The micrographs for the ACVO are shown in Figure 9a and 9b, with magnification and for ACVOI in Figure 9c and 9d with magnification of 500 \times and 1000 \times , respectively. The ACVO and ACVOI presented a heterogeneous surface, and a large amount of pores with a great variety of sizes and shapes randomly distributed. SEM images shown no significant changes in the morphology and structure between ACVO and ACVOI, which suggests that the adsorption process did not modify the morphology of the material [53]. In addition, the pores were not obstructed, suggesting that the material has a good performance in ibuprofen removal.

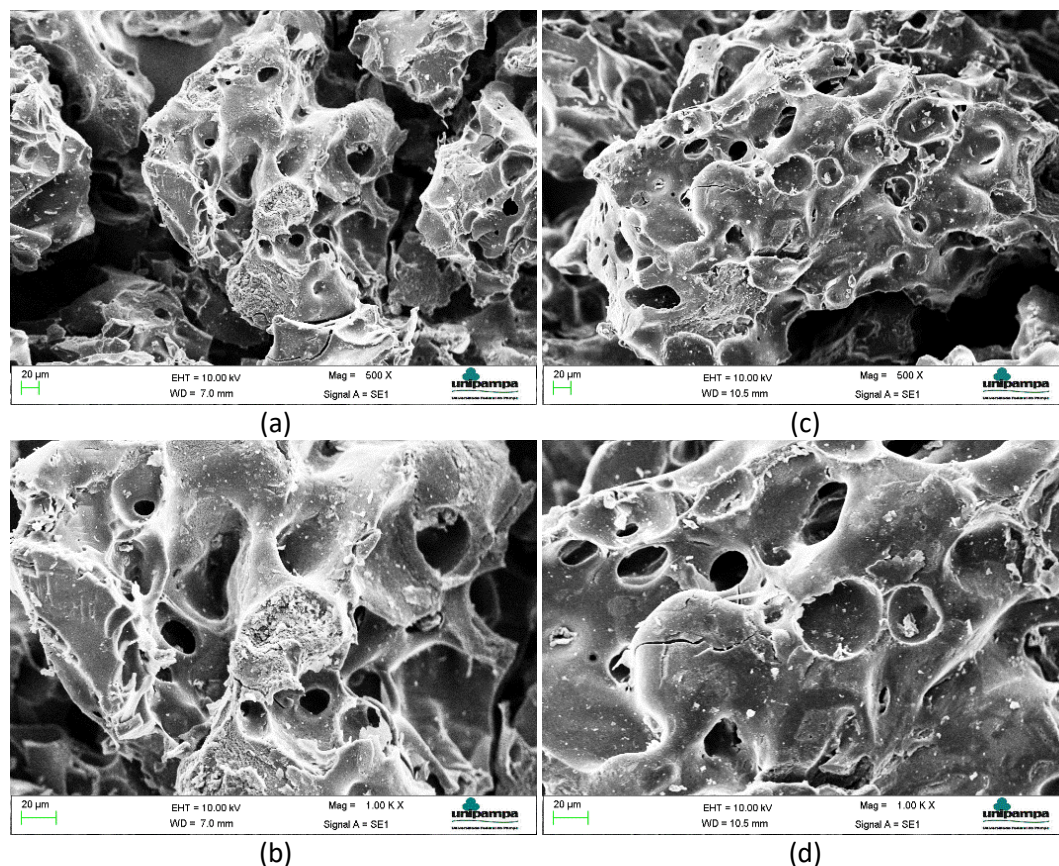


Figure 9. SEM images: (a) ACVO 500 \times , (b) ACVO 1000 \times , (c) ACVOI 500 \times , and (d) ACVOI 1000 \times .

3.4. Fixed bed adsorption

The breakthrough curves obtained in the adjustment of the fixed-bed experimental data to mathematical models are presented in Figure 10 and the parameters are summarized in Table 8.

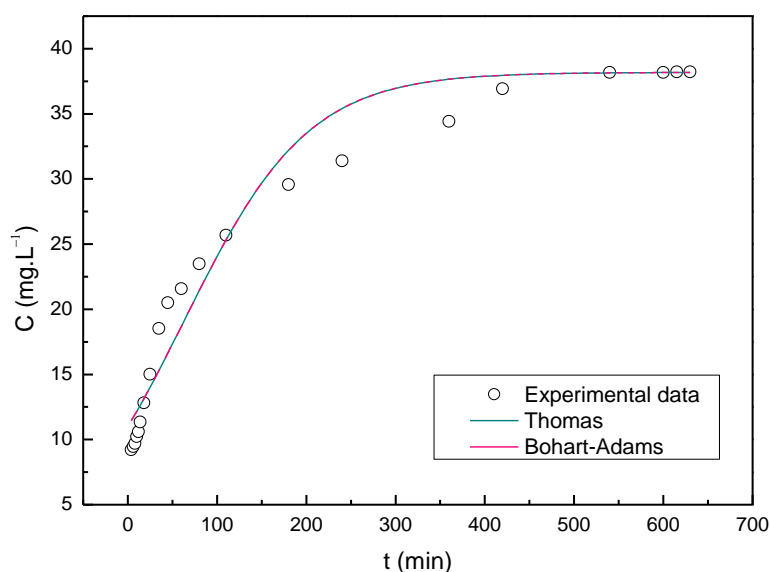


Figure 10. The breakthrough curve of Ibuprofen adsorption onto ACVO.

Table 8. Parameters of the models for the breakthrough curve.

	Bohart-Adams		Thomas	
q_{BA} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	409.945	q_{TH}	167.767	
k_{BA} ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	$3.206\cdot 10^{-4}$	k_{TH} ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	$3.203\cdot 10^{-4}$	
R^2 (%)	0.960	R^2 (%)	0.960	

The model curves presented in Figure 10 overlapped. The Bohart–Adams and Thomas models are conceptually different, however, when the isotherm is highly favorable for sorption, the results obtained from Bohart-Adams model are very similar to those obtained from the Thomas model. The difference between the models is in the adsorption kinetics, in the form of the sorption isotherm assumed. Bohart–Adams model predicts an irreversible second order reaction and assumes a rectangular isotherm, while Thomas predicts that the adsorption is in accordance with the second order reversible reaction. For Thomas model, the kinetics of adsorption process follows the Langmuir isotherm (favorable), which is in accordance with the results obtained for batch adsorption [40,48,54–56]. The R^2 values presented in Table 8 for both empirical models are satisfactory. Although, Thomas model presented the best fit to the experimental data, with 167.767 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ of maximum adsorption capacity.

4. Conclusions

The use of activated carbon of vegetable origin in the ibuprofen adsorption showed a good performance. The analysis from the experimental design showed the significant effects on the adsorption process evaluating the initial concentration, pH of the solution containing the contaminant, and dosage of the adsorbent. The mathematical model that best fitted the experimental data for the equilibrium experiments were the Langmuir with 360.607 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ maximum adsorption capacity, and the kinetic model that best fitted the experimental data were the PSO model. SEM micrographs showed that the morphological structure of the porous material was not modified after the adsorption. Finally, the fixed bed experiments showed a good fit for Thomas model, presenting

167.77 mg·g⁻¹ of maximum adsorption capacity. According to the literature, for adsorption of ibuprofen using activated carbon of vegetable origin, the results obtained for the present study are very satisfactory, presenting a high value for adsorption capacity and good batch and fixed bed adsorption performance.

Author Contributions: Conceptualization, Í.N.R., A.V.F., A.L.A., A.R.C.M., and G.S.d.R.; methodology, Í.N.R., A.V.F. and G.S.d.R.; formal analysis, Í.N.R. and A.V.F.; investigation, Í.N.R.; resources, G.S.d.R.; data curation, Í.N.R.; writing—original draft preparation, Í.N.R.; writing—review and editing, A.V.F., A.L.A., A.R.C.M. and G.S.d.R.; visualization, Í.N.R.; supervision, G.S.d.R.; project administration, G.S.d.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Federal University of Pampa and the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) (PGCI88887.499931/2020-00).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

1. Raupp, Í.N.; Valério Filho, A.; Arim, A.L.; Muniz, A.R.C.; da Rosa, G.S. Olive Pomace : Experimental Design , Kinetic and Equilibrium Studies in Nimesulide Adsorption. *Materials* **2021**, *14*.
2. Tyumina, E.A.; Bazhutin, G.A.; Cartagena Gómez, A. d. P.; Ivshina, I.B. Nonsteroidal Anti-inflammatory Drugs as Emerging Contaminants. *Microbiology (Russian Federation)* **2020**, *89*, 148–163, doi:10.1134/S0026261720020125.
3. Almasi, A.; Dargahi, A.; Mohammadi, M.; Azizi, A. Application of response surface methodology on cefixime removal from aqueous solution by ultrasonic/photooxidation. *International Journal of Pharmacy and Technology* **2016**, *8*, 16728–16736.
4. Seid-mohammadi, A.; Asgarai, G.; Ghorbanian, Z. The removal of cephalexin antibiotic in aqueous solutions by ultrasonic waves / hydrogen peroxide / nickel oxide nanoparticles (US / H 2 O 2 / NiO) hybrid process. *Separation Science and Technology* **2019**, 1–11, doi:10.1080/01496395.2019.1603241.
5. Vieno, N.; Sillanpää, M. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review. *Environment International* **2014**, *69*, 28–39, doi:10.1016/j.envint.2014.03.021.
6. Ong, C.K.S.; Lirk, P.; Tan, C.H.; Seymour, R.A. An evidence-based update on nonsteroidal anti-inflammatory drugs. *Clinical Medicine and Research* **2007**, *5*, 19–34, doi:10.3121/cmr.2007.698.
7. Magiera, S.; Gülmez, Ş. Ultrasound-assisted emulsification microextraction combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of ibuprofen and its metabolites in human urine. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2014**, *92*, 193–202, doi:10.1016/j.jpba.2014.01.012.
8. Pauletto, P.S.; Lütke, S.F.; Dotto, G.L.; Salau, N.P.G. Forecasting the multicomponent adsorption of nimesulide and paracetamol through artificial neural network. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *412*, 127527, doi:10.1016/j.cej.2020.127527.
9. Koltsakidou; Katsiloulis, C.; Evgenidou; Lambropoulou, D.A. Photolysis and photocatalysis of the non-steroidal anti-inflammatory drug Nimesulide under simulated solar irradiation: Kinetic studies, transformation products and toxicity assessment. *Science of the Total Environment* **2019**, *689*, 245–257, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.06.172.
10. Zhao, Y.; Lin, S.; Choi, J.W.; Bediako, J.K.; Song, M.H.; Kim, J.A.; Cho, C.W.; Yun, Y.S. Prediction of adsorption properties for ionic and neutral pharmaceuticals and pharmaceutical intermediates on activated charcoal from aqueous solution via LFER model. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *362*, 199–206, doi:10.1016/j.cej.2019.01.031.
11. Gómez, M.J.; Petrović, M.; Fernández-Alba, A.R.; Barceló, D. Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. *Journal of Chromatography A* **2006**, *1114*, 224–233, doi:10.1016/j.chroma.2006.02.038.
12. Suarez, S.; Lema, J.M.; Omil, F. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation. *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 2138–2146, doi:10.1016/j.biortech.2008.11.015.
13. Ziyilan, A.; Ince, N.H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *187*, 24–36, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.057.

14. Nakada, N.; Shinohara, H.; Murata, A.; Kiri, K.; Managaki, S.; Sato, N.; Takada, H. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research* **2007**, *41*, 4373–4382, doi:10.1016/j.watres.2007.06.038.
15. Jauris, I.M.; Matos, C.F.; Zarbin, A.J.G.; Umpierrez, C.S.; Saucier, C.; Lima, E.C.; Fagan, S.B.; Zanella, I.; Machado, F.M. Adsorption of anti-inflammatory nimesulide by graphene materials: A combined theoretical and experimental study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 22099–22110, doi:10.1039/c7cp04272h.
16. Fröhlich, A.C.; Foletto, 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* **2019**, *229*, 828–837, doi:10.1016/j.jclepro.2019.05.037.
17. Bhatnagar, A.; Kaczala, F.; Hogland, W.; Marques, M.; Paraskeva, C.A.; Papadakis, V.G.; Sillanpää, M. Valorization of solid waste products from olive oil industry as potential adsorbents for water pollution control—a review. *Environmental Science and Pollution Research* **2014**, *21*, 268–298, doi:10.1007/s11356-013-2135-6.
18. Holkar, C.R.; Jadhav, A.J.; Pinjari, D. V.; Mahamuni, N.M.; Pandit, A.B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management* **2016**, *182*, 351–366, doi:10.1016/j.jenvman.2016.07.090.
19. Al-Ghouti, M.A.; Sweleh, A.O. Optimizing textile dye removal by activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology and Innovation* **2019**, *16*, 100488, doi:10.1016/j.eti.2019.100488.
20. Saucier, C.; Adebayo, M.A.; Lima, E.C.; Cataluña, R.; Thue, P.S.; Prola, L.D.T.; Puchana-Rosero, M.J.; Machado, F.M.; Pavan, F.A.; Dotto, G.L. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *289*, 18–27, doi:10.1016/j.jhazmat.2015.02.026.
21. Saleh, T.A. Nanocomposite of carbon nanotubes/silica nanoparticles and their use for adsorption of Pb(II): from surface properties to sorption mechanism. *Desalination and Water Treatment* **2016**, *57*, 10730–10744, doi:10.1080/19443994.2015.1036784.
22. Mavros, M.; Xekoukoulotakis, N.P.; Mantzavinos, D.; Diamadopoulos, E. Complete treatment of olive pomace leachate by coagulation, activated-carbon adsorption and electrochemical oxidation. *Water Research* **2008**, *42*, 2883–2888, doi:10.1016/j.watres.2008.02.026.
23. SEBRAE Desenvolvimento da olivicultura no RS Available online: <https://sebraers.com.br/olivicultura/desenvolvimento-da-olivicultura-no-rs/> (accessed on Jan 9, 2021).
24. SECRETARIA DE AGRICULTURA PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO RURAL Governo participa da Abertura Oficial da Colheita de Oliva, em Caçapava do Sul Available online: <https://www.agricultura.rs.gov.br/governo-participa-da-abertura-oficial-da-colheita-de-oliva-em-cacapava-do-sul> (accessed on Jan 9, 2021).
25. Ferreira, P.P.L.; Braga, R.M.; Teodoro, N.M.A.; Melo, V.R.M.; Melo, D.M.A.; Melo, M.A.F. Adsorção de Cu²⁺ e Cr³⁺ em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar. **2015**, *61*, 435–441.
26. Azbar, N.; Bayram, A.; Filibeli, A.; Muezzinoglu, A.; Sengul, F.; Ozer, A. A review of waste management options in olive oil production. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2004**, *34*, 209–247, doi:10.1080/10643380490279932.
27. Alslaibi, T.M.; Abustan, I.; Ahmad, M.A.; Abu Foul, A. Preparation of Activated Carbon From Olive Stone Waste: Optimization Study on the Removal of Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, and Zn²⁺ from Aqueous Solution Using Response Surface Methodology. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2014**, *35*, 913–925, doi:10.1080/01932691.2013.809506.
28. Baccar, R.; Bouzid, J.; Feki, M.; Montiel, A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *162*, 1522–1529, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.041.
29. Berrios, M.; Martín, M. ángeles; Martín, A. Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2012**, *18*, 780–784, doi:10.1016/j.jiec.2011.11.125.
30. Hazzaa, R.; Hussein, M. Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology and Innovation* **2015**, *4*, 36–51, doi:10.1016/j.eti.2015.04.002.
31. Aslan, S.; Şirazi, M. Adsorption of Sulfonamide Antibiotic onto Activated Carbon Prepared from an Agro-industrial By-Product as Low-Cost Adsorbent: Equilibrium, Thermodynamic, and Kinetic Studies. *Water, Air, and Soil Pollution* **2020**, *231*, doi:10.1007/s11270-020-04576-0.
32. Boudrahem, F.; Yahiaoui, I.; Saidi, S.; Yahiaoui, K.; Kaabache, L.; Zennache, M.; Aissani-Benissad, F. Adsorption of

- pharmaceutical residues on adsorbents prepared from olive stones using mixture design of experiments model. *Water Science and Technology* **2019**, *80*, 998–1009, doi:10.2166/wst.2019.346.
33. Ghaedi, M.; Mazaheri, H.; Khodadoust, S.; Hajati, S.; Purkait, M.K. Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb²⁺ ions by walnut wood activated carbon. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, *135*, 479–490, doi:10.1016/j.saa.2014.06.138.
 34. S. Y. Lagergren Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakad. *Handlingar* **1898**, *24*, 1–39.
 35. Ho, Y.S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes Y.S. *Process Biochemistry* **1999**, *34*, 451–465, doi:10.1021/acs.oprd.7b00090.
 36. Juang, R.S.; Chen, M.L. Application of the Elovich Equation to the Kinetics of Metal Sorption with Solvent-Impregnated Resins. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1997**, *36*, 813–820, doi:10.1021/ie960351f.
 37. Weber Jr., W.J.; Morris, J.C.; Sanit, J. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers*, **1963**, *89*, 31–38.
 38. Langmuir, I. Adsorption of gases on glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* **1918**, *40*, 1361–1403.
 39. Freundlich, H.M.F. Over the Adsorption in Solution. *The Journal of Physical Chemistry* **1903**, *57*, 385–471.
 40. Bohart, G.S.; Adams, E.Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society* **1920**, *42*, 523–544, doi:10.1021/ja01448a018.
 41. Thomas, H.C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *Journal of the American Chemical Society* **1944**, *66*, 1664–1666.
 42. Arim, A.L.; Quina, M.J.; Gando-ferreira, L.M. Uptake of trivalent chromium from aqueous solutions by xanthate pine bark : Characterization , batch and column studies. *Process Safety and Environmental Protection* **2019**, *121*, 374–386, doi:10.1016/j.psep.2018.11.001.
 43. Arim, A.L.; Quina, M.J.; Gando-Ferreira, L.M. Insights into the Sorption Mechanisms of Cr(III) by Chemically Modified Pine Bark. *Chemical Engineering and Technology* **2018**, *41*, 1378–1389, doi:10.1002/ceat.201800034.
 44. Labied, R.; Benturki, O.; Eddine Hamitouche, A.Y.; Donnot, A. Adsorption of hexavalent chromium by activated carbon obtained from a waste lignocellulosic material (Ziziphus jujuba cores): Kinetic, equilibrium, and thermodynamic study. *Adsorption Science and Technology* **2018**, *36*, 1066–1099, doi:10.1177/0263617417750739.
 45. Antonelli, R.; Malpass, G.R.P.; Da Silva, M.G.C.; Vieira, M.G.A. Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, *8*, 104553, doi:10.1016/j.jece.2020.104553.
 46. Valério Filho, A.; Kulman, R.X.; Tholozan, L.V.; de Almeida, A.R.F.; da Rosa, G.S. Preparation and characterization of activated carbon obtained from water treatment plant sludge for removal of cationic dye from wastewater. *Processes* **2020**, *8*, 1–13, doi:10.3390/pr8121549.
 47. McCabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriot, P. Operaciones unitarias en ingeniería química. 7 ed.; McGraw-Hill, Santa Fe - México, 1211 p. **2007**.
 48. Li, Z.; Gómez-Avilés, A.; Sellaoui, L.; Bedia, J.; Bonilla-Petriciolet, A.; Belver, C. Adsorption of ibuprofen on organo-sepiolite and on zeolite/sepiolite heterostructure: Synthesis, characterization and statistical physics modeling. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *371*, 868–875, doi:10.1016/j.cej.2019.04.138.
 49. Streit, A.F.M.; Collazzo, G.C.; Druzian, S.P.; Verdi, R.S.; Foletto, E.L.; Oliveira, L.F.S.; Dotto, G.L. Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry. *Chemosphere* **2021**, *262*, doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128322.
 50. Fröhlich, A.C.; Ocampo-Pérez, R.; Diaz-Blancas, V.; Salau, N.P.G.; Dotto, G.L. Three-dimensional mass transfer modeling of ibuprofen adsorption on activated carbon prepared by sonication. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *341*, 65–74, doi:10.1016/j.cej.2018.02.020.
 51. Baccar, R.; Sarrà, M.; Bouzid, J.; Feki, M.; Blánquez, P. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *211–212*, 310–317, doi:10.1016/j.cej.2012.09.099.
 52. Nourmoradi, H.; Moghadam, K.F.; Jafari, A.; Kamarehie, B. Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous

- solutions by activated carbon derived from *Quercus Brantii* (Oak) acorn as a low-cost biosorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2018**, *6*, 6807–6815, doi:10.1016/j.jece.2018.10.047.
53. Arim, A.L.; Cecílio, D.F.M.; Quina, M.J.; Gando-Ferreira, L.M. Development and characterization of pine bark with enhanced capacity for uptaking Cr(III) from aqueous solutions. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **2018**, *96*, 855–864, doi:10.1002/cjce.23029.
54. Borba, C.E.; Silva, E.A. da; Fagundes-Klen, M.R.; Kroumov, A.D.; Guirardello, R. Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *152*, 366–372, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.07.005.
55. Chu, K.H. Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *177*, 1006–1012, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.019.
56. Chu, K.H. Breakthrough curve analysis by simplistic models of fixed bed adsorption: In defense of the century-old Bohart-Adams model. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *380*, 122513, doi:10.1016/j.cej.2019.122513.

5 CONCLUSÃO

O uso do bagaço da oliveira em processo de pirólise através de ativação química e térmica garantiu a formação de material carbonáceo com propriedades atrativas para o uso como adsorvente de contaminantes emergentes. O alto valor para área superficial obtido ($S_{\text{BET}} = 650,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e possibilitou o bom desempenho do material na adsorção dos contaminantes na superfície e no interior dos poros.

A melhor condição estudada no planejamento experimental, para remoção de nimesulida pelo carvão ativado, mostrou uma capacidade de adsorção de $142,98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e eficiência de remoção de 48,49% com dosagem de adsorvente de $0,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, concentração inicial de $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ em pH 8. Para a remoção de ibuprofeno pelo carvão ativado, a melhor condição apresentou $118,40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para capacidade adsortiva e 39,47% para eficiência de remoção.

A partir dos resultados obtidos foi possível desenvolver o estudo cinético e isotérmico da adsorção de nimesulida e ibuprofeno no carvão ativado do bagaço da oliveira. Para adsorção de nimesulida, os estudos cinéticos e isotérmicos mostraram que os modelos matemáticos que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram os modelos de PSO e Freundlich, respectivamente. A capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente foi de $353,27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Para adsorção de ibuprofeno os modelos matemáticos que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram os modelos de PSO e Langmuir com uma capacidade máxima de adsorção de $360,607 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Foi realizado experimento em fluxo contínuo através de coluna de leito fixo recheada com carvão ativado do bagaço da oliveira para adsorção de ibuprofeno. O modelo que melhor descreveu os resultados foi o de Thomas, que apresentou $167,767 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para a capacidade de adsorção.

Frente ao exposto, é possível concluir que o bagaço da oliveira apresenta grande potencial como matéria-prima na produção de carvão ativado para o tratamento de efluentes contaminados com nimesulida e ibuprofeno. Devido ao grande volume de resíduo gerado no cultivo de oliveiras, como o bagaço, e a diversidade de fatores prejudiciais ao meio ambiente que o seu descarte inadequado acarreta, este trabalho espera contribuir para o aproveitamento de resíduos agro-industriais e tratamento de efluentes contaminados.

6 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Buscando a continuidade do presente estudo, sugere-se:

- a) Estudo da variação dos parâmetros na etapa de pirólise para produção de carvão ativado do bagaço da oliveira;
- b) Caracterização da MP (análise imediata);
- c) Caracterização do CA (análise imediata);
- d) Ensaaios de dessorção de nimesulida e ibuprofeno;
- e) Estudos de regeneração do adsorvente;
- f) Termodinâmica da adsorção;
- g) Estudo das condições da adsorção em leito fixo;
- h) Estudo da cinética e isoterma de adsorção de outros compostos farmacêuticos;
- i) Estudo da adsorção em batelada e leito fixo de efluentes simulados hospitalares;
- j) Estudo do potencial de uso do carvão ativado do bagaço da oliveira na remoção de metais pesados e corantes têxteis.

REFERÊNCIAS

- AL-GHOUTI, M. A.; SWELEH, A. O. Optimizing textile dye removal by activated carbon prepared from olive stones. **Environmental Technology and Innovation**, [S.l.], v. 16, p. 100488, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352186419303402>. Acesso em 23 mar. 2022.
- ALJUNDI, I. H.; JARRAH, N. A study of characteristics of activated carbon produced from Jordanian olive cake. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 81, n. 1, p. 33–36, 2008. Disponível em: <https://zh.booksc.eu/book/3632478/b00bc3>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- ALMASI, A.; DARGAHI, A.; MOHAMMADI, M.; AZIZI, A. Application of response surface methodology on cefixime removal from aqueous solution by ultrasonic/photooxidation. **International Journal of Pharmacy and Technology**, [S.l.], v. 8, n. 3, p. 16728–16736, 2016. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/ijcre-2020-0055/html>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- ALSLAIBI, T. M.; ABUSTAN, I.; AHMAD, M. A.; ABU FOUL, A. Preparation of Activated Carbon From Olive Stone Waste: Optimization Study on the Removal of Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, and Zn²⁺ from Aqueous Solution Using Response Surface Methodology. **Journal of Dispersion Science and Technology**, [S.l.], v. 35, n. 7, p. 913–925, 2014. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01932691.2013.809506>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. Orientador: Christiano Cantarelli Ridrigues. 2007. 69 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007. Disponível em: <http://www.repositorio.ufal.br/handle/riufal/415>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- ARIM, A. L. **Removal And Recovery of Cr(III) From Liquid Effluents By Sorption On Chemically Modified Pine Bark**. Orientadores: Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira e Margarida Maria João de Quina. 2018. 216 f. Thesis (Doctor in Chemical Engineering) - University of Coimbra, Portugal, 2018. Disponível em: <https://eg.uc.pt/handle/10316/87443>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- ASLAN, S.; ŞIRAZI, M. Adsorption of Sulfonamide Antibiotic onto Activated Carbon Prepared from an Agro-industrial By-Product as Low-Cost Adsorbent: Equilibrium, Thermodynamic, and Kinetic Studies. **Water, Air, and Soil Pollution**, [S.l.], v. 231, n. 5, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-020-04576-0>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- AZBAR, N.; BAYRAM, A.; FILIBELI, A.; et al. A review of waste management options in olive oil production. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [S.l.], v. 34, n. 3, p. 209–247, 2004. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10643380490279932>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- BAÇAOU, A.; YAACOUBI, A.; DAHBI, A.; et al. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. **Carbon**, [S.l.], v. 39, p. 425–432, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622300001354>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- BACCAR, R.; BOUZID, J.; FEKI, M.; MONTIEL, A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 162, n. 2–3, p. 1522–1529, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389408009278?via%3Dihub>. Acesso em: 23 mar. 2022.

BACCAR, R.; SARRÀ, M.; BOUZID, J.; FEKI, M.; BLÁNQUEZ, P. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 211–212, n. 2012, p. 310–317, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894712012909>. Acesso em: 23 mar. 2022.

BAUTISTA-TOLEDO, M. I.; RIVERA-UTRILLA, J.; OCAMPO-PÉREZ, R.; CARRASCO-MARÍN, F.; SÁNCHEZ-POLO, M. Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium(III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste. **Carbon**, [S.l.], v. 73, p. 338–350, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622314002140?via%3Dihub>. Acesso em: 23 mar. 2022.

BERRIOS, M.; MARTÍN, M. ÁNGELES; MARTÍN, A. Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S.l.], v. 18, n. 2, p. 780–784, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1226086X1100311X?via%3Dihub>. Acesso em: 23 mar. 2022.

BHATNAGAR, A.; KACZALA, F.; HOGLAND, W.; MARQUES, M.; PARASKEVA, C. A.; PAPADAKIS, V. G.; SILLANPAA, M. Valorization of solid waste products from olive oil industry as potential adsorbents for water pollution control-a review. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.l.], v. 21, n. 1, p. 268–298, 2014. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-013-2135-6>. Acesso em: 23 mar. 2022.

BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 42, n. 3, p. 523–544, 1920. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01448a018>. Acesso em: 23 mar. 2022.

BOUDRAHEM, F.; YAHIAOUI, I.; SAIDI, S.; YAHIAOUI, K.; KAABACHE, L.; ZENNACHE, M.; AISSANI-BENISSAD, F. Adsorption of pharmaceutical residues on adsorbents prepared from olive stones using mixture design of experiments model. **Water Science and Technology**, [S.l.], v. 80, n. 5, p. 998–1009, 2019. Disponível em: <https://iwaponline.com/wst/article/80/5/998/70141/Adsorption-of-pharmaceutical-residues-on>. Acesso em: 23 mar. 2022.

CÁCERES, G. **Utilização do bagaço obtido na extração do azeite de oliva para adsorção de azul de metileno**. Orientador: Marcílio Machado Morais. 2017. 79 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2017.

CADAVAL JR, T. R. S.; ARAÚJO, E. E.; COMIOTTO, C. E. G.; LOPES, M. A.; PINTO, L. A. DE A. Influência do pH na adsorção de íons Cr (VI). **Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Unicamp, Campinas/SP, 2015. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/influncia-do-ph-na-adsoro-de-ons-cr-vi-utilizando-esponja-de-quitosana-19606>. Acesso em: 23 mar. 2022.

CAGLIARI, A. **Influência da secagem convectiva em leito fixo sobre as propriedades da folha de oliveira (Olea europaea L.)**. Orientadora: Gabriela Silveira da Rosa. 2017. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2017. Disponível em: <https://dspace.unipampa.edu.br/handle/rii/2427>. Acesso em: 23 mar. 2022.

CHU, K. H. Breakthrough curve analysis by simplistic models of fixed bed adsorption: In defense of the century-old Bohart-Adams model. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 380, n. July 2019, p. 122513, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894719319163?via%3Dihub>. Acesso em: 23 mar. 2022.

CIMINO, G.; CAPPELLO, R. M.; CARISTI, C.; TOSCANO, G. Characterization of carbons

from olive cake by sorption of wastewater pollutants. **Chemosphere**, [S.l.], v. 61, n. 7, p. 947–955, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653505004534?via%3Dihub>. Acesso em: 23 mar. 2022.

CIPPP, C. D. P. L. P. P.-. **Prévention de la pollution dans la Production d’huile d’olive**. Disponível em: http://www.cprac.org/docs/oli_fr.pdf. Acesso em: 2 fev. 2021.

COSTA, M. F.; PAULINO, L. G. S.; MARTINY, T. R.; MOURA, C. M. DE; ROSA, G. S. DA. Compostos fenólicos provenientes do bagaço da oliveira (*Olea europaea* L.) para aplicação como aditivo. **Anais do 12º Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**. Unipampa, Bagé/RS, 2020. Disponível em: <https://periodicos.unipampa.edu.br/index.php/SIEPE/article/view/107538>. Acesso em: 23 mar. 2022.

CREPALDI, G. A.; SANTOS, L. G.; JACQUES, A. C. Comparação de dois métodos de secagem para elaboração de farinha a partir de folhas de oliveira (*Olea europaea* L.): determinação de carotenóides, clorofilas e fenóis totais. **Anais do 7º Simpósio de Segurança Alimentar**. Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de alimentos. Bento Gonçalves/RS, 2020. Disponível em: http://schenautomacao.com.br/ssa7/envio/files/trabalho3_312.pdf. Acesso em: 23 mar. 2022.

CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan , a natural aminopolysaccharide , for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies : A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 33, p. 399–447, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670007001293>. Acesso em: 23 mar. 2022.

DEMIRAL, H.; DEMIRAL, I.; KARABACAKOĞLU, B.; TÛMSEK, F. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. **Chemical Engineering Research and Design**, [S.l.], v. 89, n. 2, p. 206–213, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S026387621000167X>. Acesso em: 23 mar. 2022.

DIAS, Y. R.; RODRIGUES, R.; MUNIZ, A. R. C. ESTUDO DA ADSORÇÃO EM LEITO FIXO DE CINZAS VOLANTES NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE DO GÁS OBTIDO NA GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL DE CANDIOTA-RS. **Anais do V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral**. Centro Tecnológico SATC. Cricúma/RS. 2017. Disponível em: <http://www.swge.inf.br/ANAIS/CBCM2017/PDF/CBCM2017-0151.PDF>. Acesso em: 23 mar. 2022.

DOUMER, M. E. **Sorção e dessorção de espécies metálicas em biocarvões e subprodutos industriais: implicações para seu uso na gestão de águas e solos contaminados**. Orientador: Antonio Salvio Mangrich. 2016. 143 f. Tese (Doutorado em Química), 143 p. Universidade Federal do Paraná, Curitiba., 2016. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/45102>. Acesso em: 23 mar. 2022.

EDER, S.; MÜLLER, K.; AZZARI, P.; et al. Mass Transfer Mechanism and Equilibrium Modelling of Hydroxytyrosol Adsorption on Olive Pit–Derived Activated Carbon. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 404, n. June 2020, p. 126519, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894720326474>. Acesso em: 23 mar. 2022.

FERREIRA, P. P. L.; BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M. A.; et al. Adsorption of Cu²⁺ and Cr³⁺ in waste water using bagasse fly ash. **Cerâmica**, [S.l.], v. 61, n. 360, p. 435–441, 2015. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/3hz6vbPjtRT5Dm78CR7qyDx/?lang=pt>. Acesso em: 23 mar. 2022.

FERREIRA, R. C.; HENRIQUE, H.; LIMA, C. DE; et al. Utilização de carvão ativado de dendê

in natura e funcionalizado em meio ácido na adsorção de paracetamol. **Revista Matéria**, [S.l.], v. 23, 2018. Disponível em: <https://revistas.ufrj.br/index.php/rm/article/view/19397>. Acesso em: 23 mar. 2022.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios de operações unitárias**. 2 ed. México: Companhia editorial continental, 756 p., 2006.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the Adsorption in Solution. **The Journal of Physical Chemistry**, [S.l.], v. 57, p. 385–471, 1903.

FRÖHLICH, A. C.; FOLETTO, 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://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652619315537>. Acesso em: 23 mar. 2022.

FRÖHLICH, A. C.; OCAMPO-PÉREZ, R.; DIAZ-BLANCAS, V.; SALAU, N. P. G.; DOTTO, G. L. Three-dimensional mass transfer modeling of ibuprofen adsorption on activated carbon prepared by sonication. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 341, p. 65–74, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894718302134?via%3Dihub>. Acesso em: 23 mar. 2022.

GOMES, K. K. P. **Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção**. Orientador: Osvaldo Chiavone Filho. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química), 125 f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/15910>. Acesso em: 22 mar. 2022.

GÓMEZ, M. J.; PETROVIĆ, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; BARCELÓ, D. Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. **Journal of Chromatography**, [S.l.], v. 1114, n. 2, p. 224–233, 2006. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16546199/>. Acesso em: 23 mar. 2022.

HAZZAA, R.; HUSSEIN, M. Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. **Environmental Technology and Innovation**, [S.l.], v. 4, p. 36–51, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186415000140>. Acesso em: 23 mar. 2022.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, [S.l.], v. 182, p. 351–366, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479716305266>. Acesso em: 23 mar. 2022.

INSTITUTO BRASILEIRO DE OLIVICULTURA. **Olivicultura cria raízes na Assembleia Legislativa do Rio Grande do Sul**. Disponível em: <https://www.ibraoliva.com.br/noticias/detalhe/105/olivicultura-cria-raizes-na-assembleia-legislativa-do-rio-grande-do-sul>. Acesso em: 22 mar. 2022.

JAURIS, I. M.; MATOS, C. F.; ZARBIN, A. J. G.; 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://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cp/c7cp04272h>. Acesso em: 23 mar. 2022.

JUANG, R. S.; CHEN, M. L. Application of the Elovich Equation to the Kinetics of Metal

Sorption with Solvent-Impregnated Resins. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 36, n. 3, p. 813–820, 1997. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie960351f>. Acesso em: 23 mar. 2022.

KHAN, Y. S. **Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Cyclooxygenases 1 and 2**. 2017. Tese (Doutorado em Filosofia), 56 f. Uppsala Universitet, Husargatan, Uppsala/SE, 2017. Disponível em: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1135669/FULLTEXT01.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2022.

KIELING, A. G. **Adsorção de BTEX - Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno - Em Cinza de Casca de Arroz e Carvão Ativado**. Orientador: Ivo André Homrich Schneider. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), 175 f. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 2016. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/143762>. Acesso em 22 mar. 2022

KIST, B. B.; CARVALHO, C. DE; BELING, R. R. **Anuário brasileiro das oliveiras 2019**. , p. 56, 2019. Disponível em: <http://www.editoragazeta.com.br/sitewp/wp-content/uploads/2019/10/2019OLIVEIRAS-PDF.pdf>. Acesso em 22 fev. 2022.

KLEINÜBING, S. J. **Remoção de Cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. Orientadora: Meuris Gurgel Carlos da Silva. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), 93 f. Universidade Estadual de Campinas. Campinas/SP, 2006. Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/371129?guid=1648014156918&returnUrl=%2fresultado%2fflistar%3fguid%3d1648014156918%26quantidadePaginas%3d1%26codigoRegistro%3d371129%23371129&i=1>. Acesso em: 23 mar. 2022.

KOLTSAKIDOU; KATSILOULIS, C.; EVGENIDOU; LAMBROPOULOU, D. A. Photolysis and photocatalysis of the non-steroidal anti-inflammatory drug Nimesulide under simulated solar irradiation: Kinetic studies, transformation products and toxicity assessment. **Science of the Total Environment**, [S.l.], v. 689, p. 245–257, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969719327433>. Acesso em: 23 mar. 2022.

KRAMER, R.; MIZUKAWA, A.; IDE, A.; et al. Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [S.l.], v. 20, n. 3, p. 657–667, 2015. Disponível em: <https://www.abrhidro.org.br/SGCv3/publicacao.php?PUB=1&ID=182&SUMARIO=5095>. Acesso em: 23 mar. 2022.

KULA, I.; UĞURLU, M.; KARAOĞLU, H.; ÇELİK, A. Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 99, n. 3, p. 492–501, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S096085240700082X>. Acesso em: 23 mar. 2022.

KUMARI, U.; MISHRA, A.; SIDDIQI, H.; MEIKAP, B. C. Effective defluoridation of industrial wastewater by using acid modified alumina in fixed-bed adsorption column: Experimental and breakthrough curves analysis. **Journal of Cleaner Production**, [S.l.], v. 279, p. 123645, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652620336908>. Acesso em: 23 mar. 2022.

LANGMUIR, I. Adsorption of gases on glass, mica and platinum. **Water, Air, and Soil Pollution**, [S.l.], v. 40, n. 1914, p. 1361–1403, 1918. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02242a004>. Acesso em: 23 mar. 2023.

LAROUS, S.; MENIAI, A. H. Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v. 41, n. 24, p. 10380–10390, 2016. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319916001361>. Acesso em: 23 mar. 2022.

LAVICH, R. R. **Simulação de uma Coluna de Adsorção em Leito Fixo para a Remoção de Poluentes da Indústria de Petróleo e Gás**. Orientadora : Selene M. A. Guelli Ulson de Souza. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Química), 55 f. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2003.

LÓPEZ-SERNA, R.; KASPRZYK-HORDERN, B.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. Multi-residue enantiomeric analysis of pharmaceuticals and their active metabolites in the Guadalquivir River basin (South Spain) by chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S.l.], v. 405, n. 18, p. 5859–5873, 2013. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-013-6900-7>. Acesso em: 23 mar. 2022.

LUTKE, S. F. **Produção de carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra (Acacia mearnsii De Wild.) por ativação química com ZnCl₂ e sua aplicação na adsorção de fenol**. Orientador: Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior. 2019. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental), 94 f. Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande/RS. 2019. Disponível em: <http://repositorio.furg.br/handle/1/8675>. Acesso em: 22 fev. 2022.

LUZ, A. D. DA. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. Orientadora: Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química), 193 f. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/100668>. Acesso em 22 fev. 2022

MAGIERA, S.; GÜLMEZ, Ş. Ultrasound-assisted emulsification microextraction combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of ibuprofen and its metabolites in human urine. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, [S.l.], v. 92, p. 193–202, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0731708514000193>. Acesso em 22 fev. 2022.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 135, n. 1–3, p. 328–336, 2006. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16387431/>. Acesso em: 23 fev. 2022.

MARQUES JUNIOR, J. L. **Remoção de Íons Al (III) e Fe (III) De Sistema Modelo, Binário e Efluente Industrial, Modelo, Binário e Efluente Industrial, por Adsorção em Filmes de Quitosana**. Orientador: Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior. 2017. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental), 89 f. Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande/RS, 2017. Disponível em: <http://repositorio.furg.br/handle/1/8471>. Acesso em: 23 fev. 2022.

MARTINY, T. R.; RAGHAVAN, V.; MORAES, C. C. DE; ROSA, G. S. DA; DOTTO, G. L. Optimization of green extraction for the recovery of bioactive compounds from Brazilian olive crops and evaluation of its potential as a natural preservative. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.l.], v. 9, n. 2, p. 105130, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343721001081>. Acesso em: 23 fev. 2022.

MAVROS, M.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D.; DIAMADOPOULOS, E. Complete treatment of olive pomace leachate by coagulation, activated-carbon adsorption and electrochemical oxidation. **Water Research**, [S.l.], v. 42, n. 12, p. 2883–2888, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135408001012>. Acesso em 23 fev. 2022.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Operaciones unitarias en ingeniería química**. 7 ed.; McGraw-Hill, Santa Fe, México, 1211 f. 2007.

MEDEIROS, ROSALINA MARANGON LIMA; VILLA, F.; SILVA, D. F. DA; JÚLIO, L. R. C. Destinação e Reaproveitamento de Subprodutos da Extração Olivícola. **Scientia Agraria Paranaensis**, Marechal Cândido Rondon, v. 15, n. 2, p. 100-108, 2016. Disponível em: <https://e-revista.unioeste.br/index.php/scientiaagraria/article/view/11905>. Acesso em: 23 fev. 2022.

MINISTÉRIO DA SAÚDE DO BRASIL. **Formulário Terapêutico Nacional: RENAME 2010**. 2010. [S.l.]. Disponível em: https://bvsmis.saude.gov.br/bvs/publicacoes/formulario_terapeutico_nacional_2010.pdf. Acesso em 23 fev. 2022.

MOREIRA, S. DE A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. Orientador: Ronaldo Ferreira Nascimento. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), 133 f. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/17229>. Acesso em: 23 fev. 2022.

NAKADA, N.; SHINOHARA, H.; MURATA, A.; et al. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. **Water Research**, [S.l.], v. 41, n. 19, p. 4373–4382, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135407004010>. Acesso em: 23 fev. 2022.

NASCIMENTO, R. F.; MELO, D. Q.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE, 256 f, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em 23 fev. 2022.

NOCTULA. **Soluções para reaproveitar resíduos dos lagares de azeite**. [S.l.]. Disponível em: <http://noctula.pt/residuos-dos-lagares-de-azeite/>. Acesso em 23 fev. 2022.

OLICER. **O reaproveitar dos resíduos dos lagares de azeite**. [S.l.]. Disponível em: <https://olicer.pt/noticias/o-reaproveitar-dos-residuos-dos-lagares-de-azeite/>. Acesso em: 23 fev. 2022.

OLIVEIRA, Â.; MOURA, P.; PROVIDÊNCIA, F. M. **Boas práticas florestais para o pinheiro bravo**. Centro Pinus - Associação para a Valorização da Floresta, 1999. Disponível em: https://www.centropinus.org/files/upload/edicoes_tecnicas/silvicultura-centro-pinus-digital.pdf. Acesso em: 23 fev. 2022.

OLIVEIRA, E. A. DE. **Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffa cylindrica* na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis**. Orientadora: Maria do Carmo Ezequiel Rollemberg. 2007. Tese (Doutorado em Química Aplicada), 145 f. Universidade Estadual de Maringá, Maringá/PR, 2007. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/3925>. Acesso em: 23 mar. 2022.

OLIVEIRA, S. A. DE. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. Orientador: Claudio Fernando Mahler. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), 220 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ. 2011. Disponível em: <https://buscaintegrada.ufrj.br/Record/aleph-UFR01-000772880/Description#tabnav>. Acesso em: 23 mar. 2022.

ONG, C. K. S.; LIRK, P.; TAN, C. H.; SEYMOUR, R. A. An evidence-based update on nonsteroidal anti-inflammatory drugs. **Clinical Medicine and Research**, [S.l.], v. 5, n. 1, p. 19–34, 2007. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17456832/>. Acesso em: 23 mar. 2022.

PAÍGA, P.; SANTOS, L. H. M. L. M.; AMORIM, C. G.; et al. Pilot monitoring study of ibuprofen in surface waters of north of Portugal. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.l.], v. 20, n. 4, p. 2410–2420, 2013. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22932847/>. Acesso em: 23 mar. 2022.

PAULETTO, P. S.; LÜTKE, S. F.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Forecasting the multicomponent adsorption of nimesulide and paracetamol through artificial neural network. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 412, n. 15, p. 127527, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894720336494>. Acesso em: 23 mar. 2022.

PAULINO, L. G. S.; COSTA, M. F.; MARTINY, T. R.; MOURA, C. M. DE; ROSA, G. S. DA. Recuperação de compostos bioativos de subprodutos da olivicultura. **Anais do 12º Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**. Unipampa, Bagé/RS, 2020. Disponível em: <https://periodicos.unipampa.edu.br/index.php/SIEPE/article/view/107527>. Acesso em: 23 mar. 2022.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B. C.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W. M.; ZHANG, Q. X. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University: Science A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1631/jzus.A0820524>. Acesso em: 23 mar. 2022.

RAY, P. Z.; SHIPLEY, H. J. Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review. **RSC Advances**, [S.l.], v. 5, p. 29885–29907, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra02714d>. Acesso em: 23 mar. 2022.

RIBEIRO, P. B. **Avaliação do potencial de adsorção das cinzas de Gaseificação, provenientes do carvão mineral de candiota, visando tratamento de efluente simulado contaminado com cromo hexavalente**. Orientadora: Gabriela Silveira da Rosa. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia), 89 f. Universidade Federal do Pampa. Bagé/RS, 2019.

RODRIGUES, R. M.; SANTOS, L. G.; JACQUES, A. C.; MOURA, C. M. **Caracterização química da farinha obtida a partir de bagaço oriundo da extração do azeite**. 7º Simpósio de Segurança Alimentar, 2020. Disponível em: http://schenautomacao.com.br/ssa7/envio/files/trabalho3_307.pdf. Acesso em: 23 mar. 2022.

ROSA, G. S. DA; VANGA, S. K.; GARIEPY, Y.; RAGHAVAN, V. Development of Biodegradable Films with Improved Antioxidant Properties Based on the Addition of Carrageenan Containing Olive Leaf Extract for Food Packaging Applications. **Journal of Polymers and the Environment**, [S.l.], v. 28, n. 1, p. 123–130, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-019-01589-7>. Acesso em: 23 mar. 2022.

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

SALEH, T. A. Nanocomposite of carbon nanotubes/silica nanoparticles and their use for adsorption of Pb(II): from surface properties to sorption mechanism. **Desalination and Water Treatment**, [S.l.], v. 57, n. 23, p. 10730–10744, 2016. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/19443994.2015.1036784>. Acesso em: 23 mar. 2022.

SANTOS, B. W. L. **Estudo da qualidade físico-química de comprimidos similares e genéricos de nimesulida 100 mg e validação de metodologia analítica para cápsulas magistrais**. Orientadora: Eloisa Dutra Caldas. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas), 88 f. Universidade de Brasília, Brasília. 2014. Disponível em: <https://repositorio.unb.br/handle/10482/17436>. Acesso em: 23 mar. 2022.

SAUCIER, C.; ADEBAYO, M. A.; LIMA, E. C.; CALUÑA, R.; THUE, P. S.; PROLA, L. D. T.; PUCCHA-ROSETO, M. J.; MACHADO, F. M.; PAVAN, F. A.; DOTTO, G. L. Microwave-

assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 289, p. 18–27, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389415001144>. Acesso em: 23 mar. 2022.

SEADER, D.; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles: Chemical and biochemical operations**. 3^a ed, Wiley, 2010.

SEBRAE. **Desenvolvimento da olivicultura no RS**. Disponível em: <<https://sebraers.com.br/olivicultura/desenvolvimento-da-olivicultura-no-rs/>>. Acesso em: 9 jan. 2021.

SECRETARIA DE AGRICULTURA PECUÁRIA E DESENVOLVIMENTO RURAL. **Governo participa da Abertura Oficial da Colheita de Oliva, em Caçapava do Sul**. Disponível em: <<https://www.agricultura.rs.gov.br/governo-participa-da-abertura-oficial-da-colheita-de-oliva-em-cacapava-do-sul>>. Acesso em: 9 jan. 2021.

SEID-MOHAMMADI, A.; ASGARAI, G.; GHORBANIAN, Z. The removal of cephalixin antibiotic in aqueous solutions by ultrasonic waves / hydrogen peroxide / nickel oxide nanoparticles ($US / H_2O_2 / NiO$) hybrid process. *Separation Science and Technology*, [S.I.], p. 1558–1568, 2019. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01496395.2019.1603241>. Acesso em: 23 mar. 2022.

SELLAOUI, L.; MECCHI, N.; LIMA, É. C.; DOTTO, G. L.; LAMINE, A. BEN. Adsorption of diclofenac and nimesulide on activated carbon: Statistical physics modeling and effect of adsorbate size. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, [S.I.], v. 109, p. 117–123, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022369717303645?via%3Dihub>. Acesso em: 23 mar. 2022.

SILVA, R. V. C. A. **Troca iônica em zeólita Y - avaliação de modelos de curva de ruptura**. Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva e Ricardo Pires Peçanha. 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), 89 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: http://epqb.eq.ufrj.br/wp-content/uploads/2021/04/15_01.pdf. Acesso em: 23 mar. 2022.

SKODRAS, G.; DIAMANTOPOULOU, I.; PANTOLEONTOS, G.; SAKELLAROPOULOS, G. P. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. *Journal of Hazardous Materials*, [S.I.], v. 158, n. 1, p. 1–13, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389408001246?via%3Dihub>. Acesso em: 23 mar. 2022.

SUAREZ, S.; LEMA, J. M.; OMIL, F. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation. *Bioresource Technology*, [S.I.], v. 100, n. 7, p. 2138–2146, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852408009267>. Acesso em: 23 mar. 2022.

SUZUKI, M. Adsorption engineering. *Elsevier Science*, v. 14, n. 3, p. 269–270, 1990.

THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *Journal of the American Chemical Society*, [S.I.], v. 66, p. 1664–1666, 1944. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01238a017><https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01238a017>. Acesso em: 23 mar. 2022.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, [S.I.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2014-1117/html>. Acesso em: 23 mar.

2022.

UNIFESP. **Excesso de anti-inflamatório prejudica biota marinha.** Disponível em: <<https://www.unifesp.br/reitoria/dci/edicoes-antiores-entreteses/item/3589-excesso-de-anti-inflamatorio-prejudica-biota-marinha>>. Acesso em: 20 mar. 2022.

VIEIRA, M. L. G. **Recobrimento de partículas utilizando quitosana modificada e blendas de quitosana e spirulina sp. para aplicação na adsorção de corantes em leite fixo.** Orientador: Luiz Antônio de Almeida Pinto. 2018. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos), . Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande/RS, 2018. Disponível em: <https://sistemas.furg.br/sistemas/sab/arquivos/bdtd/0000012478.pdf>. Acesso em: 23 mar. 2022.

ZHAO, Y.; LIN, S.; CHOI, J. W.; et al. Prediction of adsorption properties for ionic and neutral pharmaceuticals and pharmaceutical intermediates on activated charcoal from aqueous solution via LFER model. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 362, n. October 2018, p. 199–206, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894719300373>. Acesso em: 23 mar. 2022.

ZIYLAN, A.; INCE, N. H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 187, n. 1–3, p. 24–36, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21315511/>. Acesso em: 23 mar. 2022.

ZUBIR, M. H. M.; ZAINI, M. A. A. Twigs-derived activated carbons via H₃PO₄/ZnCl₂ composite activation for methylene blue and congo red dyes removal. **Scientific Reports**, [S.l.], v. 10, n. 1, p. 1–17, 2020. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-020-71034-6>. Acesso em: 23 mar. 2022.