

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL

ANDRÉ AFONSO BORGES DE SOUZA

ADSORÇÃO DO DICLOFENACO COMERCIAL POR SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA
DE PAPEL E CELULOSE

Uberlândia-MG,

2025

ANDRÉ AFONSO BORGES DE SOUZA

ADSORÇÃO DO DICLOFENACO COMERCIAL POR SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA
DE PAPEL E CELULOSE

Trabalho de Dissertação apresentado ao
Instituto de Ciências Agrárias da Universidade
Federal de Uberlândia como requisito parcial
para obtenção do título de mestre em
Qualidade Ambiental.

Área de concentração: Monitoramento e Gestão
Ambiental

Orientador: Sueli Moura Bertolino

Uberlândia-MG,
2025

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S729 Souza, André Afonso Borges de, 1999-
2025 Adsorção de diclofenaco comercial por subprodutos
da indústria de papel e celulose [recurso eletrônico] /
André Afonso Borges de Souza. - 2025.

Orientadora: Sueli Moura Bertolino.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Qualidade Ambiental.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em:
<http://doi.org/10.14393/ufu.di.2025.245> Inclui
bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Desenvolvimento sustentável. I. Bertolino, Sueli
Moura, 1977-, (Orient.). II. Universidade Federal de
Uberlândia. Pós-graduação em Qualidade Ambiental.
III. Título.

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2: Gizele Cristine

Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

| | | | |
|------------------------------------|---|-----------------------|-----------------------------|
| Programa de Pós-Graduação em: | Qualidade Ambiental (PPGMQ) | | |
| Defesa de: | Dissertação de Mestrado Acadêmico, 02/2025, PPGMQ | | |
| Data: | 03 de abril de 2025 | Hora de início: 08:00 | Hora de encerramento: 11:00 |
| Matrícula do Discente: | 12312MQA010 | | |
| Nome do Discente: | André Afonso Borges de Souza | | |
| Título do Trabalho: | ADSORÇÃO DE DICLOFENACO COMERCIAL POR SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE | | |
| Área de concentração: | Meio Ambiente e Qualidade Ambiental | | |
| Linha de pesquisa: | MONITORAMENTO E GESTÃO AMBIENTAL | | |
| Projeto de Pesquisa de vinculação: | Adsorção dos fármaco Diclofenaco por adsorventes subprodutos da indústria de papel e celulose | | |

Reuniu-se por meio de web conferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental (PPGMQ), assim composta: Prof.^a Dr.^a Sueli Moura Bertolino (Orientadora); Prof.^a Dr.^a Vanessa Nunes Alves (UFCAT); e Prof.^a Dr.^a Juliana Delgado Tinôco (UFRN).

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa Prof.^a Dr.^a Sueli Moura Bertolino apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, às examinadoras, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento da nova defesa, aprovação da candidata e dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Sueli Moura Bertolino, Professor(a) do Magistério Superior**, em 03/04/2025, às 10:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa Nunes Alves, Usuário Externo**, em 04/04/2025, às 12:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Juliana Delgado Tinôco, Usuário Externo**, em 22/04/2025, às 14:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6042814** e o código CRC **A32780E4**.

Dedico este trabalho aos meus pais, pelo
estímulo, carinho e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela força, sabedoria e discernimento ao longo desta jornada. Por iluminar meu caminho e me sustentar nos momentos de dúvida, renovando minha fé em cada desafio superado.

À minha família, base de tudo na minha vida. Aos meus pais, por serem exemplos de dedicação e amor incondicional; ao meu irmão, pelo companheirismo e apoio constante; e aos meus primos queridos, pela amizade.

Aos meus melhores amigos, Caio, Allan e Karen, pela amizade sólida e pelos momentos de alegria que trouxeram leveza aos meus dias mais difíceis.

Dedico um agradecimento especial à minha orientadora, pela paciência, orientação e pelo apoio indispensável. Sua dedicação em guiar meu trabalho com tanto zelo e atenção foi essencial para que eu alcançasse este objetivo. Sou grato por sua confiança, por me motivar a buscar o melhor de mim mesmo e por compartilhar comigo o seu vasto conhecimento.

Aos amigos do mestrado, Guilherme e Igor, pela convivência enriquecedora e por me mostrarem que as amizades construídas no ambiente acadêmico são um dos maiores tesouros dessa experiência. Às amigas Flavya e Marina, com um agradecimento especial pelo apoio emocional, pela parceria e por tornarem essa caminhada muito mais leve e significativa, amo vocês.

Aos professores que cruzaram minha jornada acadêmica, meu profundo respeito e gratidão pelos importantes ensinamentos transmitidos e pelo impacto positivo que tiveram na minha formação.

Ao coordenador do programa e à secretária, pelo suporte e pela disposição em ajudar sempre que necessário, contribuindo para o bom andamento do curso.

À CAPES, por financiar minha pesquisa e permitir que este trabalho fosse realizado.

Aos amigos Júlia e Lucas, que participaram como alunos de Iniciação Científica do meu projeto, pela parceria e pelo trabalho em equipe, que foram fundamentais para o desenvolvimento das atividades realizadas.

Aos técnicos dos laboratórios que me apoiaram ao longo da pesquisa: Lucas (LABITOX), Luciana (LAMIQ), Roni (RELAM), Rafael (LABAS), Edilge, Márcia e Beatriz (LATEC), pela amizade e suporte. Um agradecimento especial ao técnico Glaicon, do meu laboratório de pesquisa (LAQUA), pela companhia e pelo apoio incansável nos experimentos.

Agradeço também à Ronária, por sua colaboração e generosidade em compartilhar conhecimentos valiosos, já que sua dissertação seguiu a mesma linha de pesquisa da minha.

Agradeço à empresa LD Celulose pela doação dos resíduos subprodutos de celulose e papel, grits e dregs, no qual foram essenciais para a realização dos experimentos dessa pesquisa.

Por fim, sou grato à Universidade Federal de Uberlândia (UFU), ao Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG), e a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para que este sonho se tornasse realidade.

A todos, o meu mais sincero agradecimento.

RESUMO

Medicamentos, como o diclofenaco, são poluentes emergentes que podem possuir características bioacumulativas e bioreativas, encontrados em efluentes industriais ou domésticos, portanto, com grande capacidade de contaminar corpos hídricos. A técnica da adsorção está sendo estudada e empregada com maior frequência para a remoção destes contaminantes nos efluentes. Desse modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar os resíduos da indústria de celulose (grits e dregs) como adsorventes do diclofenaco. O estudo foi dividido na etapa de caracterização e análise do material e ensaios em batelada de adsorção. Os subprodutos dregs e grits são compostos por diversos elementos químicos, principalmente por cálcio e possuem a morfologia rugosa obtendo os valores de PCZ de pH>12 e 8,68, respectivamente. Nos ensaios de planejamento fatorial experimental 2³ concluiu-se que as melhores condições para os adsorventes foram de massa 0,5 g, pH 7,5 e concentração de 10 mg.L⁻¹ de DCF para o dregs e massa de 1,5 g, pH 7,5 e concentração de 10 mg.L⁻¹ de DCF para o grits. Os resultados foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem, Weber e Morris e Elovich em que o tempo de equilíbrio para o dregs foi de 45 min e para o grits foi de 100 min, no qual o sistema de adsorção ajustou-se bem aos modelos cinéticos. Já para os testes isotérmicos a capacidade máxima de adsorção para o dregs foi de 54,966 mg.g⁻¹ a 298 K e 51,2702 mg.g⁻¹ a 303 K para o grits, em que o sistema adequou-se melhor para ambos os modelos isotérmicos na maior capacidade adsorptiva para o dregs, enquanto para o grits o melhor ajuste do sistema foi pelo modelo de Freundlich, indicando uma maior presença da adsorção química. Quanto a termodinâmica, os adsorventes mostraram-se endotérmicos, espontâneos, a adsorção torna-se mais eficiente com o aumento de temperatura, assim como a desordem do sistema, entretanto, o dregs mostrou-se o menos eficiente do que o grits. Os estudos indicam um enorme potencial dos materiais dregs e grits como adsorventes de diclofenaco e até mesmo outros poluentes emergentes aniônicos devido ao bom ajuste aos testes, ao curto tempo de equilíbrio e aos resultados satisfatórios da capacidade adsorptiva, além de serem materiais sustentáveis e acessíveis, sendo fundamental o investimento em pesquisas nesses materiais para futura aplicação no mercado e nas indústrias.

Palavras-chaves: Adsorventes alternativos; contaminantes orgânicos emergentes; técnica de tratamento.

ABSTRACT

Medicines such as diclofenac are emerging pollutants that can have bioaccumulative and bioreactive characteristics, found in industrial or domestic effluents, and therefore have a high capacity to contaminate water bodies. The adsorption technique is being studied and used more frequently to remove these contaminants from effluents. The aim of this study was to evaluate waste from the pulp industry (grits and dregs) as adsorbents for diclofenac. The study was divided into the material characterization and analysis stage and batch adsorption tests. The by-products dregs and grits are composed of various chemical elements, mainly calcium, and have a rough morphology, obtaining PCZ values of pH>12 and 8.68, respectively. In the 2^3 experimental factorial planning tests, it was concluded that the best conditions for the adsorbents were 0.5 g mass, pH 7.5 and a concentration of 10 mg.L⁻¹ of DCF for dregs and 1.5 g mass, pH 7.5 and a concentration of 10 mg.L⁻¹ of DCF for grits. The results were adjusted to the pseudo-first, pseudo-second order, Weber and Morris and Elovich kinetic models in which the equilibrium time for dregs was 45 min and for grits was 100 min, in which the adsorption system fitted the kinetic models well. For the isothermal tests, the maximum adsorption capacity for dregs was 54.966 mg.g⁻¹ at 298 K and 51.2702 mg.g⁻¹ at 303 K for grits, in which the system was better suited to both isothermal models with the highest adsorption capacity for dregs, while for grits the system was best suited to the Freundlich model, indicating a greater presence of chemical adsorption. As for thermodynamics, the adsorbents were endothermic, spontaneous, adsorption becomes more efficient with increasing temperature, as does the disorder of the system, however, dregs proved to be less efficient than grits. The studies indicate the enormous potential of dregs and grits materials as adsorbents for diclofenac and even other anionic emerging pollutants due to their good adjustment to the tests, short equilibrium time and satisfactory results in terms of adsorption capacity, as well as being sustainable and accessible materials, making it essential to invest in research into these materials for future application in the market and in industry.

Keywords: Alternative adsorbents; emerging organic contaminants; treatment technique.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Estrutura molecular do diclofenaco..... | 5 |
| Figura 2 - Estrutura molecular do diclofenaco sódico..... | 6 |
| Figura 3 - Estrutura molecular do diclofenaco potássico | 6 |
| Figura 4 - Fluxograma do processo kraft e a geração de grits e dregs | 22 |
| Figura 5 - Fluxograma representativo das etapas metodológicas aplicadas neste estudo | 24 |
| Figura 6 - Micrografias (MEV) da superfície do carvão ativado nas escalas de 20, 50, 100 e 500 μm | 33 |
| Figura 7 - Micrografia (MEV) da superfície do resíduo da indústria de celulose dregs nas escalas de 20, 50, 100 e 500 μm | 34 |
| Figura 8 - Micrografia (MEV) da superfície do resíduo da indústria de celulose grits nas escalas de 20, 50, 100 e 500 μm | 35 |
| Figura 9 - Imagem dos espectros na escala de 25 μm selecionados pelo equipamento MEV na amostra de carvão ativado | 37 |
| Figura 10 - Espectro EDS da composição do carvão ativado..... | 38 |
| Figura 11 - Imagem dos espectros na escala de 25 μm selecionados pelo equipamento MEV na amostra de grits | 39 |
| Figura 12 - Espectro EDS da composição do grits | 40 |
| Figura 13 - Imagem dos espectros na escala de 25 μm selecionados pelo equipamento MEV na amostra de dregs..... | 41 |
| Figura 14 - Espectro EDS da composição do dregs..... | 42 |
| Figura 15 - Gráfico 2θ ($^{\circ}$) x Intensidade (cps) da amostra do carvão ativado (A), dregs (B) e grits (C) por DRX..... | 43 |
| Figura 16 - Gráfico número de onda (cm^{-1}) x Transmitância (%) da amostra de carvão ativado (A), dregs (B) e grits (C) por FTIR | 45 |
| Figura 17 - Curva pH inicial x pH inicial dos 11 pontos para determinação do PCZ dos materiais adsorventes..... | 47 |
| Figura 18 - Curva-padrão para quantificação do fármaco em termos de DQO..... | 49 |
| Figura 19 - Estimativa dos coeficientes e p-valores para as amostras de grits | 53 |
| Figura 20 - Estimativa dos coeficientes e p-valores para as amostras de dregs..... | 53 |
| Figura 21 - Estimativa dos coeficientes e p-valores para as amostras de carvão ativado .. | 54 |
| Figura 22 - Gráfico de superfície de resposta para o grits | 55 |

| | |
|---|-----|
| Figura 23 - Gráfico de superfície de resposta para o dregs | 55 |
| Figura 24 - Gráfico de superfície de resposta para o carvão ativado | 56 |
| Figura 25 - Remoção de DCF em diferentes tempos para o carvão ativado em pH 7,5, massa 1,5 g e concentração 10 mg.L ⁻¹ de DCF (A), dregs em pH 7,5, massa 0,5 g e concentração 10 mg.L ⁻¹ de DCF (B) e grits em pH 6,5, massa 1,5 g e concentração 10 mg.L ⁻¹ de DCF (C) | 59 |
| Figura 26 - Pseudo-primeira ordem (A) carvão ativado a pH 6,5 e massa 1,5 g, (B) dregs a pH 7,5 e massa 0,5 g e (C) grits a pH 6,5 e massa 1,5 g | 61 |
| Figura 27 - Pseudo-segunda ordem (A) carvão ativado a pH 6,5 e massa 1,5 g, (B) dregs a pH 7,5 e massa 0,5 g e (C) grits a pH 6,5 e massa 1,5 g | 61 |
| Figura 28 - Weber e Morris (A) carvão ativado a pH 6,5 e massa 1,5 g, (B) dregs a pH 7,5 e massa 0,5 g e (C) grits a pH 6,5 e massa 1,5 g..... | 62 |
| Figura 29 - Elovich (A) carvão ativado a pH 6,5 e massa 1,5 g, (B) dregs a pH 7,5 e massa 0,5 g e (C) grits a pH 6,5 e massa 1,5 g..... | 62 |
| Figura 30 - Ajuste matemático das isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) para carvão ativado a pH 6,5 e massa 1,5 g..... | 65 |
| Figura 31 - Ajuste matemático das isotermas de Langmuir (C) e Freundlich (D) para dregs a pH 7,5 e massa 0,5 g..... | 66 |
| Figura 32 - Ajuste matemático das isotermas de Langmuir (E) e Freundlich (F) para grits a pH 6,5 e massa 1,5 g..... | 66 |
| Figura 33 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção do DCF pelo carvão ativado pelo modelo de Langmuir (A) e Freundlich (B)..... | 69 |
| Figura 34 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção do DCF pelo dregs pelo modelo de Langmuir (C) e Freundlich (D)..... | 70 |
| Figura 35 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção do DCF pelo grits pelo modelo de Langmuir (E) e Freundlich (F)..... | 70 |
| Figura 36 - Subprodutos dregs e grits peneirados na granulometria de 015 mm..... | 95 |
| Figura 37 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Shimadzu XRD-6000 do Laboratório Multusuário de Química do Campus Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia..... | 96 |
| Figura 38 - Equipamento PerkinElmer FTIR do Laboratório de Fotoquímica e Ciências dos Materiais (LAFOT) do Campus Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia..... | 97 |
| Figura 39 - Amostras em tubos contendo 2,5 ml da solução amostral, 1,5 ml da solução digestora e 3,5 ml de ácido sulfúrico com sulfato de prata e digestora com as amostras no laboratório de qualidade ambiental (LAQUA) do Campus Umuarama da Universidade Federal de Uberlândia..... | 98 |
| Figura 40 - Gráfico concentração de solução de DCF <i>versus</i> Absorbância (600 nm)..... | 99 |
| Figura 41 - Gráficos de tempo (min) <i>versus</i> remoção de DCF em % dos ensaios iniciais preliminares para o carvão ativado (A), grits (B) e dregs (C)..... | 103 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Propriedades Físicas e Químicas do Diclofenaco sódico | 7 |
| Tabela 2 - Desempenho de vários adsorventes na adsorção de diclofenaco | 20 |
| Tabela 3 - Planejamento experimental fatorial para a adsorção dos fármacos em estudo utilizando os adsorventes em estudo. | 28 |
| Tabela 4 - Planejamento experimental fatorial gerado pelo programa R para a adsorção dos fármacos em estudo utilizando os adsorventes em estudo em temperatura ambiente e tempo de ensaio de 24 horas | 29 |
| Tabela 5 - Valores das variáveis utilizados nos ensaios de adsorção para determinação do tempo de equilíbrio, a 150 rpm..... | 29 |
| Tabela 6 - Valores de pH inicial e final dos 11 pontos de ensaio de determinação do PCZ dos materiais adsorventes..... | 46 |
| Tabela 7 - Valores do PCZ dos materiais adsorventes | 47 |
| Tabela 8 - Valores de absorbância e concentração de DQO iniciais e finais para as soluções de diclofenaco (concentração 100mg.L ⁻¹)..... | 49 |
| Tabela 9 - Combinação gerada do programa R de planejamento experimental fatorial 2 ³ para o grits | 50 |
| Tabela 10 - Resíduos e coeficientes da análise estatística para as amostras de dregs | 50 |
| Tabela 11 - Combinação gerada do programa R de planejamento experimental fatorial 2 ³ para o carvão ativado | 51 |
| Tabela 12 - Coeficientes da análise estatística para as amostras de grits | 51 |
| Tabela 13 - Coeficientes da análise estatística para as amostras de dregs | 52 |
| Tabela 14 - Coeficientes da análise estatística para as amostras de carvão ativado..... | 52 |
| Tabela 15 - Melhores parâmetros obtidos pela análise estatística pelo planejamento factorial experimental 2 ³ para os adsorventes grits, dregs e carvão ativado | 57 |
| Tabela 16 - Eficiência de remoção e capacidade adsorptiva de DCF 10 mg.L ⁻¹ para 1,5 g de carvão ativado na granulometria 0,150 mm, pH 6,5 e em temperatura ambiente | 57 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 17 - Eficiência de remoção e capacidade adsorptiva de DCF 10 mg.L ⁻¹ para 0,5 g de dregs na granulometria 0,150 mm, pH 7,5 e em temperatura ambiente..... | 58 |
| Tabela 18 - Porcentagem de remoção e capacidade adsorptiva de DCF 10 mg.L ⁻¹ para 1,5 g de grits na granulometria 0,150 mm, pH 7,5 e em temperatura ambiente | 59 |
| Tabela 19 - Tempo de equilíbrio (min), capacidade adsorptiva no tempo de equilíbrio (mg.g ⁻¹) e capacidade adsorptiva máxima obtido nos ensaios de tempo de contato para os adsorventes carvão ativado, dregs e grits..... | 60 |
| Tabela 20 - Parâmetros dos ajustes aos modelos cinéticos Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordem para a adsorção do DCF pelos adsorventes carvão ativado, dregs e grits..... | 63 |
| Tabela 21 - Ajustes aos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich para adsorção do DCF pelos adsorventes carvão ativado, dregs e grits | 67 |
| Tabela 22 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção do DCF pelos adsorventes carvão ativado, dregs e grits pelos parâmetros de Langmuir | 71 |
| Tabela 23 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção do DCF pelos adsorventes carvão ativado, dregs e grits pelos parâmetros de Freundlich | 72 |
| Tabela 24 - Lista de equipamentos e seus respectivos laboratórios utilizados na fase experimental..... | 94 |
| Tabela 25 - Valores de concentração e absorbância da solução de DCF sem adsorvente.. | 99 |
| Tabela 26 - Valores de concentração e absorbância da solução de hidrogenoftalato de potássio para validação do método por DQO..... | 100 |
| Tabela 27 - Combinação gerada do programa R de planejamento experimental fatorial 2 ³ para o grits com os resultados da concentração DQO removida em mg.L ⁻¹ | 101 |
| Tabela 28 - Combinação gerada do programa R de planejamento experimental fatorial 2 ³ para o dregs com os resultados da concentração DQO removida em mg.L ⁻¹ | 101 |
| Tabela 29 - Combinação gerada do programa R de planejamento experimental fatorial 2 ³ para o carvão ativado com os resultados da concentração DQO removida em mg.L ⁻¹ | 101 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 30 - Resultados dos testes iniciais preliminares de tempo de contato da concentração de DQO removida em mg.L ⁻¹ e a remoção de DCF em % para o adsorvente carvão ativado | 102 |
| Tabela 31 - Resultados dos testes iniciais preliminares de tempo de contato da concentração de DQO removida em mg.L ⁻¹ e a remoção de DCF em % para o adsorvente grits..... | 102 |
| Tabela 32 - Resultados dos testes iniciais preliminares de tempo de contato da concentração de DQO removida em em mg.L ⁻¹ e a remoção de DCF % para o adsorvente dregs | 102 |
| Tabela 33 - Valores calculados para os parâmetros dos ajustes aos modelos linearizados das Isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do DCF pelos adsorventes carvão ativado, dregs e grits a 20°C | 104 |
| Tabela 34 - Valores calculados para os parâmetros dos ajustes aos modelos linearizados das Isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do DCF pelos adsorventes carvão ativado, dregs e grits a 25°C | 105 |
| Tabela 35 - Valores calculados para os parâmetros dos ajustes aos modelos linearizados das Isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do DCF pelos adsorventes carvão ativado, dregs e grits a 30°C | 106 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------|---|
| AOX | Organo-halogenados reunidos |
| CA | Carvão ativado |
| CFN | Cafeína |
| CTC | Capacidade de troca catiônica |
| DCF | Diclofenaco |
| DE | Desregulador endócrino |
| DQO | Demanda química de oxigênio |
| DRX | Difração de Raios-X |
| EDS | Espectroscopia de Energia Dispersiva |
| FTIR | Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier |
| IBU | Ibuprofeno |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| PCZ | Ponto de carga zero |
| PE | Poluente emergente |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| PRB | Barreira reativa permeável |
| RL | Parâmetro de equilíbrio |
| Rpm | Rotação por minuto |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 | OBJETIVOS | 3 |
| 2.1 | Objetivo Geral..... | 3 |
| 2.2 | Objetivo Específico. | 3 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1 | Poluentes Emergentes | 4 |
| <i>3.1.1</i> | <i>Diclofenaco.....</i> | <i>5</i> |
| 3.2 | Legislação referente aos poluentes emergentes..... | 9 |
| 3.3 | Adsorção..... | 10 |
| <i>3.3.1</i> | <i>Isotermas de adsorção.....</i> | <i>12</i> |
| <i>3.3.2</i> | <i>Cinética de adsorção.</i> | <i>14</i> |
| <i>3.3.3</i> | <i>Termodinâmica de adsorção.</i> | <i>17</i> |
| 3.4 | Adsorventes alternativos..... | 18 |
| 4 | METODOLOGIA..... | 24 |
| 4.1 | Preparo e Caracterização dos Materiais Adsorventes..... | 24 |
| <i>4.1.1</i> | <i>Caracterização da Morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....</i> | <i>25</i> |
| <i>4.1.2</i> | <i>Caracterização Estrutural por Difração de Raio X (DRX).....</i> | <i>25</i> |
| <i>4.1.3</i> | <i>Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</i> | <i>26</i> |
| <i>4.1.4</i> | <i>Determinação do Ponto de Carga Zero.</i> | <i>26</i> |
| 4.2 | Estudo em batelada..... | 26 |
| <i>4.2.1</i> | <i>Preparo das Soluções estoques do adsorvato DCF.....</i> | <i>26</i> |
| <i>4.2.2</i> | <i>Avaliação do método de quantificação do diclofenaco via análise de DQO.....</i> | <i>27</i> |
| <i>4.2.3</i> | <i>Planejamento Fatorial Experimental 2^k.....</i> | <i>28</i> |
| <i>4.2.4</i> | <i>Ensaios de tempo de contato e cinéticas de adsorção</i> | <i>29</i> |
| <i>4.2.5</i> | <i>Ensaios Isotérmicos e Termodinâmicos da adsorção de DCF.....</i> | <i>30</i> |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 32 |
| 5.1 | Caracterização dos materiais adsorventes | 32 |
| <i>5.1.1</i> | <i>Microscopia de varredura eletrônica (MEV).....</i> | <i>32</i> |
| <i>5.1.2</i> | <i>Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X.</i> | <i>42</i> |

| | |
|---|-----------|
| 5.1.3 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)..... | 44 |
| 5.1.4 Ponto de Carga Zero..... | 46 |
| 5.2 Ensaios Preliminares..... | 48 |
| 5.2.1 Avaliação do Método de Quantificação do DCF em termos de DQO..... | 48 |
| 5.2.2 Planejamento Experimental Fatorial 2³..... | 50 |
| 5.2.3 Tempo de Contato..... | 57 |
| 5.3 Estudo dos modelos cinéticos de adsorção..... | 60 |
| 5.4 Estudos dos modelos isotérmicos e termodinâmicos de adsorção..... | 65 |
| 6 CONCLUSÕES..... | 74 |
| REFERÊNCIAS..... | 76 |
| APÊNDICE A - LISTA DOS EQUIPAMENTOS E SEUS RESPECTIVOS LABORATÓRIOS UTILIZADOS NA FASE EXPERIMENTAL..... | 94 |
| APÊNDICE B - SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE PENEIRADOS NA GRANULOMETRIA DE 0,15 MM..... | 95 |
| APÊNDICE C - EQUIPAMENTOS MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV), SHIMADZU XRD-6000 DO LABORATÓRIO MULTIUSSÁRIO DE QUÍMICA DO CAMPUS SANTA MÔNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA..... | 96 |
| APÊNDICE D - EQUIPAMENTO PERKINELMER FTIR DO LABORATÓRIO DE FOTOQUÍMICA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS (LAFOT-UFG) NO CAMPUS SANTA MÔNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA..... | 97 |
| APÊNDICE E - AMOSTRAS EM TUBOS CONTENDO 2,5 ML DA SOLUÇÃO AMOSTRAL, 1,5 ML DA SOLUÇÃO DIGESTORA E 3,5 ML DE ÁCIDO SULFÚRICO COM SULFATO DE PRATA E DIGESTORA COM AS AMOSTRAS NO LABORATÓRIO DE QUALIDADE AMBIENTAL (LAQUA) DO CAMPUS UMUARAMA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA..... | 98 |
| APÊNDICE F - TABELA E GRÁFICO DOS VALORES DE CONCENTRAÇÃO E ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO DE DCF SEM ADSORVENTE..... | 99 |
| APÊNDICE G - VALORES DE CONCENTRAÇÃO E ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO DE HIDROGENOFTALATO DE | |

| | |
|---|-----|
| POTÁSSIO PARA AVALIAÇÃO DO MÉTODO POR DQO..... | 100 |
| APÊNDICE H - COMBINAÇÃO GERADA DO PROGRAMA R DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL 2 ³ PARA OS ADSORVENTES..... | 101 |
| APÊNDICE I - RESULTADOS DOS TESTES INICIAIS PRELIMINARES DE TEMPO DE CONTATO DA CONCENTRAÇÃO DE DQO REMOVIDA EM MG.L-1 E REMOÇÃO DE DCF EM % PARA OS ADSORVENTES E SEUS RESPECTIVOS GRÁFICOS DE REMOÇÃO DE DCF EM %..... | 102 |
| APÊNDICE J - VALORES CALCULADOS PARA OS PARÂMETROS DOS AJUSTES AOS MODELOS LINEARIZADOS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E DE FREUNDLICH PARA A ADSORÇÃO DO DCF PELOS ADSORVENTES CARVÃO ATIVADO, DREGS E GRITS A 20, 25 E 30°C..... | 104 |

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural fundamental para a sobrevivência humana e, o aumento da poluição deste mineral em decorrência das atividades antrópicas vem causando preocupação. Os contaminantes provenientes das atividades da agropecuária, industrial e de esgotos domésticos vêm sendo cada vez mais estudados a fim de desenvolver métodos de tratamento e estudos sobre os danos à saúde. O lançamento desses compostos em crescentes concentrações nos corpos hídricos causa desequilíbrio nos ecossistemas, visto que são resíduos bioacumulativos e de difícil remoção na água tratada (Dembogurski, 2019).

Esses micropoluentes são também conhecidos como Poluentes Emergentes (PE). Os PE são substâncias químicas ou compostos que foram recentemente identificados como potenciais ameaças ao meio ambiente e à saúde humana, mas que ainda não são amplamente regulamentados ou monitorados. Esses contaminantes compreendem uma variedade de produtos, agrotóxicos, fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios, nanomateriais, produtos químicos industriais, entre outros. Eles são considerados "emergentes" porque sua presença e impacto no ambiente foram reconhecidos relativamente recentemente e suas concentrações na rota do uso de água vem aumentando cada vez mais com o tempo, por isso há uma crescente preocupação com seus possíveis efeitos a longo prazo na saúde humana e ambiental. A falta de regulamentação e métodos de tratamento específicos para esses compostos torna o gerenciamento deles um desafio crescente. (Chavelli *et al.* 2019).

De acordo com o Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos, as águas residuais são lançadas sem tratamento adequado nos corpos hídricos (United Nations World Water Assessment Programme, 2017). A descarga inadequada ou não tratada de efluentes contaminados em corpos d'água, associada à baixa eficiência das estações de tratamento de esgoto contribuem para a contaminação dos ecossistemas por poluentes emergentes (Branco *et al.*, 2021).

Uma classe de poluentes emergentes que muito preocupa os pesquisadores são os fármacos, um exemplo é o diclofenaco (DCF), comumente consumido pela população e, quando descartados indevidamente, podem ser encontrado no ambiente e nos corpos hídricos em concentrações que variam de microgramas por litro ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) a nanogramas por litro ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) (Pimentel *et al.*, 2020). Como os métodos convencionais de tratamento de água residuais e águas brutas não estão removendo os poluentes emergentes (PEs) totalmente, os estudos e a aplicação de novas formas de degradação e remoção desses fármacos são fundamentais para solucionar esse problema ambiental, sendo a adsorção um processo que vem se destacando na

remoção de PE (Ferreira, 2020). O uso de adsorventes alternativos é uma opção para tornar o custo menos elevado, além de reaproveitar materiais e resíduos eficientes para a adsorção de múltiplos micropoluentes que seriam descartados (Kgomo *et al.*, 2022).

Encontrar métodos para remover esses contaminantes emergentes dos ecossistemas aquáticos ainda é um desafio, visto que as propriedades de muitos desses poluentes ainda é desconhecida e os tratamentos de efluentes ainda deixam resquícios desses micropoluentes (Blankenstein *et al.*, 2018). Os subprodutos da indústria de papel e celulose são resíduos de alta disponibilidade no setor industrial e são potenciais adsorventes de diversos poluentes como os orgânicos emergentes, pois de acordo com Quina e Pinheiro (2020), estima-se que foram gerados 2,8 milhões de toneladas de dregs e 945 mil toneladas de grits em 2020. Além disso, eles são materiais ricos em carbonato de cálcio, além de possuir uma variedade de outros elementos químicos, potencializando processos adsorptivos (Oliveira *et al.*, 2024).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a adsorção do diclofenaco comercial utilizando subprodutos da indústria de papel e celulose como adsorventes.

2.2 Objetivo Específico

- Determinar os parâmetros cinéticos da adsorção dos materiais;
- Determinar parâmetros termodinâmicos da adsorção;
- Avaliar o equilíbrio da adsorção através dos modelos de isotermas de adsorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poluentes Emergentes

O aumento das atividades antrópicas relacionadas ao uso de água, impulsionado pelo crescimento populacional, urbanização, atividades agropecuárias e industriais, resultou na geração de águas residuais mais complexas e, consequentemente, poluição dos corpos aquáticos (Chong *et al.*, 2023). Com aumento desta poluição houve a necessidade de estabelecer uma classificação em que as substâncias reguladas por normativas e amplamente estudadas são chamadas de poluentes convencionais e os compostos pouco conhecidos sobre seus efeitos e não regulados são denominados poluentes emergentes (PEs) (Garcia *et al.*, 2018). Esta distinção permitiu olhar para novas substâncias inseridas no ciclo de uso da água como possíveis poluentes e, assim, aplicar estratégias de gerenciamento de risco para minimizar os impactos negativos nos consumidores.

Os PEs são substâncias químicas, não reguladas pelas legislações e que são detectados em concentrações baixas ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ a $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) através de técnicas analíticas, além de terem seus efeitos na saúde humana e nos ecossistemas desconhecidas ou com poucas informações conhecidas. Esses micropoluentes podem ser classificados de acordo com a sua origem, seu uso, seus potenciais efeitos e a sua destinação no ambiente. Como exemplo, podem ser citados os fármacos, desinfetantes, cosméticos, aditivos alimentícios, toxinas biológicas, desreguladores endócrinos, fertilizantes e outros nano materiais (Garcia *et al.*, 2018).

Estes poluentes estão cada vez mais presentes no nosso cotidiano, pois, o crescimento populacional e a rápida urbanização, juntamente com a melhor qualidade de vida aumentaram o uso excessivo de substâncias como os fármacos, produtos cosméticos, cafeína, fertilizantes, entre outros, sendo contaminantes de corpos hídricos (Montenegro- Ayo *et al.*, 2023). Os processos de tratamentos de água e de efluentes convencionais não são eficientes e específicos para a remoção destes micropoluentes, sendo identificados até na água potável. A falta de monitoramento, entendimento e de regulamentos específicos para estes compostos não os tornam prioridades para serem depurados e removidos dos efluentes e controlados nos ecossistemas aquáticos, tornando-se um desafio significativo nos quesitos ambientais e de saúde pública (Araujo, 2021).

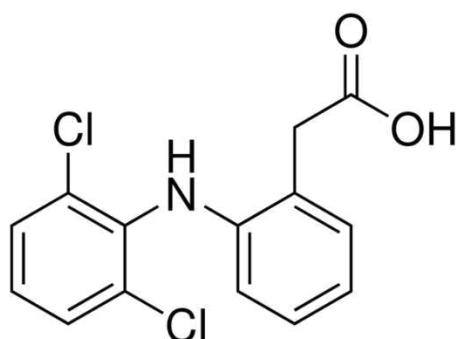
Entre as classificações estabelecidas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), estão os compostos orgânicos conhecidos como desreguladores endócrinos (DEs), que são substâncias capazes de alterar funções do sistema endócrino e, quando

consumidas com frequência, causa efeitos adversos na saúde humana. Os resíduos de DEs encontrados na água são persistentes no ambiente e de difícil remoção ou tratamento, além de terem efeitos potencialmente tóxicos para os organismos contaminados (Souza *et al.*, 2022). Fármacos comumente consumidos pela população mundial são exemplos de contaminantes orgânicos emergentes como o diclofenaco.

3.1.1 Diclofenaco

O diclofenaco (DCF), é um anti-inflamatório não esteroide amplamente utilizado no tratamento de dores e inflamações e que não precisa de receita para ser consumido, e portanto, usado em grandes quantidades e excretado pelos seres humanos. Estima-se que o consumo anual do medicamento seja de 940 toneladas (Zhang *et al.*, 2008; Medykowska *et al.*, 2023). A fórmula molecular do fármaco é C₁₄H₁₁Cl₂NO₂ e sua estrutura molecular está representada na Figura 1.

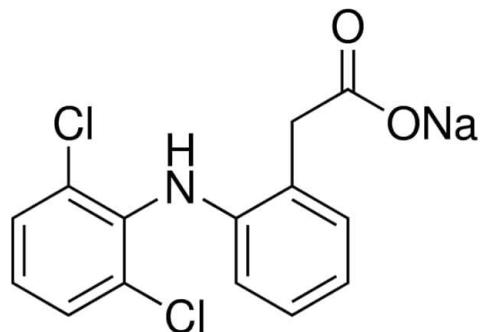
Figura 1 - Estrutura molecular do diclofenaco.



Fonte: Pharmacopeia & Metrological Institute Standards, 2023.

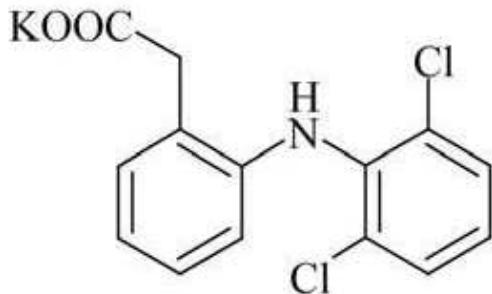
Comercialmente o diclofenaco pode ser encontrado de duas formas, sendo sódico ou potássico, indicados pelas Figuras 2 e 3, respectivamente.

Figura 2 - Estrutura molecular do diclofenaco sódico.



Fonte: Pharmacopeia & Metrological Institute Standards, 2023.

Figura 3 - Estrutura molecular do diclofenaco potássico.



Fonte: Farmacopeia Brasileira, 2019.

Nota-se pelas Figura 1, 2 e 3 que a molécula de DCF possui uma região polar, relacionada à função dos radicais em sua composição, variando por hidrogênio, sódio, potássio ou cloro, caracterizando como uma molécula polar, além de ter caráter ácido, visto que é um derivado do ácido fenilacético, sendo de baixa solubilidade e estável (Ragassi *et al.*, 2019). A Tabela 1 mostra as principais características do DCF sódico presente no diclofenaco resinato comercial.

Tabela 1 - Propriedades Físicas e Químicas do Diclofenaco Sódico

| | |
|-----------------------------|--|
| Nome IUPAC | Ácido 2-[2-(2,6-diclorofenil) amino]benzoacético |
| Número de CAS | 15307-79-6 |
| Fórmula Molecular | C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NO ₂ N _a |
| Massa molar | 318,13 g.mol ⁻¹ |
| Densidade | 0,783 g.cm ³⁻¹ |
| Ponto de Fusão | 288 a 280 °C |
| Solubilidade em água | 2,37 mg.L ⁻¹ (25 °C) |
| pKa | 4,15 |
| Log Kow | 4,51 |

Fonte: Dados apresentados por Pharmacopeia & Metrological Institute Standards, 2023; Maestro *et al.*, 2022.

Este valor de pKa significa que em solução de pH de 4,15 o composto de DCF terá metade de suas moléculas dissociadas em água, porém, em valores de pH maiores, haverá a predominância do composto em sua forma dissociada, visto que se trata de um desregulador endócrino de caráter aniónico, ou seja, em pH 4,15 a reação química do DCF com a água encontra-se em equilíbrio, no qual a molécula do diclofenaco (C₁₄H₁₁C₁₂NO₂) é dissociada pela molécula de água (H₂O), formando diclofenaco dissociado em sua forma aniónica (C₁₄H₁₀C₁₂NO₂⁻), através da desprotonação do grupo carboxílico encontrada na estrutura molecular do contaminante orgânico emergente em questão (Pacheco, 2019).

A molécula de DCF é complexa por possuir anéis aromáticos em sua estrutura, caracterizando a polaridade. É um composto aniónico quando dissociado em água, como apresentado na Figura 6, sendo moderadamente solúvel em água, além de ter uma certa solubilidade por solventes lipofílicos, justificado pelo coeficiente de partição octanol- água (Log Kow), sendo um poluente de baixa degradabilidade nos ambientes (Lima *et al.*, 2014).

O DCF testado nesse estudo foi o comercial líquido resinato de concentração 15 mg.mL⁻¹ de volume 20 mL, ou seja, a cada 1 mL de diclofenaco resinato equivale a 15 mg de diclofenaco sódico, em que em sua composição também pode conter metilparabeno, propilparabeno, sacarina sódica, ciclamato de sódio, dióxido de silício, aroma de tutti-frutti e petrolato líquido (CIMED, 2023). O diclofenaco resinato é um sistema de liberação modificada no qual o fármaco forma um complexo com a resina polimérica aniónica, como

poliestireno sulfonado, no qual é insolúvel em pH ácido, porém em meio neutro ou básico o diclofenaco é liberado no meio através de sua dissociação, em que essa formulação é empregada para melhorar a estabilidade do fármaco, mascarar o sabor amargo e para controlar sua biodisponibilidade (El-Gibaly; Samy, 1998).

O DCF é um resíduo que não é totalmente removido nas estações de tratamento de esgoto ou de água. O medicamento já foi encontrado em concentrações de $836 \mu\text{g.L}^{-1}$ em efluentes industriais, alcançando alto grau de toxicidade para o meio ambiente (Shamsudim *et al.*, 2022). Em uma pesquisa conduzida por Gómez *et al.* (2007), o anti-inflamatório foi encontrado na faixa de concentração entre 60 ng.L^{-1} e 1900 ng.L^{-1} em águas residuais. No Brasil, o fármaco já foi detectado em alguns estudos, como o de Kramer *et al.* (2015), com concentração de 285 ng.L^{-1} em amostras do Rio Iguaçu em Curitiba, Paraná e na concentração de $0,12 \mu\text{g.L}^{-1}$ em águas superficiais em Três Lagoas, Mato Grosso do Sul, no estudo de Pinheiro *et al.* (2017).

Como o diclofenaco não é removido nas estações de tratamento, o consumo de água contendo concentrações deste medicamento pode causar danos à saúde humana por ser bioativo e bioacumulativo, podendo causar problemas gastrointestinais, insuficiência renal, sangramentos, anorexia, danos no sistema cardiovascular, entre outros. O efeito tóxico do DCF se dá por conta da inibição da ciclo-oxigenase, que é um metabolismo importante para o funcionamento da regulação do fluxo sanguíneo e integridade da mucosa gástrica (Pereira *et al.*, 2022).

Os fármacos como os anti-inflamatórios não esteróides, como o diclofenaco, quando descartados sem tratamento nos corpos aquáticos, tornam-se contaminantes por serem persistentes e de difícil remoção, sendo potenciais bioacumuladores e biomagnificadores, podendo causar diversos impactos ambientais negativos, como a disruptão nas cadeias alimentares, como alterações nos rins, degeneração de células epiteliais tubulares, nefrite intersticial e deterioração da parede capilar das lamelas secundárias em espécies de peixes com alto grau de exposição ao fármaco em águas contaminadas (Schwaiger *et al.*, 2004).

Além de contaminar animais vertebrados como os peixes, o diclofenaco também pode ser bioacumulado em invertebrados, afetando principalmente a reprodução dessas espécies (Liu *et al.*, 2017). Quanto aos efeitos toxológicos no ser humano quando bioacumulados ou ingeridos por elevadas doses a longo prazo, podem causar lesão hepática, no qual os sintomas aparecem de forma tardia. Além disso, o organismo pode converter as moléculas de diclofenaco em formas reativas como o acil glucuronídeo, que pode realizar ligações covalentes com proteínas hepáticas, em que essas interações com as proteínas podem gerar danos diretos às

funções celulares e às ativações de respostas imunológicas (Tang, 2003).

3.2 Legislação referente aos poluentes emergentes

Referente à legislação internacional, o DCF está incluso na lista de substâncias prioritárias aprovadas com limite máximo de concentração de 10 ng.L⁻¹ em corpos aquáticos pela Decisão de Execução da União Europeia (UE) 2015/495, que atualiza a diretiva 2008/105/CE de 2008. Além disso, a Comissão Europeia adotou uma estratégia de monitoramento de micro poluentes como os fármacos, tendo como foco os parâmetros ecotoxicidade, presença de antimicrobianos nos corpos hídricos e os possíveis efeitos a saúde com a exposição crônica. As diretrizes objetivam reduzir a contaminação da água e o uso imprudente desses medicamentos (Comissão Europeia, 2019).

Não há muitos regulamentos que estabeleça limite da concentração de lançamento dos PEs discutidos anteriormente nos países, entretanto, alguns países como a Suíça e os Estados Unidos da América fazem o monitoramento de poluentes emergentes, como fármacos (Federal Office of the Environment, 2024; U.S Environmental Protection Agency, 2024). Quanto ao cenário nacional, a legislação brasileira prevê medidas de tratamento e monitoramento insuficientes para o controle desses produtos químicos, evidenciado a necessidade de estudos e políticas públicas sobre os impactos ambientais e na saúde usados pelos poluentes emergentes (Branco *et al*, 2021).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão responsável por estabelecer as diretrizes e resoluções regulamentadoras. Destacam-se a Resolução CONAMA de nº357 de 2005 estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes e de enquadramento de águas superficiais, já a Resolução CONAMA de nº430 de 2011 também estabelece parâmetros de lançamento de efluentes, complementando a Resolução de nº357. Entretanto, ainda não há um padrão de lançamento estabelecido para o poluente diclofenaco, evidenciando a necessidade de se realizar estudos de detecção dessas substâncias nos corpos hídricos e desenvolver métodos eficientes de tratamento dos mesmos (Silva, 2017).

Há também a Portaria GM/MS nº888 de 2021 do Ministério da Saúde, que estabelece procedimentos e padrões de controle e monitoramento da qualidade da água e sua potabilidade, entretanto, ainda não há especificação adequada de descartes de medicamentos de origem domiciliar, como os desreguladores endócrinos. No entanto, o Decreto nº 10.388,

de 05 de junho de 2020, que regulamenta a Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010, responsável por instituir a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), estabelece o sistema de logística reversa para medicamentos domiciliares vencidos ou em desuso, tanto industrializados quanto manipulados, bem como suas embalagens, com a participação de fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes e consumidores, determinando uma medida de controle e disposição adequada de fármacos que são potencialmente poluentes emergentes nos ambientes aquáticos.

3.3 Adsorção

Desreguladores endócrinos, como o DCF não são removidos satisfatoriamente pelos processos convencionais de tratamento de água e efluentes, como a filtração, sedimentação e tratamento biológico. Muitos métodos estão sendo estudados para a remoção destes compostos, como a oxidação ((Papac *et al.*, 2023), a fotodegradação (Gadore *et al.*, 2023), a sorção por solo (Markiewicz *et al.*, 2021), degradação eletroquímica (Zhu *et al.*, 2022), bioassorção (Syeda *et al.*, 2022; Ramesh *et al.*, 2023) e adsorção (Costa *et al.*, 2020). Desses tratamentos, a adsorção vem chamando atenção por ser de baixo custo e eficiente na remoção de fármacos em águas e efluentes (Rodriguez *et al.*, 2021).

A adsorção é uma operação de transferência de massa de um fluido no estado gasoso ou líquido para uma superfície sólida. Quanto maior a superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção, justificando o maior uso de sólidos com partículas porosas como adsorventes. Desse modo, a espécie que se acumula na superfície sólida é o adsorvato e o material que adsorve os compostos é o adsorvente (Ruthven, 1984). Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada como física ou química. A adsorção química, ou quimissorção, envolve a ligação covalente pelo compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente por meio de fortes interações químicas, como ligações iônicas. Por outro lado, a adsorção física, ou fisissorção, envolve interação fraca entre a superfície e a partícula adsorvida atribuída às forças de Van der Waals (Nascimento *et al.*, 2014).

Os fatores que influenciam o processo de adsorção são a área superficial do adsorvente, a estrutura e composição química da superfície sólida, a temperatura do sistema, o pH do meio aquoso, tamanho dos poros, densidade, entre outros. O adsorvato pode influenciar no tamanho da molécula, a polaridade, da solubilidade, da acidez ou basicidade, enquanto as condições operacionais dependem da temperatura, pH, tempo, concentração e natureza dos

solventes (Cooney., 1999; Nascimento et al., 2014).

Outro fator importante é o ponto de carga zero (PCZ), que é o valor de pH em que a superfície do material se encontra neutro, pois para ocorrer a adsorção as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, uma vez que o pH superficial abaixo do PCZ possui carga positiva e vice-versa (Ayrancı et al., 2005). O desregulador endócrino, diclofenaco, é um composto de caráter aniônico quando dissociado em água, por isso, esses compostos devem ser removidos por adsorventes catiônicos, isto é, superfície carregada positivamente, para que o processo de adsorção seja favorecido (Gomez et al., 2023; Chandra et al., 2022).

A adsorção é um método vantajoso por gerar pouco resíduo em comparação aos métodos convencionais e a outros métodos alternativos, pois reutilizam-se materiais e resíduos como adsorventes, tornando-o mais sustentável, de baixo custo, rápido e vem mostrando ser uma alternativa muito eficiente para a remoção de contaminantes no tratamento de água (Roud et al., 2023, Haciosmanoglu et al., 2022).

Diversos materiais alternativos podem ser utilizados como adsorventes para a remoção de poluentes emergentes como os medicamentos. Em um estudo realizado por Haciosmanoglu et al. (2022), utilizou-se minerais de argila *in natura* modificados para a adsorção de antibióticos, devido as suas propriedades únicas, como a disponibilidade, alta área de superfície específica, baixo custo, capacidade de troca catiônica (CTC) e boa eficiência de remoção. Já o estudo de Diniz et al. (2023), utilizou-se carbono ativado granular de casca de coco para remover diversos poluentes emergentes como a cafeína, sacarina, sucralose e a hidroclorotiazida. Em um experimento realizado por Duarte et al. (2022), concluíram que resíduos de aços são promissores e economicamente viáveis para a remoção da cafeína em água, demonstrando uma forma de reutilizar resíduos alternativos para o tratamento de efluentes.

Em um estudo realizado por Al-Yousef et al. (2021), a adsorção de ibuprofeno (IBU) foi estudada utilizando-se biomassa de casca de cacau bruta, demonstrando potencial para substituir os adsorventes convencionais, além de demonstrar eficiência na remoção do anti-inflamatório, visto que o valor máximo de capacidade de adsorção do IBU foi de $23,81 \text{ mg.g}^{-1}$ para a biomassa bruta. Já em um estudo realizado por Ferrah et al. (2021), foi testado uma nova alternativa de um ácido verde polimérico de quitosana/alginato-polietileniminetileno fosfônico para adsorção de resíduos farmacêuticos e a capacidade máxima de adsorção foi de 222 mg.g^{-1} e 122 mg.g^{-1} sob condições ideais para o diclofenaco e o ibuprofeno, respectivamente, e a modelagem cinética seguiu a expressão da taxa de pseudo-segundo

ordem para ambos os medicamentos farmacêuticos.

Em um experimento realizado por Araújo *et al.* (2021), analisou-se a capacidade de adsorção de DCF por um adsorvente de baixo custo derivado da matumba, que possui o nome científico *Guazuma ulmifolia*, em que obtiveram como resultados a capacidade máxima de adsorção de aproximadamente 27,80 mg.g⁻¹, o equilíbrio de adsorção foi atingido após 1440 min, concluindo que o adsorvente utilizado é eficiente para a remoção do antibiótico, é barato, ecológico e de alta disponibilidade na América Latina. Já no estudo realizado por Viotti *et al.* (2019), utilizaram-se dois materiais para adsorver DCF da água, as vagens de *Moringa oleifera* e o carbono ativado por coco Babassu e obtiveram a capacidade máxima de adsorção de 60,805 mg.g⁻¹ e 71,150 mg.g⁻¹, respectivamente, além de concluir que o processo ocorreu em multicamadas nas superfícies dos adsorventes e a termodinâmica do bioadsorvente era exotérmico e quimiossortivo, enquanto para o carbono ativado era um processo endotérmico com interações fracas.

3.3.1 Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção tem a função de avaliar quantitativamente a relação entre a quantidade do adsorvato que é adsorvido e a concentração do mesmo em solução de equilíbrio, em que o equilíbrio é calculado por um balanço de massa do sistema de sorção e o gráfico é obtido pela relação capacidade de adsorção em equilíbrio (q_e) *versus* concentração de equilíbrio (C_e) e os casos em que o processo é favorável o gráfico terá um formato de hipérbole (Volesky, 2004; Nascimento *et al.*, 2014).

A capacidade de adsorção em equilíbrio é calculada pela equação:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad Eq. 1$$

Em que q_e é capacidade máxima no equilíbrio em mg.g⁻¹, C_0 é a concentração inicial em mg.L⁻¹, C_e é a concentração no equilíbrio em mg.L⁻¹, V é o volume da solução em L e m é a massa do adsorvente em g.

Os modelos de Langmuir e Freundlich são as isotermas mais amplamente aplicadas em estudos de adsorção. O modelo de Langmuir pressupõe que a adsorção ocorre em uma monocamada, com um número finito de sítios disponíveis, onde cada sítio pode adsorver apenas uma molécula, sem que haja qualquer interação entre as moléculas adsorvidas, indicando a presença de ligações covalentes (Langmuir, 1916). A isoterma de Langmuir é

descrita pela seguinte equação:

$$q = \frac{q_{max} * Kl * Ce}{1 + Kl + Ce} \quad Eq. 2$$

Em que q é a quantidade de adsorvato retido no sólido de equilíbrio em mg.g^{-1} , o q_{max} é o parâmetro de Langmuir relativo à capacidade de adsorção em mg.g^{-1} , K_L é a constante de Langmuir relativa à energia de adsorção em L.mg^{-1} e C_e é a concentração em equilíbrio da solução em mg.L^{-1} . De acordo com Itodo *et al.* (2010), a equação 1 pode ser rearranjada para a linearização, sendo uma das equações mais frequentes:

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{q_{max}} * Ce + \frac{1}{Kl * q_{max}} \quad Eq. 3$$

Em que q_e é a capacidade de adsorção de equilíbrio em mg.g^{-1} . Através do coeficiente angular da reta, pode-se calcular o valor de q_{max} que é a capacidade de adsorção máxima em mg.g^{-1} e, através do coeficiente linear, pode-se calcular o valor da constante de adsorção K_L (Itodo *et al.*, 2010).

O modelo de Freundlich é aplicado para os sistemas não ideais, isto é, adsorção multcamada e em superfícies heterogêneas (Freundlich, 1907). A equação matemática da isoterma de Freundlich é:

$$q = K_f * C_e^{\frac{1}{n}} \quad Eq. 4$$

Em que q é a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio em mg.g^{-1} . C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio em mg.L^{-1} e K_F e n são constantes. A equação linearizada da equação 5 é:

$$\log(qe) = \log(K_F) + \frac{1}{n} * \log(Ce) \quad Eq. 5$$

A representação gráfica de $\log(q_e)$ contra $\log(C_e)$ é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/n$ e na interseção com o eixo $\log(q_e)$ é igual a $\log(K_F)$. Portanto através do coeficiente angular da reta podemos calcular n e através do coeficiente linear pode-se calcular o valor de K_F . A constante n define se o modelo de Freundlich é favorável ou não, ou seja, se o valor de n estiver entre 1 e 10 significa que o modelo se ajustou e os pressupostos de que a adsorção ocorre em multcamada e em superfície heterogênea são confirmados e quanto maior

o valor da constante, mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente (Pino, 2005).

Estes são os modelos mais aplicados para as isotermas de adsorção. Como exemplo, o estudo de Kazemi *et al.* (2023) que utilizou nanocompósitos de quitosana CuMn₂O₄ para adsorver o corante azul de metileno concluiu que o modelo de Langmuir se ajustou ao sistema com uma capacidade máxima de adsorção de 54,05 mg.g⁻¹. Outro estudo realizado por Sadeghi *et al.* (2023), também foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich para a análise da adsorção do antibiótico penicilina G por nanopartículas de SBA-15, em que determinou-se que a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou, obtendo um resultado de R² de 0,994 e capacidade de adsorção máxima de 400 mg.g⁻¹. Em uma pesquisa realizado por Kermanshahi *et al.* (2023), foi analisado a adsorção de cádmio e chumbo por linhagens de *Lactobacillus fermentum* 6b e concluiu-se que o processo correspondeu à isoterma de Freundlich com R² de 0,958 e R² de 0,988 para o cádmio e o chumbo, respectivamente.

3.3.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é considerada a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, no qual a massa dos elementos removidos contida na fase líquida é transferida para as regiões interiores da superfície do adsorvente. O processo de cinética de adsorção pode ocorrer por transferência de massa externa, difusão no poro ou difusão na superfície (Nascimento *et al.*, 2014).

A transferência de massa externa é caracterizada pelo movimento de massa do fluido em direção à superfície do sólido adsorvente, atravessando a camada limite que circunda o adsorvente, ou seja, a camada externa. Já a etapa de difusão no poro é quando o soluto é difundido no líquido contido nos poros das partículas de adsorvato ao longo das superfícies porosas, enquanto a difusão na superfície é o processo de adsorção propriamente dito, isto é, ocorre a transferência de massa da fase líquida para o interior dos poros da superfície sólida (Qiu *et al.*, 2015; Silva, 2020).

Fatores como a concentração de adsorvato e a agitação afetam diretamente no processo de adsorção, enquanto o aumento da concentração do soluto pode acelerar a difusão da solução para a superfície do adsorvente, em que o equilíbrio é a capacidade máxima de adsorção. Já a velocidade do processo de remoção é influenciada pelo pH, temperatura, forças iônicas, concentrações do adsorvato, diâmetro das partículas, distribuição e tamanho dos poros e a agitação. O modelo de difusão nos poros é definido através do balanço de massa no adsorvente e na solução líquida, admitindo os pressupostos

que a transferência é determinada pelo modelo de cada limite, caracterizado pelo coeficiente de transferência de massa (k_f); o adsorvente é poroso e suas partículas devem ser esféricas e de tamanho uniforme (Nascimento *et al.*, 2014).

O estudo da cinética de adsorção permite a caracterização do mecanismo reacional de adsorção, isto é, examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, as reações químicas, o controle da difusão e da transferência de massa da fase líquida para a fase sólida (Largitte; Pasquier, 2016). O tempo de contato é um fator essencial na cinética de adsorção, pois é o parâmetro que revela o comportamento cinético do processo para uma determinada concentração inicial do adsorvato e um determinado adsorvente (Nascimento *et al.*, 2014).

Os dados experimentais dos ensaios de cinética de adsorção precisam ser modelados por modelos matemáticos, visto que ajustam os pontos experimentais e descreve o processo cinético adsortivo (Mendes; Alves, 2024). Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são comumente usados para a análise da cinética de adsorção, mas também existem outros modelos cinéticos como os Weber e Morris, difusão de Boyd e Elovich (Lopes *et al.*, 2022).

O modelo de pseudo-primeira ordem define a adsorção como um fenômeno físico-químico controlado pela quantidade de sítios ativos disponíveis no adsorvente (Oliveira *et al.*, 2024). O modelo é descrito pela equação de Lagergren (Lagergren, 1898), representada na equação 6:

$$\frac{dqt}{dt} = k_1 * (qe - qt) \quad Eq. 6$$

Em que k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio em mg.g^{-1} e q_t é a quantidade adsorvida no tempo t em mg.g^{-1} . Aplicando-se as condições de contorno: $q_t=0$, $t = 0$, $q_t = q_e$ e $t = t$, obtemos as equações 7 e 8:

$$qt = qe * (1 - e^{k_1*t}) \quad Eq. 7$$

Ou

$$\ln(qe - qt) = \ln qe - k_1 * t \quad Eq. 8$$

Em que k_1 pode ser calculado através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t.

Já o modelo de pseudo-segunda ordem define a adsorção como um fenômeno relacionado com o compartilhamento ou com o compartilhamento de elétrons através dos átomos presentes nos sítios ativos do adsorvente (Oliveira *et al.*, 2024). O modelo é descrito pela equação 9:

$$\frac{dqt}{dt} = k_2 * (q_e - qt)^2 \quad Eq. 9$$

Em que k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem em ($\text{g}^* \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Integrando e linearizando a Equação 9, obtemos a equação 10:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} * \frac{t}{qe} \quad Eq. 10$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/qt) versus t. Quando o modelo de pseudo-segunda ordem é aplicável, a plotagem de (t/qt) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (Nascimento *et al.*, 2014).

O modelo cinético de Weber e Morris pressupõe que a difusão intrapartícula determina a velocidade de adsorção no sistema, em que a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo (Weber; Morris, 1963). O modelo é descrito pela Equação 11:

$$qt = k_d * t^{0,5} + C \quad Eq. 11$$

Em que q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1}) em um tempo t (min), k_d é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$) e C é constante relacionada com a resistência à difusão (mg.g^{-1}). Os valores de C dão uma ideia de espessura da camada limite, ou seja, quanto maior o valor de C, maior será o efeito dessa camada.

Já o modelo cinético de Elovich em como pressupostos que a taxa de adsorção diminui com o tempo devido à ocupação dos sítios ativos e que o processo adsorptivo ocorre sobre uma superfície energeticamente heterogênea por ligações químicas (Mc Clintock, 1970). A equação de Elovich não linear é descrita pela Equação 12:

$$\frac{dqt}{dt} = \alpha * e^{-\beta * qt} \quad Eq. 12$$

Enquanto a equação linearizada de Elovich é descrita como:

$$qt = \frac{1}{\beta} * \ln(1 + \alpha * \beta * t) \quad Eq. 13$$

Em que α é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$), β é a constante de dessorção (mg.g^{-1}), q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido em um determinado tempo t (mg.g^{-1}). Aplicando as mesmas condições de contorno da equação de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem a equação toma a seguinte forma linear (Equação 14):

$$q = \frac{1}{\beta} * \ln(\alpha * \beta) + \frac{1}{\beta} * \ln(t) \quad Eq. 14$$

Em que o gráfico q versus $\ln(t)$ gera uma reta em que se obtêm os parâmetros α e β a partir do coeficiente linear e angular da reta.

3.3.3 Termodinâmica de Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico em que forças atrativas atuam de forma que uma dada superfície é recoberta por espécies afins em estado aquoso, ocorrendo liberação de energia durante as reações. O estudo da termodinâmica permite prever a natureza do adsorvente e do adsorvato em equilíbrio, se o processo de adsorção é espontâneo ou não, além de prever as melhores condições para a viabilidade do processo em determinadas condições como a faixa de temperatura ideal para que o sistema seja favorável (Doke; Khan, 2013).

A temperatura é um fator que influencia na adsorção, no qual quando a energia deixa o sistema considera-se que é um processo espontâneo, portanto, exergônico, isto é, a energia livre de Gibbs é negativa ($\Delta G < 0$). Já quando a transferência de energia não é espontânea, o processo é considerado endergônico e a energia livre de Gibbs é positiva ($\Delta G > 0$) (Nascimento *et al.*, 2014).

A termodinâmica de adsorção é um parâmetro que estuda como a temperatura influencia no comportamento da adsorção, no qual são determinados pelos fatores de energia livre de Gibbs (ΔG), variação da entalpia (ΔH), variação da entropia (ΔS) e temperatura (T), em que (Silva; Simoni, 2018):

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \quad Eq. 15$$

Nos casos em que as forças de atração da adsorção são fracas, como as ligações de Van der Waals, classifica-se que o processo adsortivo é físico ou por fisissorção, havendo liberação de pouca energia, diferente das ligações químicas, que envolvem maior liberação de energia, classificando o processo como adsorção química ou quimissorção, em que a medida de entalpia é a mais usada para determinar a variação de energia. Valores inferiores a 25 kJ.mol⁻¹ de entalpia é um indicativo que as ligações são fracas e a adsorção é física, já quando o valor é maior do que 40 kJ.mol⁻¹, indica que ocorre a quimissorção devido as ligações químicas, sendo um processo espontâneo (Nascimento *et al.*, 2014; Tran *et al.*, 2021).

Os parâmetros termodinâmicos são determinados através do ajuste dos coeficientes angular e linear, no qual são obtidos pela linearização da equação de Van't Hoff, onde têm-se o gráfico $\ln(K_e)$ versus $1/T$, representado nas equações 16, 17 e 18 (Nassar, 2012):

$$\Delta G^\circ = -R * T * \ln(K_e) \quad Eq. 16$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{R} * \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad Eq. 17$$

$$K_c = K_f * \rho * \left(\frac{10^6}{\rho}\right)^n \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad Eq. 18$$

Em que T é a temperatura em Kelvin (K), R é a constante universal dos gases ($8,314*10^{-3}$ KJ*mol⁻¹*K⁻¹), k_c é a constante de equilíbrio termodinâmico (adimensional), k_f é o parâmetro constante do ajuste isotérmico de Freundlich e ρ é a densidade da água pura (1 g.mL⁻¹).

3.4 Adsorventes alternativos

Os adsorventes convencionais utilizados na remoção de contaminantes nas indústrias tem a sua aplicação limitada devido ao seu elevado custo (Crini *et al.*, 2019). O uso de carvões comerciais fabricados a partir de matérias-primas dispendiosas não se justifica na maioria das aplicações ambientais e de controle e monitoramento de poluentes (Asl *et al.*, 2018). Como uma forma de tornar o método de tratamento mais econômico, foram propostos e investigados materiais alternativos para a remoção de contaminantes, em que grande parte deles são bioassorventes (Sahay *et al.*, 2023).

Adsorventes comerciais, como o carvão ativado, são aplicados em diversos sistemas de adsorção para a remoção de contaminantes orgânicos emergentes no tratamento de água e

efluente, como nas pesquisas de Pavukova *et al.* (2022), que estudou a aplicação de carvão ativado de dois tipos para a remoção dos fármacos sulfametoxazol, cetirizina e diclofenaco (DCF) em água. Uma outra aplicação deste adsorvente para a remoção de poluente emergente em corpos hídricos foi estudada no trabalho de Coelho & Brega (2023), no qual utilizou-se carvão ativado granular para a adsorção do herbicida 2,4-diclorofenoxyacético (2,4-D).

Um caminho para tornar o método de tratamento por adsorção ainda mais sustentável é através do reaproveitamento e resíduos como adsorventes. Os adsorventes convencionais como o CA possuem muitos parâmetros que podem afetar a sua eficiência, como as características físicas e químicas do adsorvente e do adsorvato, podendo tornar o processo mais complexo, além de geralmente possuírem um custo mais elevado, por isso, muitas pesquisas vêm sendo direcionadas para o uso de materiais alternativos por serem mais viáveis economicamente e apresentarem alta eficiência para a remoção de poluentes emergentes (Vasques, 2008). Diversos adsorventes alternativos já foram aplicados na adsorção de DCF, como indicados na Tabela 2.

Tabela 2 - Desempenho de vários adsorventes na adsorção de diclofenaco.

| Referências | Adsorvente | Tempo de contato | Temperatura (°C) | pH | Substrato | |
|--|--|------------------|------------------|------|--|------------|
| | | | | | q _{max} (mg.L ⁻¹) | Eficiência |
| Navikaite-Snipaitiene <i>et al.</i> , (2023) | Amido catiônico reticulado | 30 min | 20 | 6,5 | 597-684 mg.g ⁻¹ | - |
| Piai <i>et al.</i> , (2019) | Carvão de casca de coco ativado e carvão ativado com ácido fosfórico | 24-120 h | 20 | 7 | 51,43-80,25 µmol.g ⁻¹ | >95% |
| Lonappan <i>et al.</i> , (2018) | Biocarvão de pinho | 48 h | 50 | 6,5 | 247 µg.g ⁻¹ | 99,6% |
| Arabkhani <i>et al.</i> , (2021) | Nanocompósito magnético (GO/ZIF-8/γ-AlOOH) | 50 min | 30 | 7,5 | 2594 mg.g ⁻¹ | 99,29% |
| Abdallah & Dwivedi, (2020) | Carvão ativado comercial | 25,5 min | - | 6,8 | 0,22 ppm | 8,73 % |
| Wamba <i>et al.</i> , (2019) | Nanocompósito de nanofolhas de titanato e pozolana | 120 min | 10 | 7 | 90,52 mg.g ⁻¹ | 96,5% |
| Reis <i>et al.</i> , (2023) | Biocarvão mesoporoso dopado com selênio | 40-200 min | 25 | 6 | 355 mg.g ⁻¹ | - |
| Tomul <i>et al.</i> , (2019) | Carvão ativado de casca de laranja por ativação química | 180 min | 30 | 4,5 | 144,1 mg.g ⁻¹ | - |
| Santos <i>et al.</i> , (2020) | MgAl/hidróxido duplo em camadas em carvão de Palmeira | 60-300 min | 30-60 | 5,65 | 116,52 mg.g ⁻¹ | - |
| Tam <i>et al.</i> , (2022) | Carvão ativado por gelatina magnética | 600 min | 25 | 6,5 | 348,9 mg.g ⁻¹ | 71,5 % |
| Rigueto <i>et al.</i> , (2021) | Contas compostas de gelatina derivada de resíduos de curtume | 150 min | 25 | 8,15 | 20,57 mg.g ⁻¹ | - |

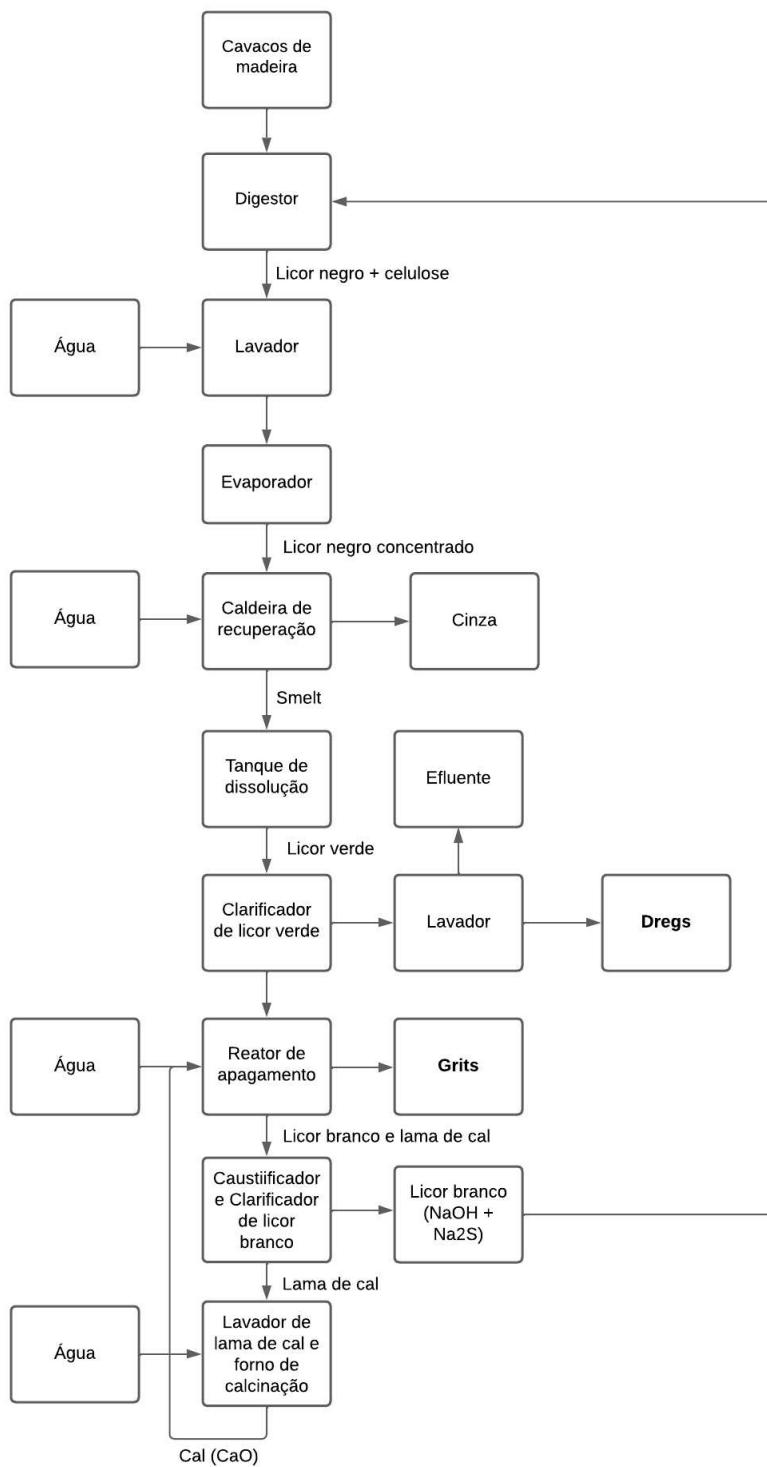
Fonte: Autor, 2025.

No qual grande parte dos sistemas de adsorção com esses adsorventes alternativos trabalhou em uma faixa de temperatura principalmente entre 20 a 30°C, pH neutro ou próximos de 7 e a maioria obteve uma elevada eficiência de remoção de DCF. Esses estudos mostram que cada vez mais estão sendo testados adsorventes que são resíduos reaproveitados, tornando o método mais sustentável, trazendo uma grande diversidade de materiais que podem ser utilizados no processo para a remoção de contaminantes orgânicos emergentes como o fármaco DCF.

Resíduos da indústria de celulose e compostos celulósicos são materiais de alta disponibilidade no setor industrial e possuem aplicabilidade para a remoção de micropoluentes em efluentes e meios aquosos, como metais pesados, fármacos e outros poluentes emergentes (Bezerra, 2016). O processo kraft de obtenção de celulose consiste na extração e preparação da madeira, no cozimento dos cavacos em solução aquosa alcalina contendo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na_2S) e na recuperação dos insumos químicos, em que são gerados os resíduos dregs e grits (Oliveira, 2022).

Os resíduos da indústria de celulose também podem ser usados para a remoção de poluentes em efluentes, como os dregs e os grits. Os dregs são materiais insolúveis advindos da lavagem do clarificador do licor verde e são caracterizados como pequenas partículas sólidas escuras e compostas por cal de reposição, silicatos, aluminatos, sulfato de cálcio, entre outros resíduos (Torres, 2016). Já os grits são materiais insolúveis e ricos em cálcio, composto por parte do material do processo de calcinação da lama de cal que não reagiu por completo, apresentando impurezas e possuindo um aspecto arenoso, sendo um composto carbonático e não reativo (Gonçalves, 2021). A Figura 4 apresenta um fluxograma dos processos fabris, indicando as etapas em que os resíduos de celulose são gerados.

Figura 4 - Fluxograma do processo kraft e a geração de grits e dregs.



Fonte: Dados apresentados por Martins et al., 2007.

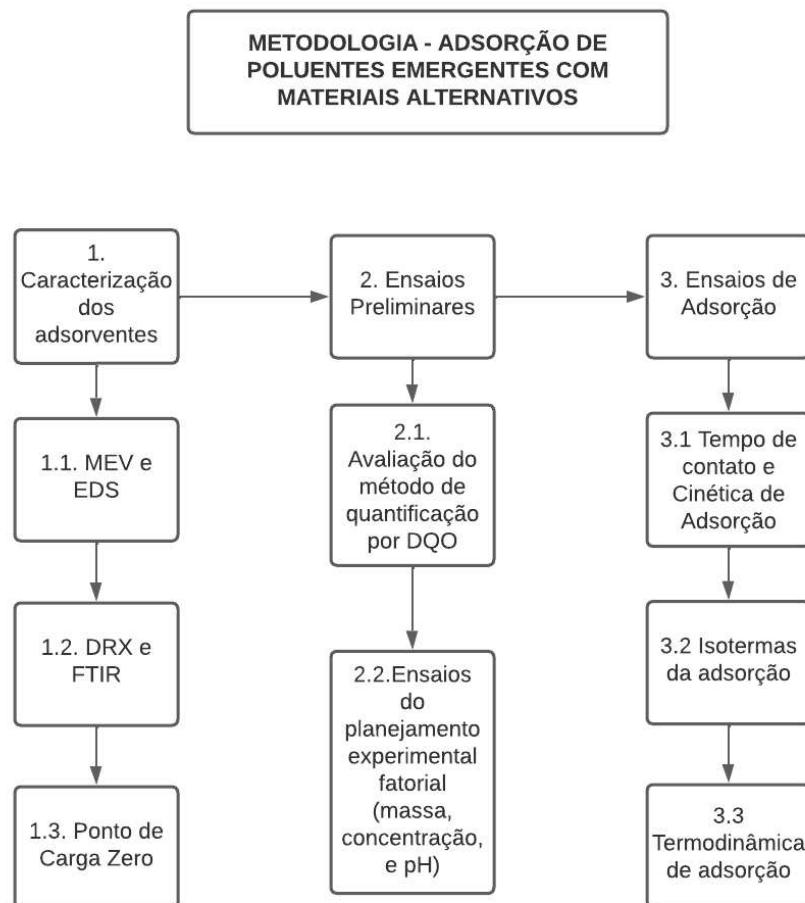
Os subprodutos grits e dregs são resíduos que passaram a ser estudados recentemente para tratamento de contaminantes e outras aplicações como o

se o aproveitamento no setor industrial, como exemplo a pesquisa realizada realizada por Farage *et al.* (2020), em que os grits e os dregs foram usados para a remoção de cobre e sulfato de drenagem de mina em um sistema associado com barreira reativa permeável (PRB), alcançando uma eficiência de 99%, enquanto a remoção de sulfato foi de 79 a 89% em pH abaixo de 5 e em um tempo de contato de 180 min. Em outro estudo de Frizzo *et al.* (1999), foram utilizados resíduos sólidos para o tratamento de um efluente de indústria de celulose kraft, como os grits e os dregs e, como resultado, o adsorvente grits mostrou-se muito eficiente na redução de organo-halogenados reunidos (AOX), evidenciando o seu potencial como adsorvente de contaminantes orgânicos emergentes e de outros contaminantes como os metais pesados. Outra aplicação foi o estudo de Vidal *et al.* (2023) que investigou o dregs e cinzas volantes de biomassa (BFA) como substitutos do metacaulim em formações geopoliméricas, em que identificou características importantes como a elevada porosidade, composição heterogênea e presença de matéria orgânica, destacando seu potencial para a aplicabilidade em métodos como a adsorção, filtração e catálise, sendo materiais inovadores no setor industrial (Eleutério *et al.*, 2023).

4 METODOLOGIA

A metodologia foi dividida em etapas, apresentadas no fluxograma da Figura 5 e descritas nos itens seguintes. Os equipamentos utilizados e seus respectivos laboratórios estão listados na Tabela 25.

Figura 5 - Fluxograma representativo das etapas metodológicas aplicadas neste estudo.



Fonte: Autor, 2023.

4.1 Preparo e caracterização dos materiais adsorventes

Os materiais utilizados como adsorventes foram os resíduos da indústria de celulose Grits e Dregs. O carvão ativado comercial pulverizado de 0,15 mm foi utilizado para comparar com os materiais alternativos, visto que o CA é um material considerado convencional para o processo de adsorção. Os três materiais foram peneirados na granulometria de 0,150 mm.

O carvão ativado comercial e convencional foi reativado quimicamente através do contato com uma solução de HC_L de 1:1, em que foi agitado por uma hora na frequência de

100 rpm. Após a agitação, a solução foi filtrada para separar o carvão da solução ácida através de papeis de filtro e funis. Após a filtragem, o material foi lavado por água Milli- Q ultrapura por cerca de 6 a 7 vezes até atingir a neutralidade e, posteriormente, o carvão filtrado foi transferido para a estufa à 90°C até a secagem. Após esse procedimento o carvão ativado foi reservado para os próximos ensaios. Esse procedimento foi adaptado de Soares (2016), que empregou tratamento ácido semelhante visando à remoção de impurezas do carvão ativado.

4.1.1 Caracterização da morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Inicialmente os materiais adsorventes alternativos foram colocados na estufa a 90°C por um período de uma semana com a finalidade de eliminar a umidade dos mesmos. Após a secagem dos materiais, eles foram triturados manualmente em um pistilo de porcelana com a finalidade de desfazer os torrões e pedaços mais grosseiros para diminuir a granulometria e aumentar a área superficial específica dos adsorventes. Em seguida, os materiais triturados foram peneirados por uma peneira de granulometria de 0,15 mm e reservados para o uso posterior em sacos plásticos.

As micrografias por varredura eletrônica (MEV) e a análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram obtidas pelo MEV da marca Tescan e modelo VEJA 3 LMU. A operação foi realizada com os detectores EDS e SE, o recobrimento das amostras foi com ouro e espessura de 10 nm para as amostras de carvão ativado, dregs e grits, respectivamente, no qual para cada amostra gerou-se 4 imagens nas magnificações de 20 μm , 50 μm , 100 μm e 500 μm .

4.1.2 Caracterização por difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos por um equipamento Shimadzu XRD- 6000 com as seguintes condições de trabalho: modo de operação continuous scan, ângulo de varredura de 10° a 70°, step de 0,02°, velocidade de varredura de 0,5°.min⁻¹, press time de 0,75 s.passo⁻¹ para cada uma das amostras de adsorventes: carvão ativado, dregs e grits. Os resultados foram plotados no software Origin Lab para a obtenção dos gráficos e no software Highscore Plus para a identificação dos picos.

4.1.3 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos por um equipamento PerkinElmer FTIR com as seguintes condições de trabalho: número de onda mínima: 500 cm⁻¹ e número de onda máxima: 4000 cm⁻¹, resolução de 2 cm⁻¹, massa da amostra 5 mg, número de scan: 16 e modo de operação: transmitância para cada uma das amostras de adsorventes: carvão ativado, dregs e grits. Os resultados foram plotados no software Origin Lab para a obtenção dos gráficos.

4.1.4 Determinação do Ponto de Carga Zero

Para a determinação do Ponto de Carga Zero, foi realizado o “Experimento dos 11 pontos” (Regalbuto; Robles, 2004). Inicialmente, prepararam-se 11 frascos erlenmeyers contendo soluções aquosas com o pH variando de 1 a 12. Para ajuste do pH inicial de cada uma das 11 soluções foi utilizado ácido ou base fortes (como HCl e NaOH). Cada frasco deve ter um pH inicial diferente, cobrindo uma ampla faixa de valores. Com o uso do medidor de pH de bancada da marca Hanna, foi medido o pH inicial de cada uma das 12 soluções.

Em seguida, foi adicionado em cada frasco 50 mg de resíduo do adsorvente (resíduos grits e dregs), transferidos para uma mesa agitadora por um período de 24 horas a 150 rpm. Após o período de equilíbrio o pH final de cada amostra foi medido com o medidor de pH marca Hanna calibrado com soluções de pH 4 e pH 7. Com os valores obtidos foi construído o gráfico pH inicial *versus* ΔpH, em que ΔpH é a diferença do pH inicial pelo pH final. Desta forma, o pH do PCZ foi determinado pelo ponto em que houve a interpolação linear entre os valores de pH inicial onde a diferença de pH cruza zero no eixo x, sendo o valor de pH em que a carga superficial do adsorvente é nula (Raji, 1973).

4.2 Estudos Preliminares

4.2.1 Preparo das soluções estoques do adsorvato DCF

O DCF comercial utilizado nesse estudo foi o comercial líquido resinato da empresa CEMID de concentração 15 mg.mL⁻¹. Pipetou-se 5 mL de DCF comercial líquido resinato de

concentração 20 mg.mL⁻¹, que foram diluídos em 1 L de água Milli-Q, obtendo-se uma concentração de 100 mg.L⁻¹. A solução de 10 mg.L⁻¹ foi feita peladiluição da solução de 100 mg.L⁻¹, transferindo-se 100 mL para um balão volumétrico de 1 L e completado com água Milli-Q.

4.2.2 Avaliação do método de quantificação do diclofenaco via análise de DQO

A avaliação da eficiência de remoção do fármaco, DFC, foi realizada indiretamente pela quantificação da DQO das soluções contendo DFC, antes do ensaio de adsorção e depois. Uma curva padrão para a determinação da DQO foi construída a partir de soluções de hidrogenoftalato de potássio, variando a concentração de 0 até 420 mg.L⁻¹, em intervalos de 60mg.L⁻¹.

Materiais adsorventes podem, em solução, liberar material pulverulento, o que acarretaria o aumento da quantificação da DQO nos ensaios de adsorção. Desse modo, antes dos ensaios de adsorção com o fármaco DFC, ensaios contendo apenas 1g de adsorvente e 50 mL de água ultrapura Milli-Q eram rodados nas mesmas condições dos ensaios com o fármaco: frequência de 150 rpm e o tempo de agitação de 24 h, em mesa agitadora. Após o tempo de ensaio, alíquotas eram retiradas dos erlenmeyers para determinação da DQO, denominada de DQO_{Descontada} (Eq.19).

O método utilizado para a determinação da DQO foi o Método de Refluxo Fechado com Dicromato de Potássio (SM 5220D), descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, publicado pela APHA, AWWA e WEF (APHA, 2023). Após os ensaios de adsorção e determinação da DQO inicial e final, foi utilizado a Equação 16, para avaliar a remoção do DCF resinato, em termos de DQO removida, representando uma medida global da carga orgânica oxidável presente na amostra. Dessa forma, a DQO expressa uma remoção geral do diclofenaco resinato, abrangendo tanto o fármaco quanto a resina. Assim, os resultados obtidos não correspondem à remoção exata do diclofenaco puro, mas sim a uma equação geral de remoção do complexo, permitindo avaliar também, de forma indireta, a contribuição da matriz polimérica na carga orgânica removida.

As leituras de absorbância para o cálculo da concentração de DQO e a construção da curva padrão foram realizadas em espectrofotômetro Hach DR 2800. As amostras foram previamente filtradas com membrana de 0,45 µm e, em seguida, transferiu-se 2,5 mL da solução amostral para tubos de ensaio. A essa amostra, adicionou-se 1,5 mL da solução

digestora e 3,5 mL da solução de ácido sulfúrico com sulfato de prata, respectivamente. Após esse preparo, as amostras foram digeridas por 2 horas no reator de DQO Hach DRB200 e, em seguida, as leituras foram realizadas a 600 nm no espectrofotômetro.

$$DQO_{Descontada} = DQO(H2O + Adsorvente) \quad Eq. 19$$

$$DQO_{removida} = (DQO_{inicial} - DQO_{final}) - DQO_{Descontada} \quad Eq. 20$$

4.2.3 Planejamento Fatorial Experimental 2^k

Como através da revisão bibliográfica não foram encontrados valores para as variáveis (massa, concentração e pH) de ensaios de adsorção utilizando os materiais grits e dregs, decidiu-se rodar um planejamento fatorial para entender como essas variáveis influenciam no processo e como ajustá-las para melhorar o desempenho nos ensaios de adsorção.

Para isso, foi rodado o planejamento experimental fatorial 2^k, onde k é igual a 3, correspondendo aos fatores: concentração do adsorvato (mg.L^{-1}), massa do adsorvente (g) e pH, conforme apresentado na Tabela 3. Portanto, os efeitos desses fatores e suas interações foram mensurados por meio da realização de 8 experimentos formando o 2³. O delineamento fatorial completo e os valores de efeito foram definidos e apresentados na Tabela 4. Por conveniência, cada nível fatorial foi codificado como - 1 (baixa) ou + 1 (alto). A elaboração do planejamento fatorial experimental, a criação da matriz e a leitura dos resultados foram realizados pelo software de Estatística R. A variável resposta para análise estatística foi a DQO remanescente após o ensaio.

Tabela 3 - Planejamento experimental fatorial para a adsorção do fármaco em estudo utilizando os adsorventes em estudo.

| Fatores | Nível -1 | Nível +1 |
|---------------------|----------|----------|
| Concentração (mg/L) | 10 | 100 |
| Massa (g) | 0,5 | 1,5 |
| pH | 6,5 | 7,5 |

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 4 - Planejamento experimental fatorial gerado pelo programa R para a adsorção do DCF (em termos de DQO) em estudo utilizando os adsorventes em estudo em temperatura ambiente e tempo de ensaio de 24 horas.

| Ensaio | Fatores | | | Variáveis | | |
|--------|---------|----|----|-------------------------|-------|-----|
| | A | B | C | C (mg.L ⁻¹) | m (g) | pH |
| 1 | -1 | +1 | +1 | 10 | 1,5 | 7,5 |
| 2 | -1 | -1 | -1 | 10 | 0,5 | 6,5 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | 10 | 1,5 | 6,5 |
| 4 | +1 | +1 | +1 | 100 | 1,5 | 7,5 |
| 5 | +1 | -1 | -1 | 100 | 0,5 | 6,5 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | 100 | 0,5 | 7,5 |
| 7 | -1 | -1 | +1 | 10 | 0,5 | 7,5 |
| 8 | +1 | +1 | -1 | 100 | 1,5 | 6,5 |

Fonte: Autor, 2024.

Para cada ensaio preparou-se uma amostra controle da DQO referente ao material adsorvente, em que para essas amostras as variáveis serão massa do adsorvente e pH na ausência do fármaco, não havendo concentração, isto é, utilizou-se apenas água ultrapura Milli-Q.

4.2.4 Ensaios de tempo de contato e cinéticas de adsorção

Com os resultados do planejamento fatorial, ensaios de adsorção foram realizados com o objetivo de verificar o tempo necessário para que a capacidade máxima de adsorção do adsorvente fosse atingida. Os valores das variáveis utilizadas em cada ensaio são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores das variáveis utilizados nos ensaios de adsorção para determinação do tempo de equilíbrio, a 150 rpm.

| Adsorventes | Variáveis | | |
|----------------|----------------------|--|-----|
| | Massa adsorvente (g) | Concentração Adsorvato (mg.L ⁻¹) | pH |
| Carvão Ativado | 1,5 | 10 | 6,5 |
| Grits | 1,5 | 10 | 7,5 |
| Dregs | 0,5 | 10 | 7,5 |

Fonte: Autor, 2024.

Os ensaios de tempo de equilíbrio foram avaliados nos seguintes intervalos: para o carvão ativado 0, 90, 180, 270, 360, 450, 540, 630 e 720 min, para o dregs 0,15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 e 270 min e para o grits 0, 20 40, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 210, 240 e 270 min. Esses valores de tempo foram definidos baseados em ensaios preliminares iniciais apresentados no anexo (Tabelas 30, 31 e 32 e Figura 44).

Após completado os respectivos tempos de contato, os valores das concentrações finais da solução foram analisados. A quantificação da remoção do fármaco DCF foi determinada indiretamente através do parâmetro Demanda Química de Oxigênio (DQO), procedimento descrito no item 4.2.2. A capacidade de adsorção para cada tempo de equilíbrio testado foi calculada pela Equação 1. Para o cálculo da remoção de diclofenaco em porcentagem, utilizou-se a Equação 21:

$$\text{Remoção de DCF (\%)} = \left(\frac{C_f - C_i}{C_f} \right) * 100 \quad Eq. 21$$

Em que C_f é a concentração final em mg.L^{-1} e C_i é a concentração inicial em mg.L^{-1} .

Os resultados obtidos foram ajustados aos modelos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem a fim de investigar a cinética de adsorção através das Equações 8 e 10, em que o modelo de Pseudo-primeira ordem assume que a adsorção ocorre por difusão física e baseia-se no princípio de que a taxa de adsorção é proporcional à diferença entre a quantidade de soluto disponível na solução e a quantidade já adsorvida (Lagergren, 1898) , enquanto o modelo de Pseudo-segunda ordem assume que a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado da diferença entre q_e e q_t , assumindo interações químicas no sistema (Ho; Mckay, 1999).

4.2.5 Ensaios Isotérmicos e Termodinâmicos da adsorção de DCF

O estudo termodinâmico foi realizado por meio de ensaios de adsorção em batelada, nos quais foram homogeneizados com o volume de 50 mL e com os fatores massa, concentração, pH, frequência e tempo de agitação definidos pelo processo de planejamento experimental fatorial e ensaio cinético. Baseado nos resultados anteriores, em ensaios preliminares não apresentados e em artigos da revisão bibliográfica, determinou-se para os três adsorventes a granulometria de 0,150 mm, frequência de 150 rpm, concentração de DCF de 10 mg.L^{-1} . Para o carvão ativado determinou-se a massa de 1,5 g e o pH de 6,5 e o tempo de agitação de 180 min, para o dregs determinou-se a massa de 0,5 g e o pH de 7,5 e o tempo de agitação de 45 min e para o grits determinou-se a massa de 1,5 g e o pH de 7,5 e o tempo de agitação de 100 min. As amostras foram analisadas por DQO assim como descrito nos

resultados dos ensaios de planejamento fatorial experimental e tempo de contato. Os ensaios isotérmicos foram realizados em três faixas de tempo diferentes: 20°C ou 293 K, 25°C ou 298 K e 30°C ou 303 K e a faixa de concentração foi de 1 a 10, variando 1 mg.L⁻¹. Os parâmetros termodinâmicos foram realizados a partir dos dados das isotermas ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, em que se analisou os parâmetros energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia padrão (ΔH°) e entropia padrão (ΔS°) com a finalidade de verificar o efeito da temperatura no sistema adsorptivo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos materiais adsorventes

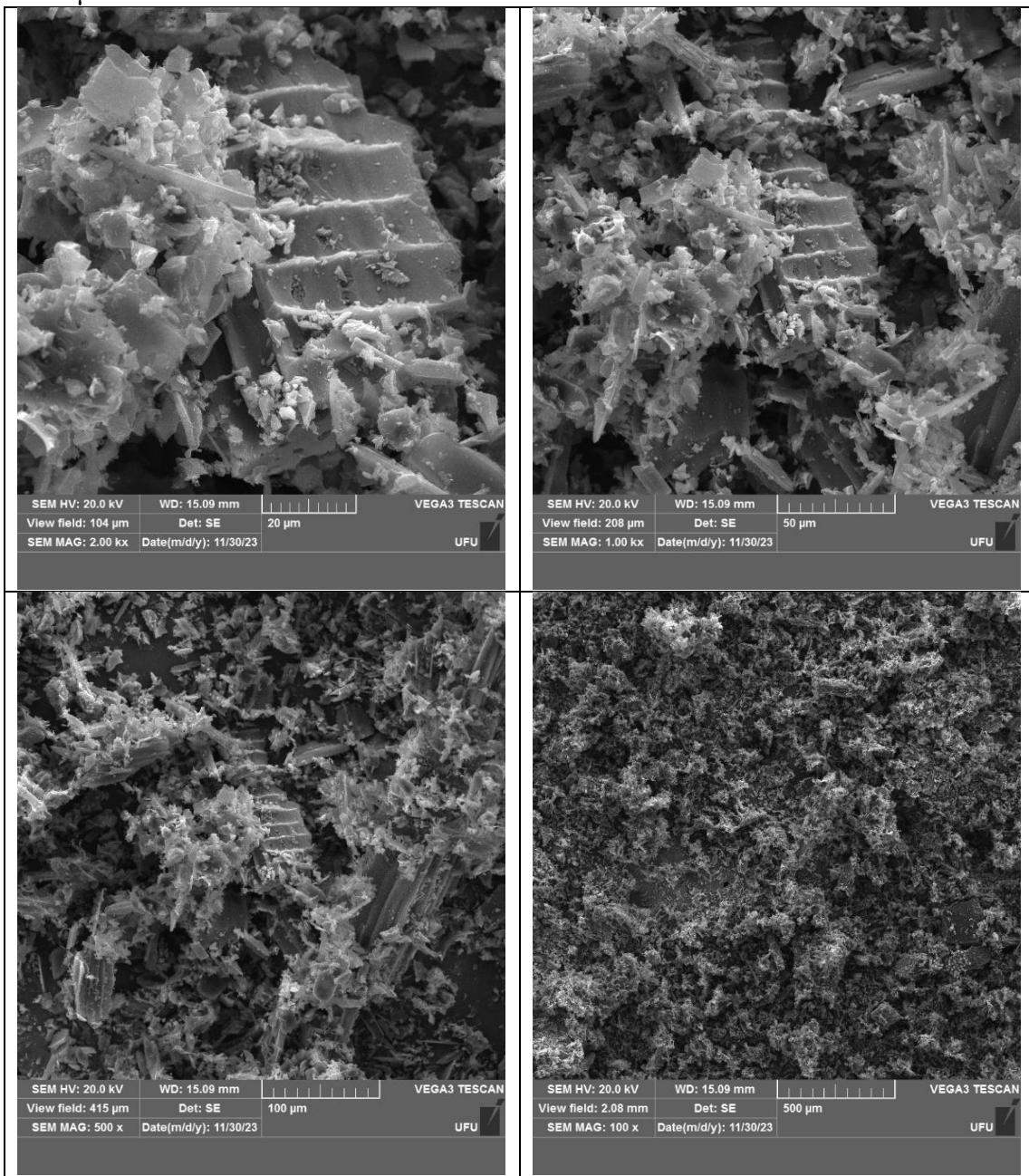
Os resultados e discussões abordam a caracterização estrutural e química dos materiais adsorventes por intermédio da caracterização por MEV\EDS, Difração de Raios-X, FTIR, além da determinação do PCZ.

5.1.1 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

O MEV usa elétrons que são emitidos a partir da superfície amostral, em que as diferenças na superfície afetam o padrão com o qual os elétrons são dispersos a partir deste e a varredura acontece em poucos segundos. Buracos ou fissuras aparecem escuros, já as protuberâncias e saliências aparecem claras, resultando em uma imagem tridimensional (Leal, 2019).

As micrografias obtidas para as amostras de carvão ativado comercial podem ser visualizadas pela Figura 6. A morfologia superficial do adsorvente carvão ativado possui fragmentos de carbono distribuídos na superfície, as estruturas são tridimensionais e irregulares devido aos fragmentos e grânulos disformes, a superfície possui certa rugosidade e fendas profundas (Serban *et al.*, 2023).

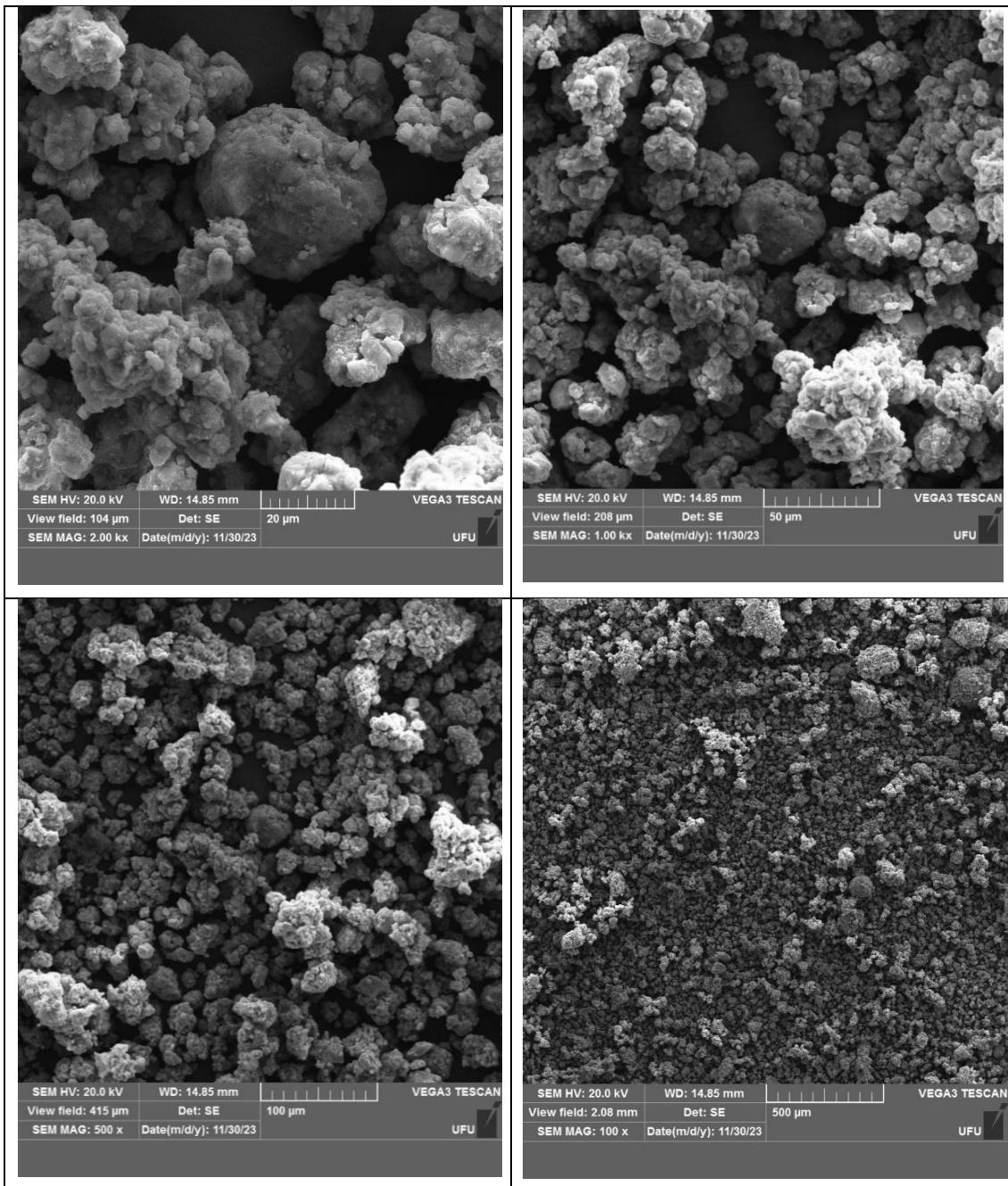
Figura 6 - Micrografias (MEV) da superfície do carvão ativado nas escalas de 20, 50, 100 e 500 μm .



Fonte: Autor, 2024.

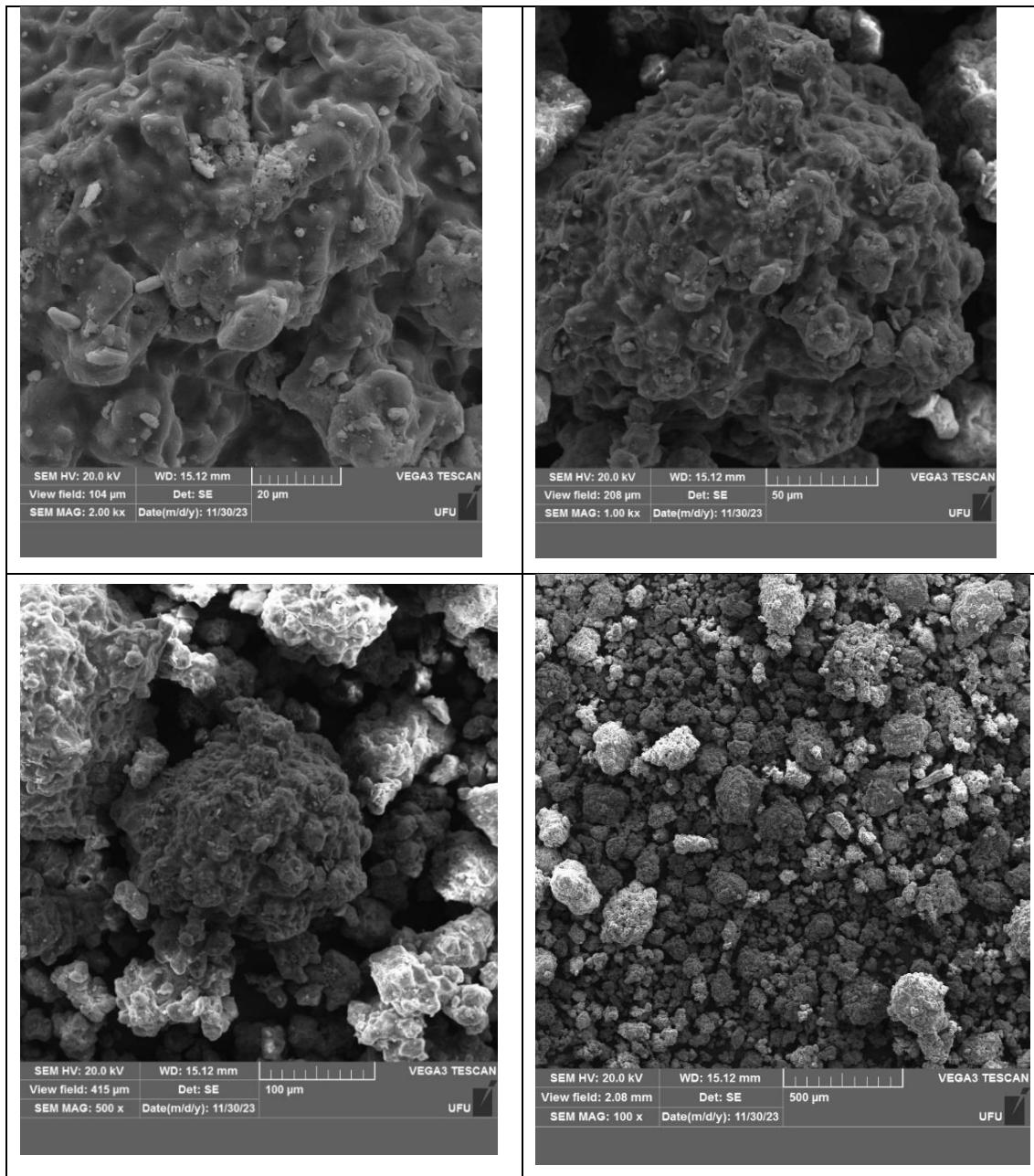
As micrografias obtidas para as amostras do resíduo da indústria de celulose Dregs podem ser visualizadas pela Figura 7. Enquanto as micrografias dos grits são apresentadas na Figura 8.

Figura 7 - Micrografia (MEV) da superfície do resíduo da indústria de celulose dregs nas escalas de 20, 50, 100 e 500 μm .



Fonte: Autor, 2024.

Figura 8 - Micrografia (MEV) da superfície do resíduo da indústria de celulose grits nas escalas de 20, 50, 100 e 500 μm .



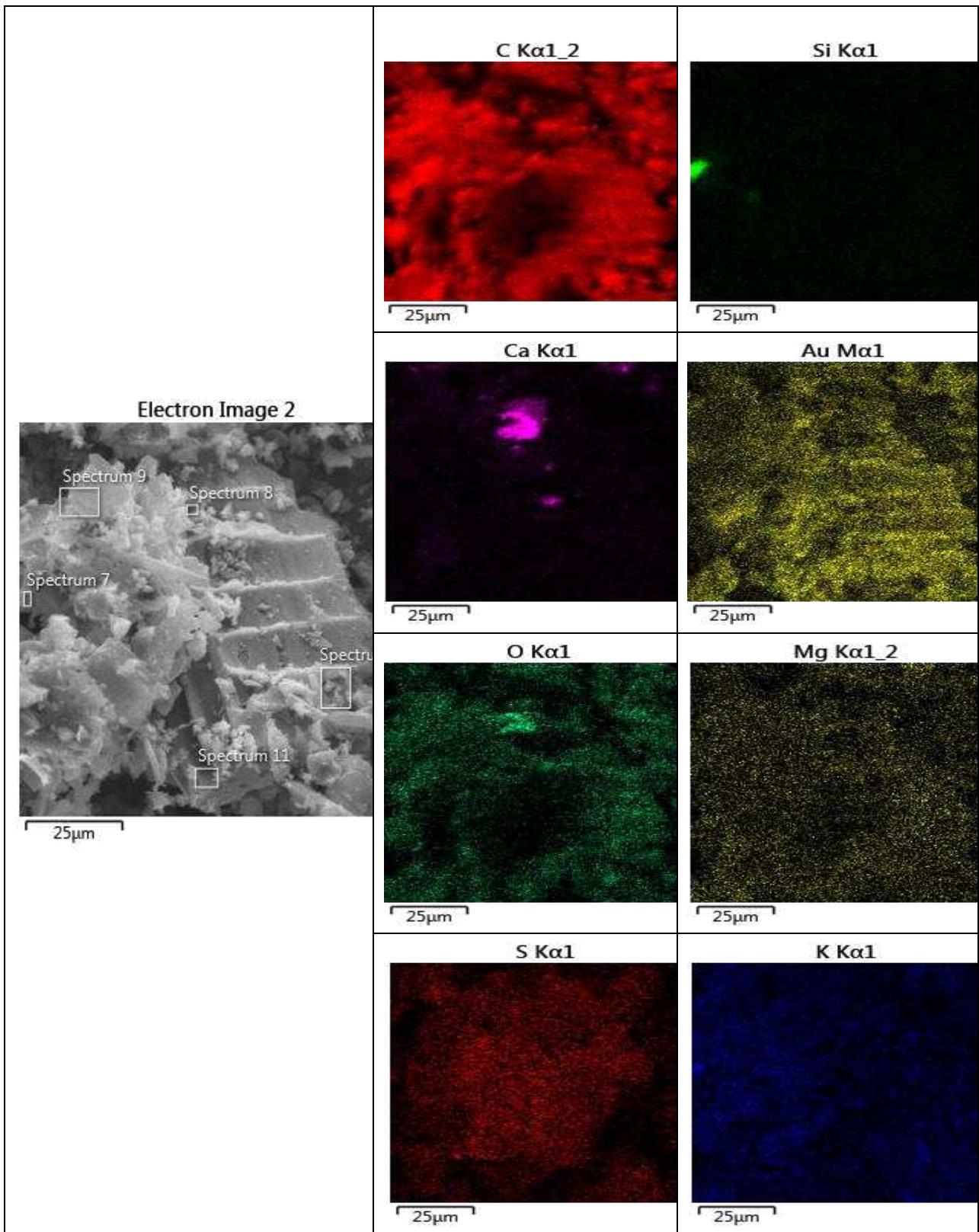
Fonte: Autor, 2024.

Nota-se que, tanto nas imagens obtidas pelo MEV para os dregs e os grits, há a presença de partículas maiores, podendo indicar a presença de cálcio, além de possuir uma superfície com muitos espaços vazios, sendo um indicativo positivo para o processo de adsorção. Há a presença de partículas de tamanhos médios e grandes, tendo uma superfície irregular e granulada (Torres *et al.*, 2020). Para a identificação dos elementos químicos presentes na composição dos adsorventes, selecionou-se alguns espectros na escala de 25 μm

da análise de MEV. Assim, uma análise elementar dos constituintes das superfícies dos materiais adsorventes foi verificada pela espectroscopia de energia dispersiva (EDS) que está acoplada ao MEV. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio mede a energia associada a esse elétron, e no ponto de incidência do feixe é possível determinar quais elementos químicos estão presentes nas seis áreas selecionadas (Goldstein *et al.*, 2018; Leal, 2019).

A Figura 9 apresenta os espectros selecionados para a análise do carvão ativado.

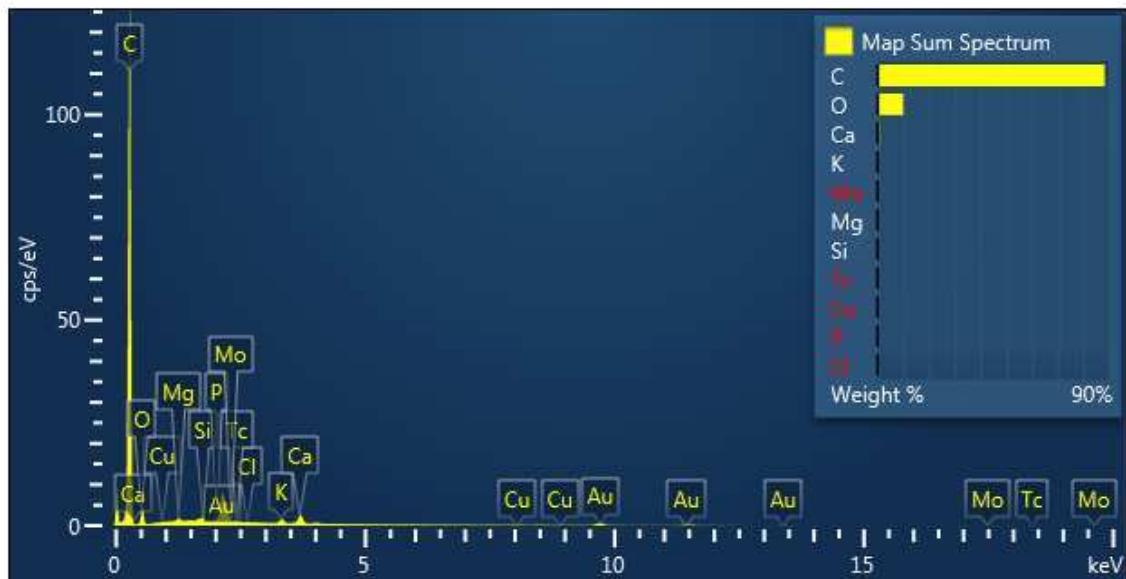
Figura 9 - Imagem dos espectros na escala de 25 μm selecionados pelo equipamento MEV na amostra de carvão ativado.



Fonte: Autor, 2024.

A Figura 10 apresenta o espectro EDS da composição do adsorvente carvão ativado em porcentagem.

Figura 10 - Espectro EDS da composição do carvão ativado.

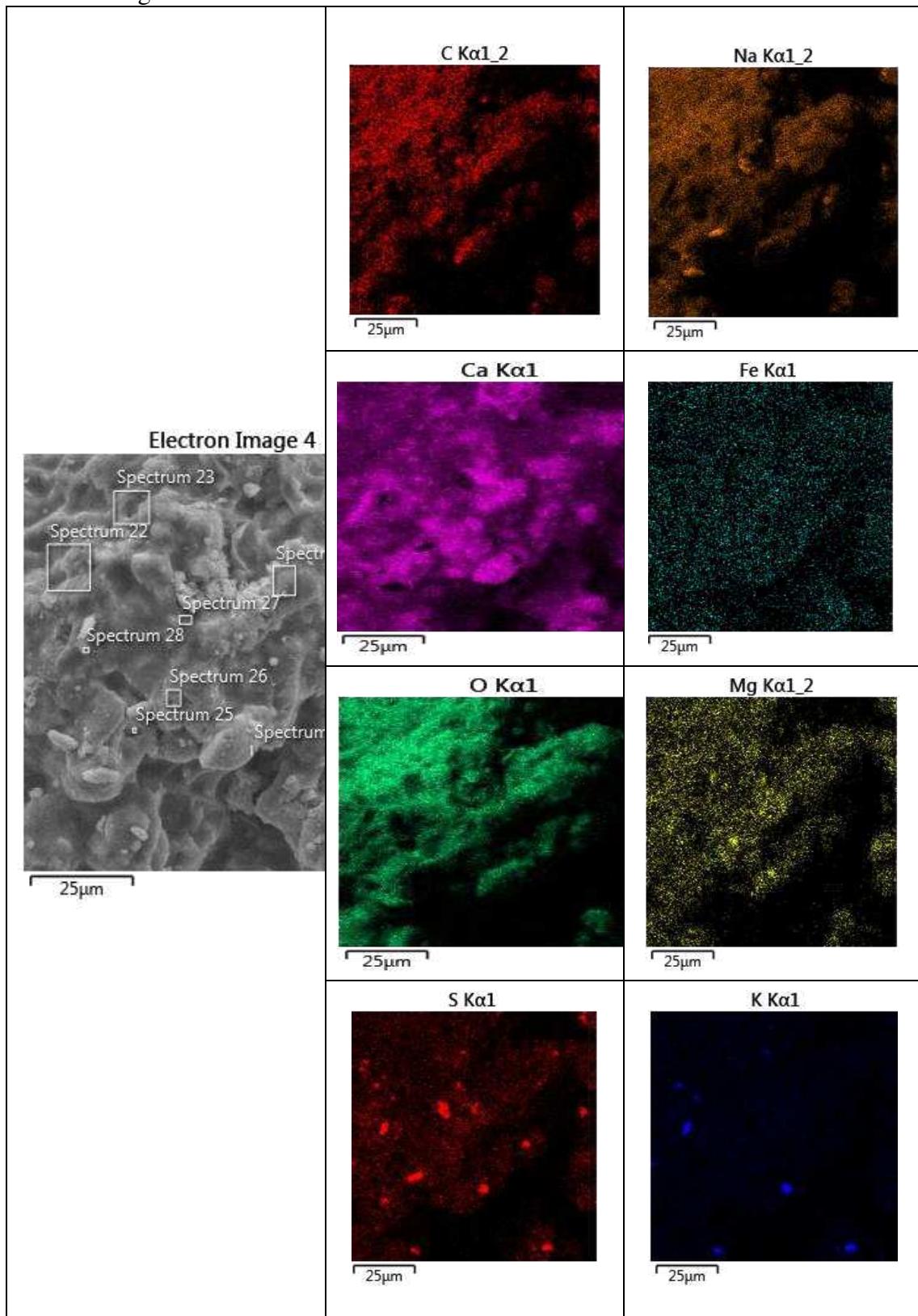


Fonte: Autor, 2024.

Nota-se pelas imagens e gráficos de EDS que o carvão ativado comercial possui 88,31% de carbono e 9,99% de oxigênio, enquanto outros elementos foram encontrados em baixíssimas concentrações. Resultado semelhante foi encontrado em outras pesquisas, como a de Uthappa *et al.* (2024), no qual detectou-se cerca de 89% de C e 4% de O.

A Figura 11 apresenta os espectros selecionados para a análise elementar dos constituintes das superfícies do material Grits, verificada pela espectroscopia de energia dispersiva, EDS.

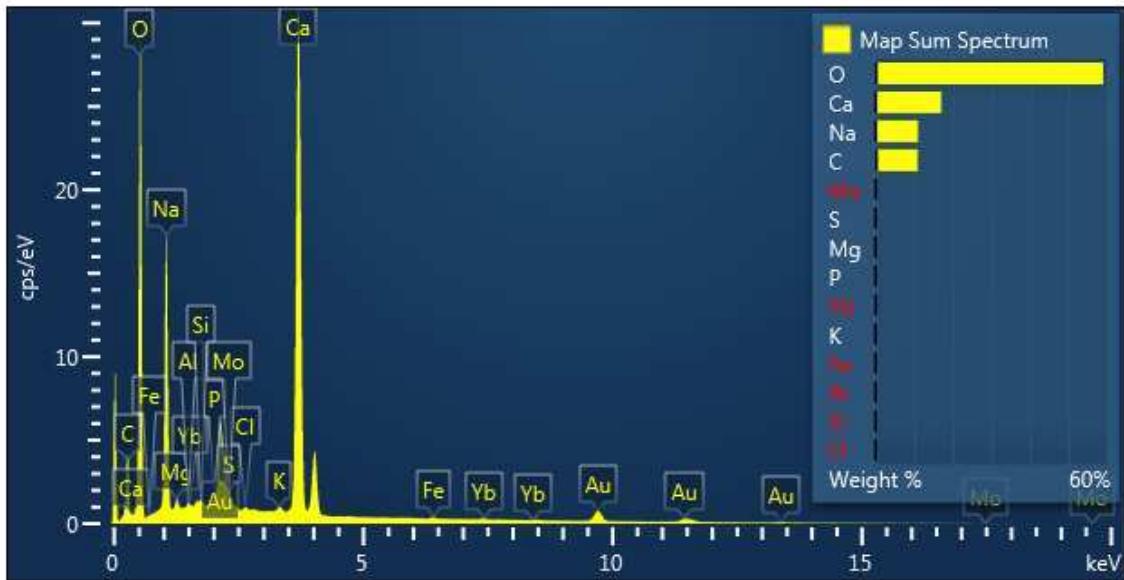
Figura 11 - Imagem dos espectros na escala de 25 μm selecionados pelo equipamento MEV na amostra de grits.



Fonte: Autor, 2024.

A Figura 12 apresenta o espectro EDS da composição do adsorvente Grits em porcentagem.

Figura 12 - Espectro EDS da composição do grits.

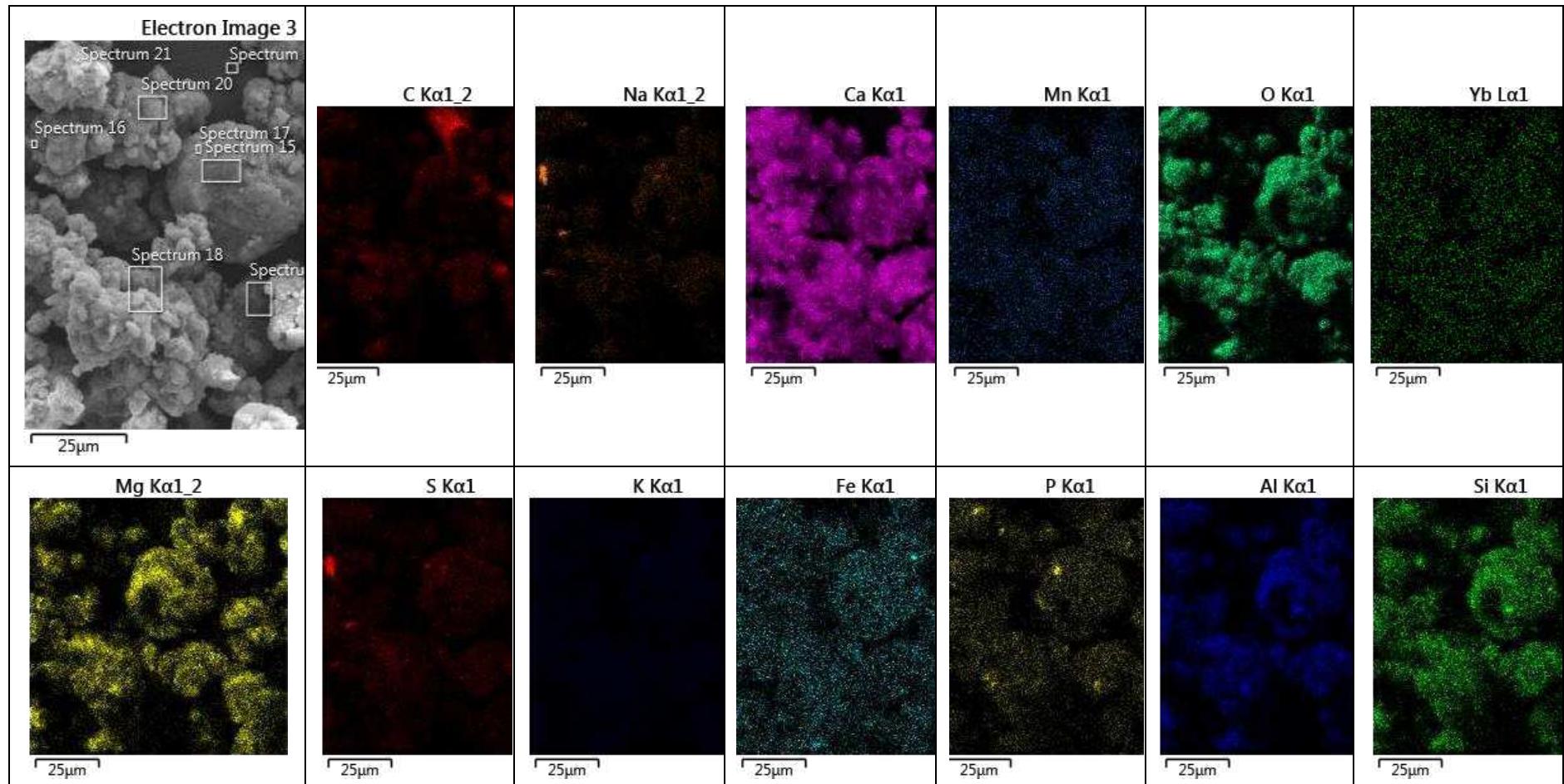


Fonte: Autor, 2024.

Nota-se pelas imagens e gráficos de EDS que o grits possui O, Ca, Na, C em maiores porcentagens e elementos como Si, Mo, Fe, Mg, K, Au, entre outros em menores porcentagens em sua composição. A quantidade de Ca é maior no grits em comparação ao dregs devido a adição de CaO durante a etapa de calcinação, gerando resíduos (Torres *et al.*, 2020).

A Figura 13 representa os espectros selecionados para a análise do resíduo da indústria de celulose Dregs.

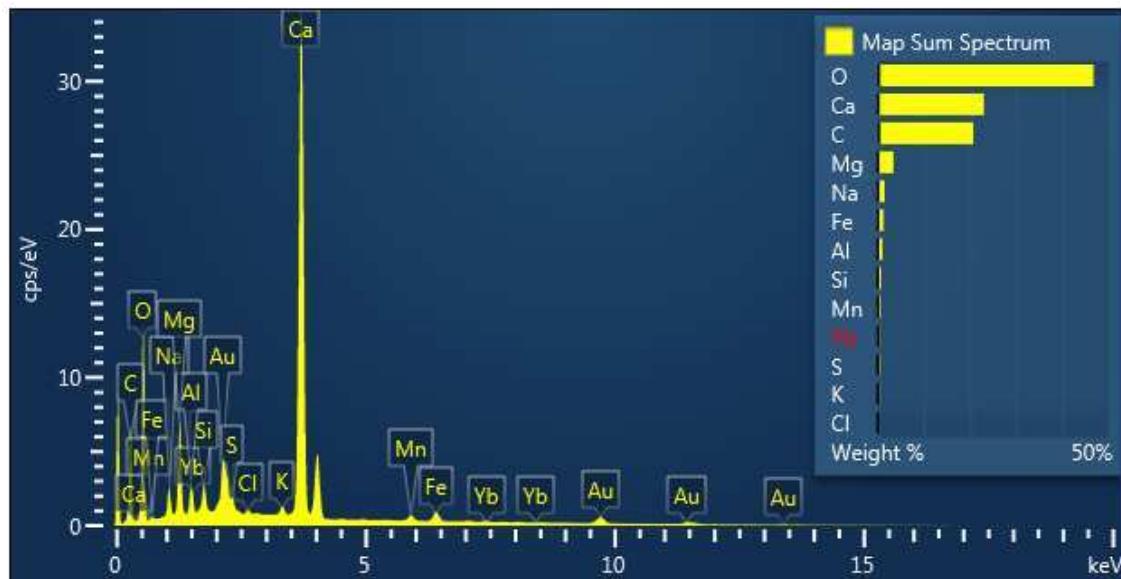
Figura 13 - Imagem dos espectros na escala de 25 μm selecionados pelo equipamento MEV na amostra de dregs.



Fonte: Autor, 2024.

A Figura 14 apresenta o espectro EDS da composição do adsorvente dregs em porcentagem.

Figura 14 - Espectro EDS da composição do dregs.



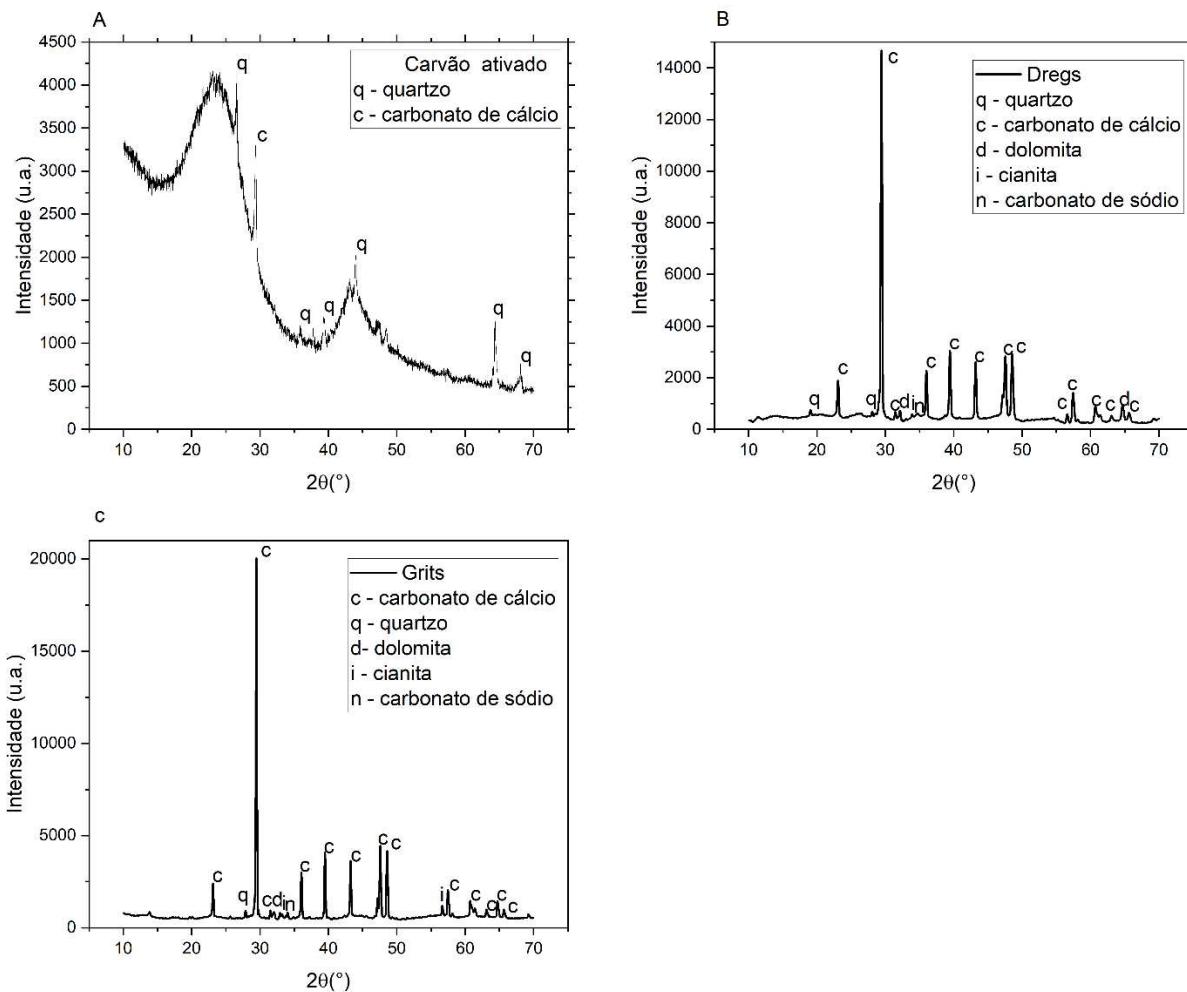
Fonte: Autor, 2024.

Nota-se pelas imagens e gráficos de EDS que o dregs possui principalmente Na, Mg, Ca, Si, Al, C e O em sua composição isto se deve à queima de licor negro na caldeira e a adição de agentes oxidantes de Na e Ca, como o NaOH e o NaS no processo de separação de hidratos de carbono, respectivamente. Como o carbono é o terceiro elemento mais abundante no dregs e quarto elemento mais abundante no grits, respectivamente, sua presença pode indicar a formação de ligações com grupos como o carbonato de cálcio, entre outros, o que sugere um potencial promissor desses materiais como adsorventes (Torres *et al.*, 2020).

5.1.2 Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X

As características cristalinas dos adsorventes foram verificadas por meio da difração de raio-X (DRX). O resultado dos adsorventes carvão ativado (A), dregs (B) e grits (C) estão apresentadas na Figura 15.

Figura 15 - Gráfico 2θ ($^{\circ}$) x Intensidade (u.a.) da amostra do carvão ativado (A), dregs (B) e grits (C) por DRX.



Fonte: Autor, 2024.

Observa-se a partir do gráfico obtido pelo DRX (Figura 15), que o carvão ativado é um material de base amorfa de carbono, que são picos de difração largos em que a estrutura não possui uma ordenação espacial de longa distância, representando boa parte de sua constituição. No gráfico foram identificados alguns picos de materiais cristalinos no qual foram identificadas fases de quartzo em alguns pontos e carbonato de cálcio em $29,43^{\circ}$. No plano de aproximadamente 44° corresponde ao plano do carbono grafite do carvão ativado (Shimabuku *et al.*, 2015).

De acordo com Bajpai (2015), os resíduos dregs são sólidos suspensos removidos durante a clarificação do licor verde, sendo lavadas com água contendo cal posteriormente, resultando em um resíduo com elevada concentração de carbonato de cálcio ou caulinita, sendo o mineral com mais picos e de maior intensidade pelo ensaio de DRX, justificando a

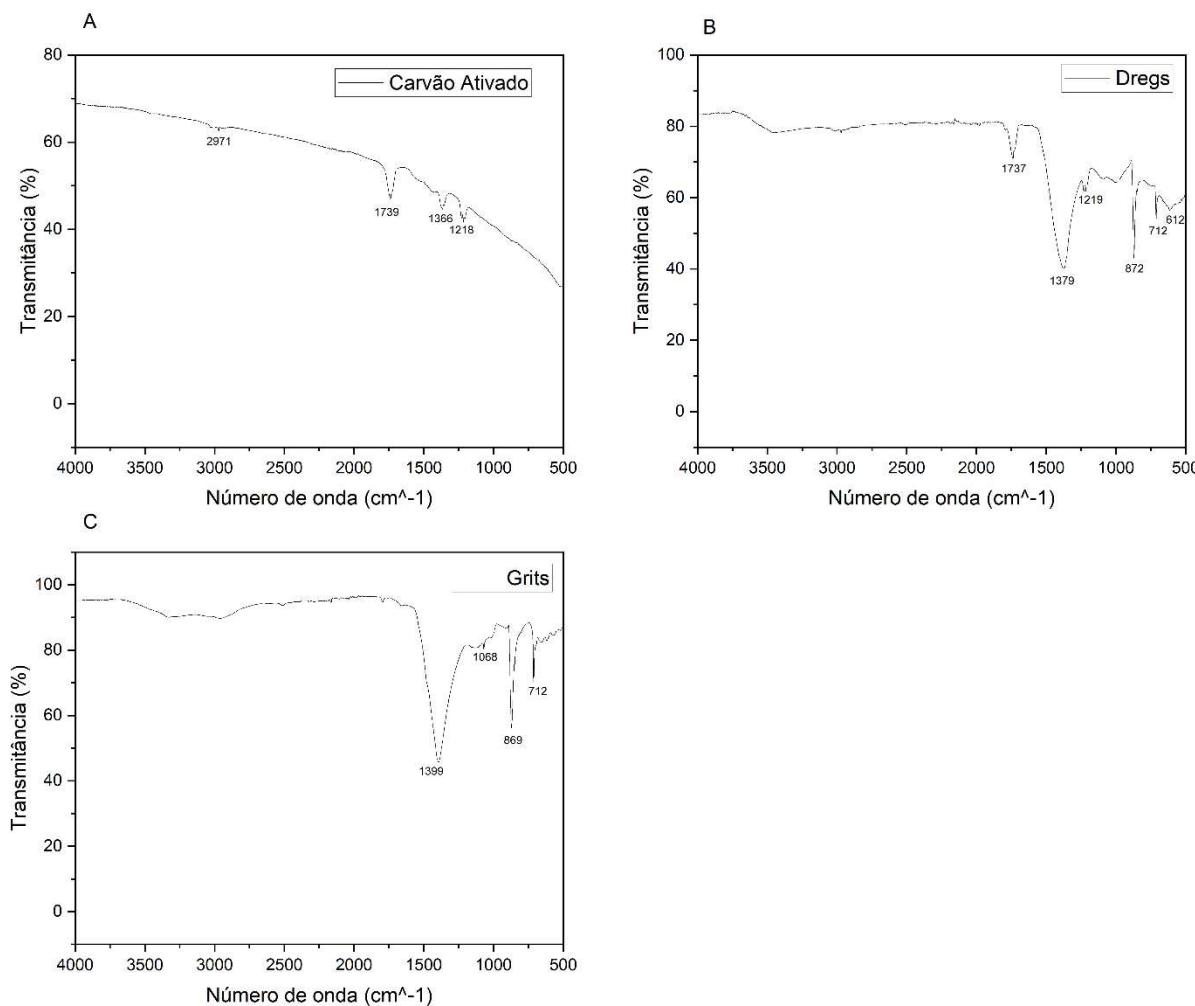
alta concentração do mineral na composição do dregs. Outros compostos encontrados pela difração são o quartzo (SiO_2), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e cianita (Al_2SiO_5), com picos menores e menos intensos. Esses minerais podem ser encontrados em menores concentrações no resíduo devido a composição atípica da liquefação do licor verde, formando sólidos insolúveis em pequenas quantidades contendo elementos como o silício alumínio, magnésio, entre outros (Santos, *et al.*, 2019). No estudo de Lage et al. (2016), além da calcita predominante, também foram detectados dolomita e cianita na composição do resíduo dregs.

Os grits são formados durante o apagamento da cal e o processamento de cal no forno, sendo um resíduo constituído principalmente por carbonato de cálcio ou calcita, além de outros resíduos e impurezas e, assim como o dregs, o grits apresentou diversos picos de carbonato de cálcio no ensaio de DRX (Bajpai, 2015). Também foram detectados picos dos compostos quartzo (SiO_2), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e cianita (Al_2SiO_5). Também é comum encontrar fases de magnetitas (Fe_3O_4), pirssote ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$), hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) no resíduo grits (Torres *et al.*, 2020). As difrações dos resíduos dregs e o grits foram semelhantes, incluindo nas fases e picos encontrados.

5.1.3 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais dos materiais foram analisadas por meio da espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). O resultado do carvão ativado, dregs e grits está apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Gráfico número de onda (cm^{-1}) x Transmitância (%) da amostra de carvão ativado (A), dregs (B) e grits (C) por FTIR.



Fonte: Autor, 2024.

Os diagramas FTIR podem ser divididos em quatro faixas de frequência: 4000– 2000; 2000–1300; 1300–900 e 900-600 cm^{-1} , em que o primeiro intervalo é caracterizado principalmente por O-H livre, hidroxila ligado a H, H_2O adsorvida em ligações CH, CH_2 e CH_3 . No caso do adsorvente carvão ativado, detectou-se um pico suave no comprimento de onda 2971 cm^{-1} , sendo relacionado com as vibrações dos estiramentos C-H dos grupos metilos. Já na segunda faixa é caracterizada por grupos funcionais de oxigênio, contendo estruturas como C=O, C=C, C=N e N-O em carbonilos, lactonas, aldeídos e radicais carbóxilo, em que os picos de 1739 e 1366 cm^{-1} podem ser associados às vibrações dos estiramentos C=C. O pico de 1218 cm^{-1} encontra-se na terceira faixa, que é a região de impressão digital do material adsorvente, isto é, onde são identificadas as vibrações do esqueleto da molécula, podendo ser atribuído a estiramentos C-O de ácidos carboxílicos ou estiramentos C-N (Serban

et al., 2023).

Analisando os espectros de infravermelho dos adsorventes dregs e grits, notam-se uma banda mais intensa nas regiões de 1379 cm^{-1} , 872 cm^{-1} e 712 cm^{-1} do dregs e nas regiões 1399 cm^{-1} , 869 cm^{-1} e 712 cm^{-1} do grits, indicando vibrações características de íon carbonato (CO^{2-}), sendo um grupo funcional presente nos carbonato de cálcio (CaCO^3). Já as bandas nas regiões 1219 cm^{-1} e em 612 cm^{-1} no dregs e a banda na região 1068 cm^{-1} no grits, ambas em baixa intensidade, podem indicar a presença de sulfato (SO_4^{2-}). As regiões de bandas nesses comprimentos são características da calcita e do sulfato e bandas semelhantes em amostras de dregs também foram identificadas nos estudos de Almeida *et al.* (2007) e de Matias (2012). Os resultados de FTIR estão coerentes com os resultados obtidos nos ensaios de DRX, MEV e EDS, visto que esses radicais e elementos também foram identificados.

5.1.4 Ponto de Carga Zero

Os valores de pH inicial, pH final e ΔpH para o cálculo do PCZ dos materiais adsorventes após 24 horas de agitação são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de pH inicial e final dos 11 pontos de ensaio de determinação do PCZ dos materiais adsorventes.

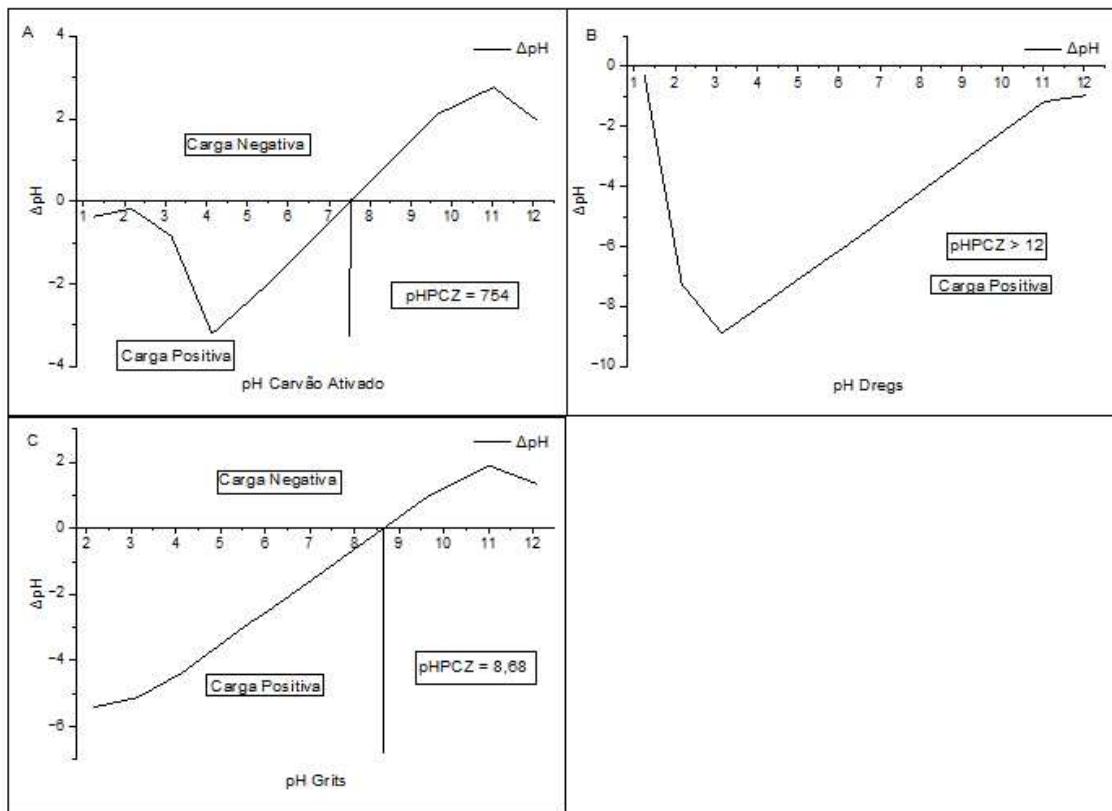
| pH inicial teórico | pH inicial real | pH final Carvão Ativado | ΔpH | pH final Dregs | ΔpH | pH final Grits | ΔpH |
|--------------------|-----------------|-------------------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|
| 1 | 1,24 | 1,62 | -0,38 | 1,28 | -0,28 | 1,09 | -0,09 |
| 2 | 2,16 | 2,34 | -0,18 | 9,41 | -7,25 | 7,58 | -5,42 |
| 3 | 3,14 | 3,98 | -0,84 | 12,04 | -8,9 | 8,28 | -5,14 |
| 4 | 4,14 | 7,35 | -3,21 | 12,08 | -7,94 | 8,52 | -4,38 |
| 5 | 5,63 | 7,53 | -1,9 | 12,13 | -6,5 | 8,52 | -2,89 |
| 6 | 6 | 7,53 | -1,53 | 12,16 | -6,16 | 8,57 | -2,57 |
| 7 | 6,25 | 7,52 | -1,27 | 12,17 | -5,92 | 8,59 | -2,34 |
| 8 | 6,73 | 7,54 | -0,81 | 12,18 | -5,45 | 8,60 | -1,87 |
| 9 | 9,68 | 7,56 | 2,13 | 12,18 | -2,5 | 8,68 | 1 |
| 10 | 11,02 | 8,26 | 2,76 | 12,20 | -1,18 | 9,13 | 1,89 |
| 11 | 12,08 | 10,12 | 1,97 | 13,04 | -0,96 | 10,73 | 1,35 |

Fonte: Autor, 2024.

Para determinar o PCZ dos adsorventes, gerou-se o gráfico pH inicial x ΔpH ($\text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$) de cada um. O PCZ corresponde ao ponto em que ocorre a interpolação linear entre os valores de pH inicial e ΔpH no eixo x, sendo o pH em que o adsorvente possui carga superficial. A Figura 17 apresenta as curvas pH inicial versus ΔpH para a determinação

do Ponto de Carga Zero dos materiais utilizados.

Figura 17 - Curva pH inicial x Δ pH dos 11 pontos para determinação do pH do PCZ do carvão ativado (A), dregs (B) e grits (C).



Fonte: Autor, 2024.

A partir dos gráficos da Figura 17, determinou-se que o pH do PCZ para o carvão ativado (A) foi de aproximadamente 7,54, sendo o ponto em que houve a interpolação entre Δ pH e pH inicial no eixo x, isso significa que abaixo desse valor, a superfície apresenta carga positiva (Δ pH negativo), enquanto acima do pHPCZ a carga superficial torna-se negativa (Δ pH positivo), revelando um comportamento anfótero, com tendência à neutralidade. Quanto ao dregs (B), a linha de Δ pH não atinge o valor zero, mantendo- se negativa em toda a faixa avaliada de pH inicial, indicando que a superfície do material permanece com carga positiva em todas as condições testadas, e portanto, o pH do PCZ é superior a 12 sendo característico de materiais com presença significativa de óxidos básicos. Já o grits (C), o pH do PCZ estimado foi em cerca de 8,68, sendo o ponto em que a curva de Δ pH cruza o eixo zero, indicando a transição de carga superficial positiva para negativa, apresentando caráter anfótero do material, com predomínio de carga positiva em meio ácido e negativa em meio alcalino. A Tabela 7 apresenta os valores determinados para o pH do PCZ de cada um dos adsorventes.

Tabela 7 - Valores de PCZ dos materiais adsorventes.

| Adsorvente | Ponto de Carga Zero |
|-------------------|----------------------------|
| Carvão Ativado | 7,54 |
| Dregs | >12 |
| Grits | 8,68 |

Fonte: Autor, 2024.

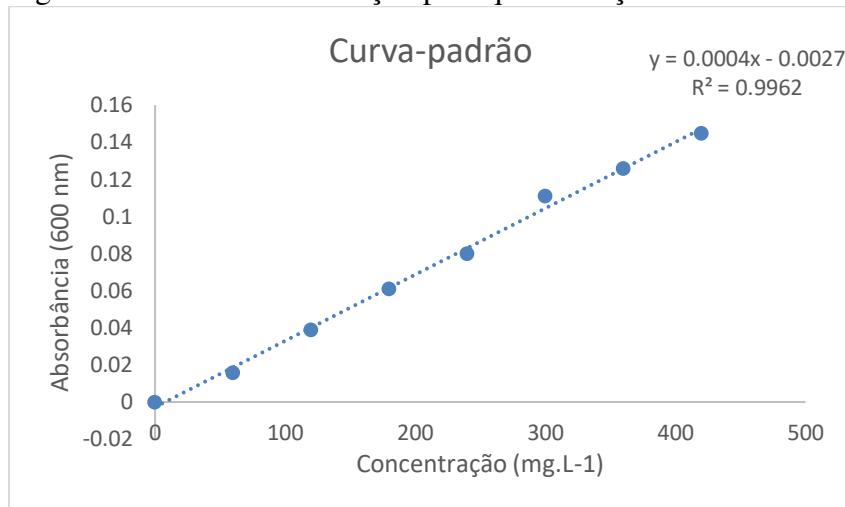
Como o objetivo é remover compostos aniônicos, visto que o DCF possui pH de pKa de aproximadamente 4,15, sendo mais solúveis em soluções aquosas ácidas, então os ensaios de equilíbrio de adsorção deverão ser realizados com pH abaixo do PCZ dos materiais e pH acima do pKa, a fim de tornar a carga da superfície dos adsorventes positiva e assim, interagir e remover as partículas aniônicas dos fármacos presentes na solução aquosa, além de tornar o processo de adsorção favorável e mais eficiente.

5.2 Ensaios Preliminares

5.2.1 Avaliação do método de quantificação do DCF em termos de DQO

Para a quantificação dos fármacos em termos de DQO, primeiro obteve-se a curva de calibração para o cálculo da absorbância e concentração em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de O_2 em um espectrofotômetro da marca Hach DR 2800 no comprimento de onda de 600 nm, apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Curva de calibração para quantificação dos fármacos em termos de DQO.



Fonte: Autor, 2024.

Dessa forma, obtemos a equação linear da curva padrão:

$$y = 0,0004 * x - 0,0027 \quad Eq. 22$$

Em que o eixo y é a absorbância em 600 nm e eixo x é a concentração de DQO em mg.L⁻¹ de O₂. O ajuste foi elevado, visto que o valor de R² foi de aproximadamente 0,99.

A Tabela 8 apresenta os valores de DQO obtidos de cada termo das Equações 19 e 20 para a quantificação da DQO após o ensaio de adsorção com o fármaco DCF.

Tabela 8 - Valores de absorbância e concentração de DQO iniciais e finais para as soluções de diclofenaco (concentração 100 mgL⁻¹).

| Materiais adsorventes | Concentração DQO inicial (mg.L⁻¹ O₂) | Concentração DQO final (mg.L⁻¹ O₂) | DQO removida de DCF (mg.L⁻¹ O₂) |
|-----------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Carvão ativado | 2042 | 1813 | 229 |
| Dregs | 2379 | 1793 | 596 |
| Grits | 2279 | 1959 | 320 |

Fonte: Autor, 2024.

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que os adsorventes promoveram a remoção do DCF, evidenciada pela redução da carga orgânica. A quantificação da DQO permitiu avaliar a eficiência dos materiais estudados no processo de adsorção do fármaco.

5.2.2 Planejamento Experimental Fatorial 2³

A análise estatística para os três adsorventes foi realizada no programa RStudio e o planejamento experimental fatorial 2³, no qual esse ensaio determinou os melhores parâmetros de pH, concentração de adsorvato e massa de adsorvente para os ensaios seguintes. As combinações geradas para o planejamento experimental de cada adsorvente estão indicadas nas Tabelas 9, 10 e 11:

Tabela 9 - Combinação gerada do programa R de planejamento experimental fatorial 2³ para o grits.

| Ensaio | Fatores | | | Variáveis | | | Resultados DQO Removida % |
|--------|---------|----|----|-----------|-----|-----|------------------------------|
| | A | B | C | C | M | pH | |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 10 | 0,5 | 6,5 | 70,9 |
| 2 | -1 | +1 | +1 | 10 | 1,5 | 7,5 | 36,8 |
| 3 | -1 | -1 | +1 | 10 | 0,5 | 7,5 | 91,5 |
| 4 | +1 | -1 | -1 | 100 | 0,5 | 6,5 | 16,2 |
| 5 | +1 | -1 | +1 | 100 | 0,5 | 7,5 | 16,2 |
| 6 | +1 | +1 | -1 | 100 | 1,5 | 6,5 | 63,4 |
| 7 | -1 | +1 | -1 | 10 | 1,5 | 6,5 | 16,7 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | 100 | 1,5 | 7,5 | 61,6 |

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 10 - Combinação gerada do programa R de planejamento experimental fatorial 2³ para o dregs.

| Ensaio | Fatores | | | Variáveis | | | Resultados DQO Removida % |
|--------|---------|----|----|-----------|-----|-----|------------------------------|
| | A | B | C | C | M | pH | |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 10 | 0,5 | 6,5 | 80,7 |
| 2 | -1 | +1 | +1 | 10 | 1,5 | 7,5 | 58,2 |
| 3 | +1 | +1 | -1 | 100 | 1,5 | 6,5 | 62,7 |
| 4 | -1 | +1 | -1 | 10 | 1,5 | 6,5 | 54,9 |
| 5 | +1 | -1 | +1 | 100 | 0,5 | 7,5 | 25,2 |
| 6 | +1 | -1 | -1 | 100 | 0,5 | 6,5 | 58,1 |
| 7 | -1 | -1 | +1 | 10 | 0,5 | 7,5 | 79,2 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | 100 | 1,5 | 7,5 | 48,5 |

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 11 - Combinação gerada do programa R de planejamento experimental fatorial 2³ para o carvão ativado.

| Ensaio | Fatores | | | Variáveis | | | Resultados DQO Removida % |
|---------------|----------------|----------|----------|------------------|----------|-----------|--------------------------------------|
| | A | B | C | C | M | pH | |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 10 | 0,5 | 6,5 | 51,4 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | 100 | 0,5 | 6,5 | 34,4 |
| 3 | +1 | +1 | -1 | 100 | 1,5 | 6,5 | 66,1 |
| 4 | +1 | +1 | +1 | 100 | 1,5 | 7,5 | 56,7 |
| 5 | +1 | -1 | +1 | 100 | 0,5 | 7,5 | 48,4 |
| 6 | -1 | +1 | -1 | 10 | 1,5 | 6,5 | 81,2 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | 10 | 1,5 | 7,5 | 78,2 |
| 8 | -1 | -1 | +1 | 10 | 0,5 | 7,5 | 72,4 |

Fonte: Autor, 2024.

Os experimentos para cada um dos adsorventes foram realizados nessa sequência, os valores obtidos em resultados DQO removida foram analisados estatisticamente pelo programa RStudio gerando como resultados as tabelas com os resultados obtidos para os coeficientes e p-valores, assim como os gráficos dos coeficientes e da superfície de resposta. As Tabelas 12, 13 e 14 representam os resultados dos coeficientes.

Tabela 12 - Coeficientes da análise estatística para as amostras de grits.

| Variável | Coeficiente (estimativa) | p-valor | Significância |
|---------------------|-------------------------------------|----------------|----------------------|
| Intercepto | 12,48 | 0,1 | Não significativo |
| Concentração | -0,16 | 0,06 | Não Significativo |
| pH | 9,73 | 0,07 | Não significativo |
| Massa | 2,04 | 0,09 | Não significativo |

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 13 - Coeficientes da análise estatística para as amostras de dregs.

| Variável | Coeficiente (estimativa) | p-valor | Significância |
|---------------------|-----------------------------|---------|-------------------|
| Intercepto | 14,97 | 0,14 | Não significativo |
| Concentração | -0,22 | 0,07 | Não significativo |
| pH | 11,33 | 0,06 | Não significativo |
| Massa | -2,36 | 0,07 | Não significativo |

Fonte: Autor, 2024.

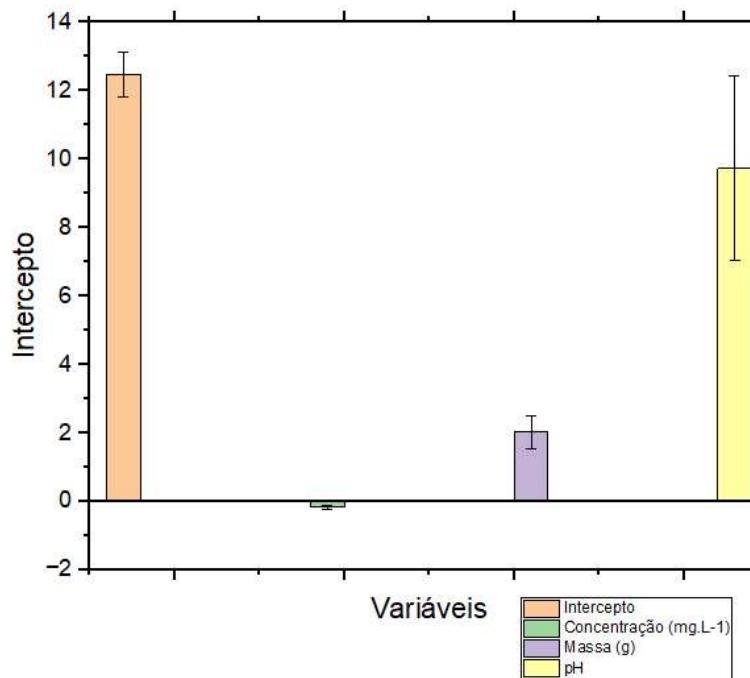
Tabela 14 - Coeficientes da análise estatística para as amostras de carvão ativado.

| Variável | Coeficiente (estimativa) | p-valor | Significância |
|---------------------|-----------------------------|---------|-------------------|
| Intercepto | 23,41 | 0,06 | Não significativo |
| Concentração | -0,22 | 0,03 | Significativo |
| pH | -5,65 | 0,06 | Não significativo |
| Massa | 9,45 | 0,04 | Significativo |

Fonte: Autor, 2024.

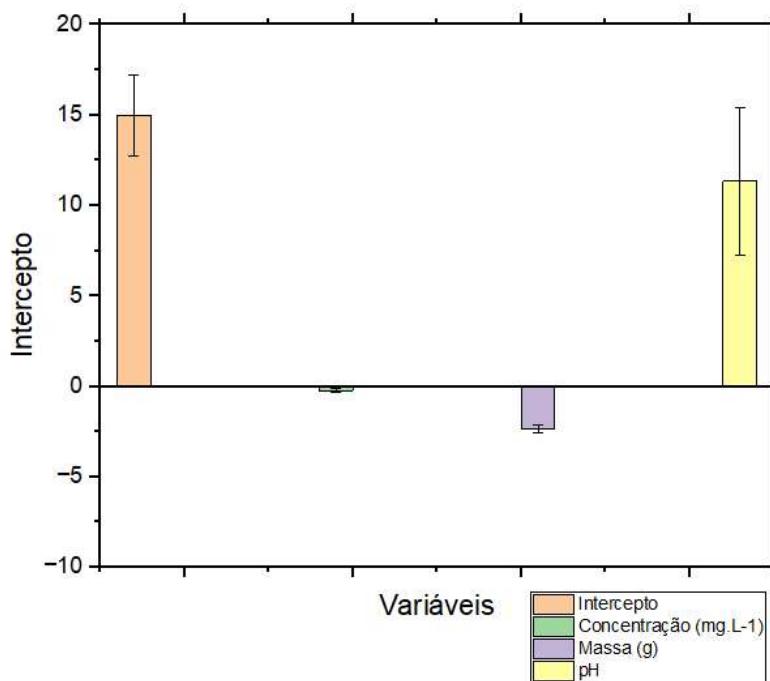
As Figuras 19, 20 e 21 indicam as estimativas com o erro padrão de cada variável, isto é, a variabilidade de estimativa dos coeficientes.

Figura 19 - Estimativa dos coeficientes e p-valores para as amostras de grits.



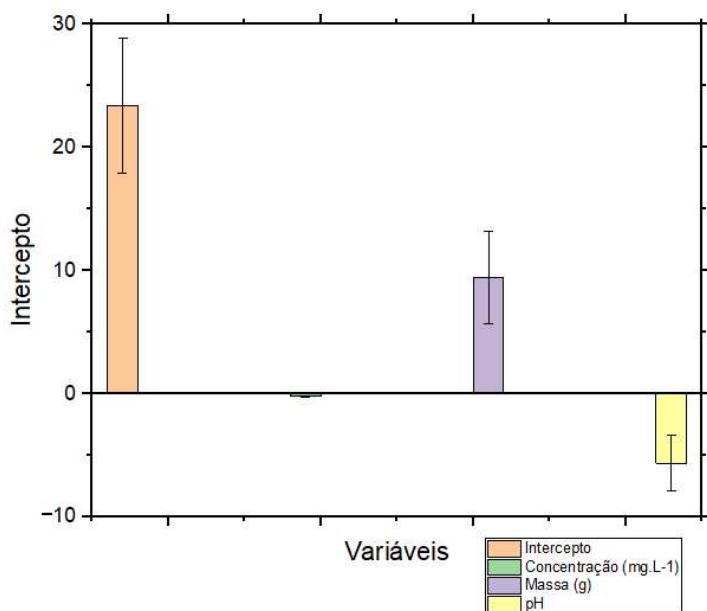
Fonte: Autor, 2024.

Figura 20 - Estimativa dos coeficientes e p-valores para as amostras de dregs.



Fonte: Autor, 2024.

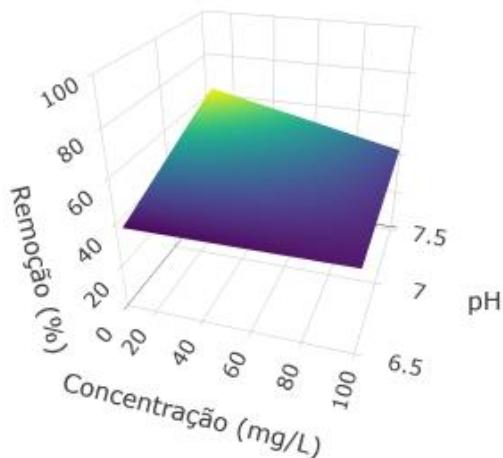
Figura 21 - Estimativa dos coeficientes e p-valores para as amostras de carvão ativado.



Fonte: Autor, 2024.

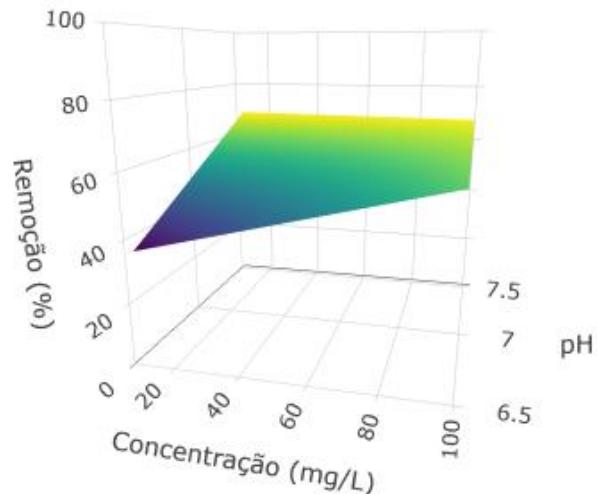
Analizando os resultados, temos que para o grits (Tabela 13 e Figura 19) todas as variáveis são não significativas, porém a variável concentração está mais próxima da significância, pois o p-valor é o mais próximo de 0,05, sugerindo uma tendência de influência para a concentração de 10 mg.L^{-1} , enquanto os coeficientes da massa e do pH sugere uma influência positiva, como são não significativas. O coeficiente de determinação (R^2) do grits foi de 0,708. Já para o dregs, nota-se pela Tabela 14 que nenhuma variável é significativa, assim como para o grits, em que a variável mais próxima do p-valor de 0,05 foi o pH, podendo indicar uma tendência de influência para o pH de 7,5, que pode ser observado no gráfico da Figura 20, em que as melhores taxas de remoção foram na faixa de pH 7,5. Já para o carvão ativado, as variáveis concentração e massa foram consideradas significativas, como evidenciado na Tabela 15 e Figura 21, apresentando efeitos negativos para a concentração e efeitos positivos para a massa, sugerindo uma melhor resposta de remoção de DCF em % para concentrações menores e massa de 1,5 g. Os coeficientes de determinação para o grits, dregs e carvão ativado foram de 0,71, 0,84 e 0,67, respectivamente, em que o dregs foi o adsorvente que melhor se ajustou a regressão linear das multivariáveis. Já se esperava que a maioria das variáveis para os três adsorventes não seriam significativas devido aos pequenos intervalos entre as variáveis, sendo um ensaio que não demonstrou a influência desses fatores no sistema de adsorção, mas que indicaram uma tendência de comportamento. As Figuras 22, 23 e 24 representam os gráficos de superfície de resposta para os adsorventes.

Figura 22 - Gráfico de superfície de resposta para o grits.



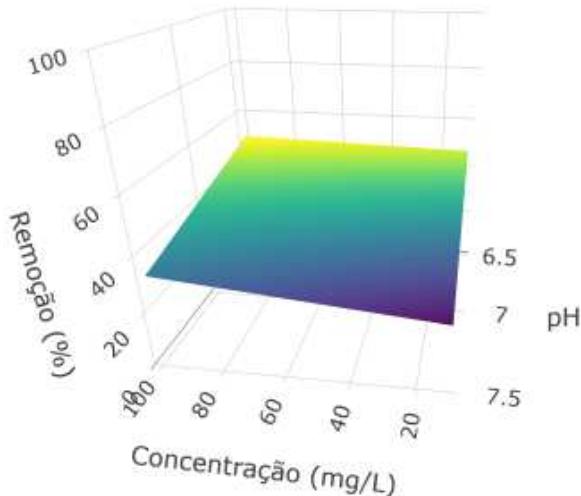
Fonte: Autor, 2024.

Figura 23 - Gráfico de superfície de resposta para o dregs.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 24 - Gráfico de superfície de resposta para o carvão ativado.



Fonte: Autor, 2024.

Nota-se pelo gráfico da Figura 22 que a melhor resposta de remoção de DCF pelo grits foram nas condições de pH 7,5 e concentração próxima ou inferior a 20 mg.L^{-1} . Quanto ao dregs, observa-se pela Figura 23 que a melhor remoção também foi na faixa de concentração próxima ou inferior a 20 mg.L^{-1} e pH 7,5. Já o carvão ativado, percebe-se pela Figura 24 que a maior remoção foi no ponto de pH 6,5 e concentração próxima ou inferior a 20 mg.L^{-1} , em que a concentração foi classificada como variável significativa pela análise estatística.

Quanto a variável massa, como nos gráficos das Figuras 19, 20 e 21 apresentou efeito positivo, isto é, melhor desempenho de remoção no nível +1 ou massa de adsorvente 1,5 g para o grits e o carvão ativado e efeito negativo para o dregs, em que na análise estatística dos ensaios com o carvão ativado, a massa foi classificada como uma variável significativa.

Como os coeficientes de todas as concentrações foram negativos, determinou-se a concentração de 10 mg.L^{-1} de DCF para os próximos ensaios, visto que é uma concentração próxima ou inferior a 20 mg.L^{-1} . Portanto, determinou-se para as próximas etapas os seguintes parâmetros apresentados na Tabela 15 de acordo com os melhores resultados obtidos pela análise estatística dessa etapa.

Tabela 15 - Melhores parâmetros obtidos pela análise estatística pelo planejamento fatorial experimental 2³ para os adsorventes grits, dregs e carvão ativado.

| Adsorvente | Concentração de | Massa de | pH |
|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------|
| | DCF (mg.L⁻¹) | adsorvente (g) | |
| Grits | 10 | 1,5 | 7,5 |
| Dregs | 10 | 0,5 | 7,5 |
| Carvão ativado | 10 | 1,5 | 6,5 |

Fonte: Autor, 2024.

5.2.3 Tempo de contato

Com base nos resultados anteriores apresentados na Tabela 18, determinou-se para o teste de contato as condições de 1,5 g de adsorvente de carvão ativado na granulometria de 0,150 mm e pH 6,5; 1,5 g de grits na granulometria de 0,150 mm e pH 7,5 e 0,5 g de dregs na granulometria 0,150 mm e pH 7,5. Calculou-se a porcentagem de remoção do DCF e suas respectivas capacidades adsortivas pelas Equações 1 e 21. Os resultados obtidos nos ensaios de tempo de contato para os adsorventes são apresentados nas Tabelas 16, 17 e 18.

Tabela 16 - Eficiência de remoção e capacidade adsortiva de DCF 10 mg.L⁻¹ para 1,5 g de carvão ativado na granulometria 0,150 mm, pH 6,5 e em temperatura ambiente.

| Tempo (min) | Concentração de DQO (mg.L⁻¹) | % Remoção de DCF | Capacidade adsortiva (mg.g⁻¹) |
|--------------------|--|-------------------------|---|
| 90 | 3817,17 | 53,5 | 19,43 |
| 180 | 4013,42 | 71,5 | 25,97 |
| 270 | 4039,25 | 73,9 | 26,83 |
| 360 | 4045,08 | 74,5 | 27,03 |
| 450 | 4065,08 | 76,3 | 27,69 |
| 540 | 4072,17 | 76,9 | 27,93 |
| 630 | 4100,92 | 78 | 28,89 |
| 720 | 4124,25 | 81,7 | 29,67 |

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 17 - Eficiência de remoção e capacidade adsorptiva de DCF 10 mg.L⁻¹ para 0,5 g de dregs na granulometria 0,150 mm, pH 7,5 e em temperatura ambiente.

| Tempo (min) | Concentração de DQO (mg.L⁻¹) | % Remoção de DCF | Capacidade adsorptiva (mg.g⁻¹) |
|--------------------|--|-------------------------|--|
| 15 | 4175,08 | 52,8 | 63,33 |
| 30 | 4429,25 | 74,2 | 88,75 |
| 45 | 4431,75 | 77,2 | 89,00 |
| 60 | 4468,42 | 78,2 | 92,67 |
| 90 | 4480,08 | 78,9 | 93,83 |
| 120 | 4498,00 | 79,7 | 95,63 |
| 150 | 4511,75 | 80,8 | 97,00 |
| 180 | 4512,58 | 80,9 | 97,08 |
| 210 | 4560,92 | 84,9 | 101,92 |
| 240 | 4566,75 | 85,4 | 102,50 |
| 270 | 4584,25 | 86,9 | 104,25 |

Fonte: Autor, 2024.

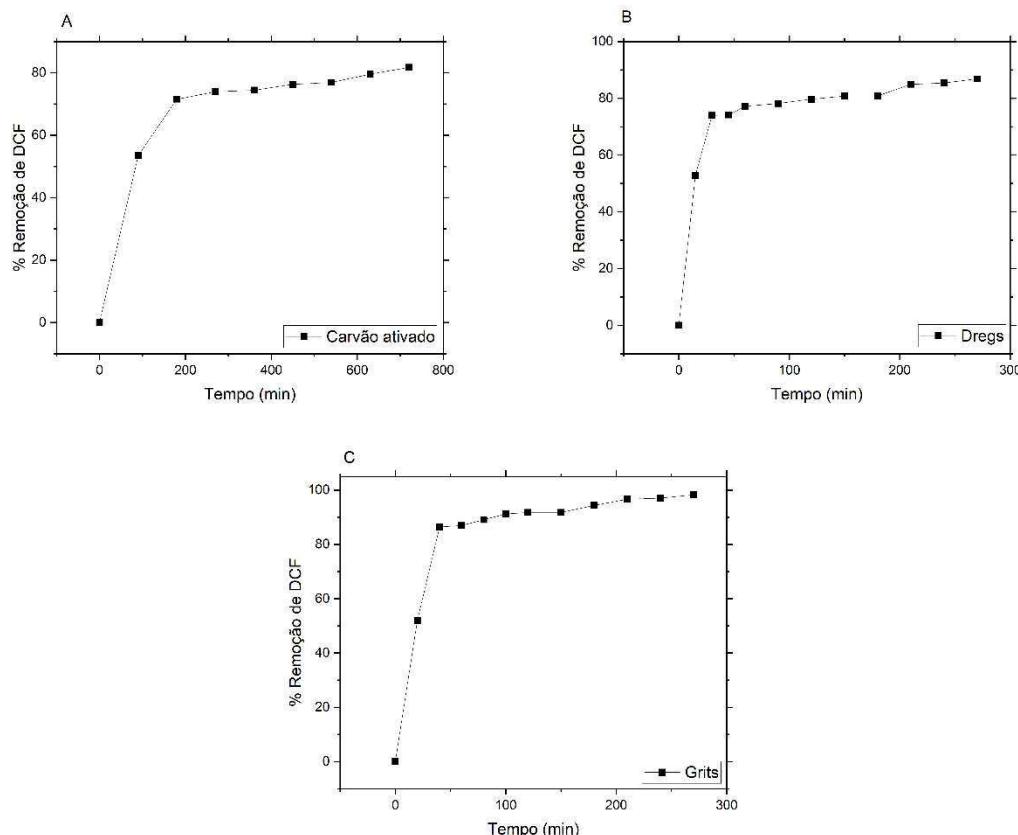
Tabela 18 - Eficiência de remoção e capacidade adsorptiva de DCF 10 mg.L⁻¹ para 1,5 g de grits na granulometria 0,150 mm, pH 7,5 e em temperatura ambiente.

| Tempo (min) | Concentração de DQO (mg.L⁻¹) | % Remoção de DCF | Capacidade adsorptiva (mg.g⁻¹) |
|--------------------|--|-------------------------|--|
| 20 | 2606,750 | 52 | 29,08 |
| 40 | 3183,417 | 86,4 | 48,31 |
| 60 | 3192,167 | 87 | 48,60 |
| 80 | 3228,417 | 89,1 | 49,81 |
| 100 | 3264,250 | 91,3 | 51,00 |
| 120 | 3273,417 | 91,8 | 51,31 |
| 150 | 3273,417 | 91,8 | 51,31 |
| 180 | 3316,750 | 94,4 | 52,75 |
| 210 | 3355,083 | 96,7 | 54,03 |
| 240 | 3360,917 | 97 | 54,22 |
| 270 | 3382,167 | 98,3 | 54,93 |

Fonte: Autor, 2024.

Os gráficos de tempo de contato com os resultados obtidos estão indicados na Figura 25.

Figura 25 - Remoção de DCF em diferentes tempos para o carvão ativado em pH 6,5, massa 1,5 g e concentração 10 mg.L⁻¹ de DCF (A), dregs em pH 7,5, massa 0,5 g e concentração 10 mg.L⁻¹ de DCF (B) e grits em pH 7,5, massa 1,5 g e concentração 10 mg.L⁻¹ de DCF (C).



Fonte: Autor, 2024.

Nos gráficos da Figura 25 de análise de tempo de contato, observa-se que a capacidade adsorptiva aumentou rapidamente após os primeiros intervalos de tempo para os adsorventes testados. Logo após torna-se mais lento e com baixíssimas alterações, indicando que o equilíbrio foi alcançado. Nota-se que o ensaio com o carvão ativado (A) houve um aumento de remoção até por volta de 180 min e após esse tempo manteve-se constante, obtendo uma capacidade adsorptiva de 25,97 mg.g⁻¹ neste ponto de equilíbrio. Já o dregs entrou em equilíbrio com o tempo de contato de 45 min com uma capacidade adsorptiva de 89 mg.g⁻¹, enquanto o grits entrou em equilíbrio no intervalo de tempo de 100 min com uma capacidade adsorptiva de 51 mg.g⁻¹. A Tabela 19 apresenta os resultados obtidos de capacidade de adsorção no tempo de equilíbrio e os valores máximos alcançados.

Tabela 19 - Tempo de equilíbrio (min), capacidade adsorptiva no tempo de equilíbrio (mg.g^{-1}) e capacidade adsorptiva máxima obtido nos ensaios de tempo de contato para os adsorventes carvão ativado, dregs e grits.

| Adsorvente | Tempo de equilíbrio (min) | Capacidade adsorptiva no tempo de equilíbrio | Capacidade adsorptiva máxima (mg.g^{-1})¹⁾ |
|-------------------|----------------------------------|---|--|
| Carvão Ativado | 180 | 25,97 | 29,67 |
| Dregs | 45 | 89 | 104,25 |
| Grits | 100 | 51 | 54,93 |

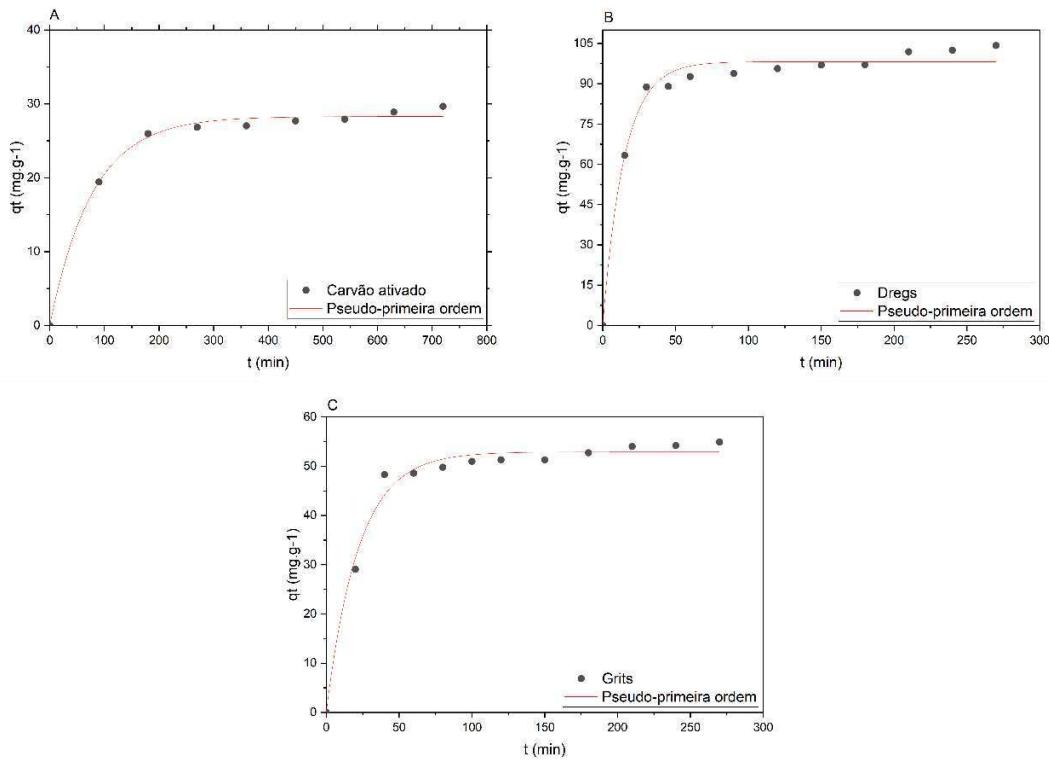
Fonte: Autor, 2024.

Nota-se que os materiais de resíduos da indústria de celulose obtiveram resultados de capacidade de adsorção maiores do que o carvão ativado, principalmente o material dregs, além dos radicais e ligações químicas realizadas pelos íons presentes nos materiais grits e dregs, tendo uma maior diversidade do que o carvão ativado. Para os ensaios posteriores adotou-se o tempo de agitação obtido no tempo de equilíbrio apresentados na Tabela 20.

5.3 Estudo dos modelos cinéticos de adsorção

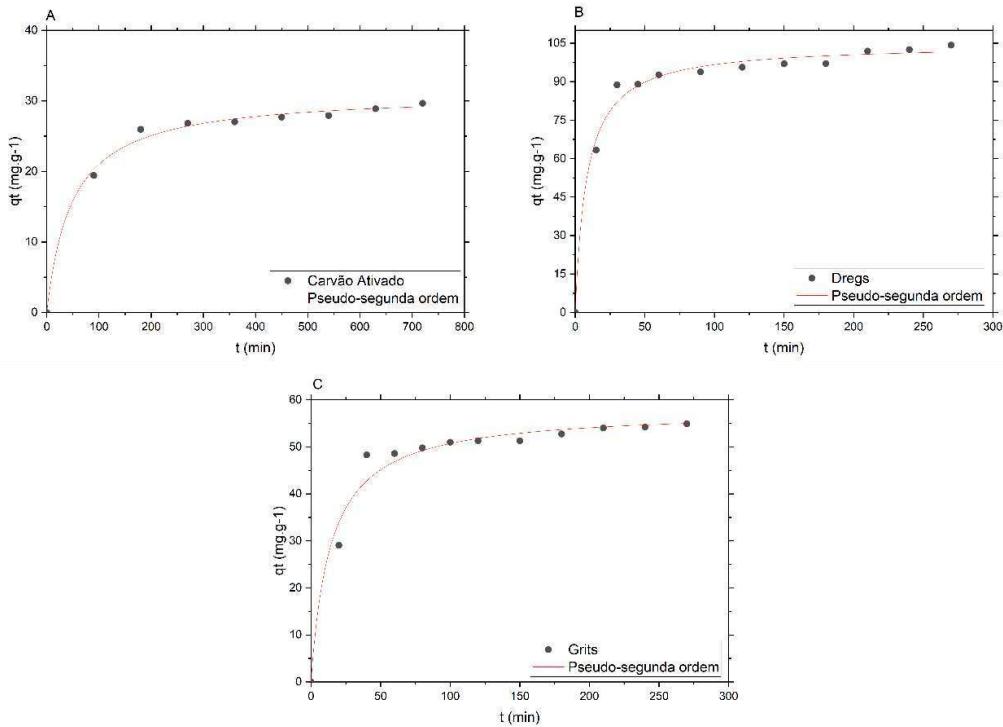
Com os resultados obtidos apresentados nas Tabelas 16, 17 e 18, plotou-se os gráficos ajustando-se aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Figura 26) e pseudo-segunda ordem (Figura 27), Weber e Morris (Figura 28) e Elovich (Figura 29) e a Tabela 20 com os resultados finais para os três adsorventes estudados.

Figura 26 - Pseudo-primeira ordem (A) carvão ativado a pH 6,5 e massa 1,5 g, (B) dregs a pH 7,5 e massa 0,5 g e (C) grits a pH 7,5 e massa 1,5 g.



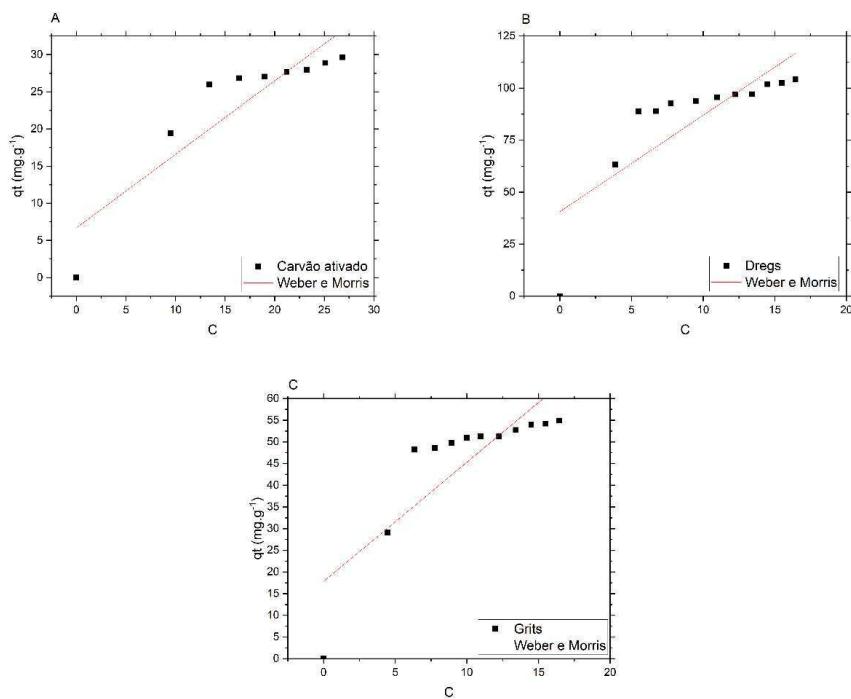
Fonte: Autor, 2024.

Figura 27 - Pseudo-segunda ordem (A) carvão ativado a pH 6,5 e massa 1,5 g, (B) dregs a pH 7,5 e massa 0,5 g e (C) grits a pH 7,5 e massa 1,5 g.



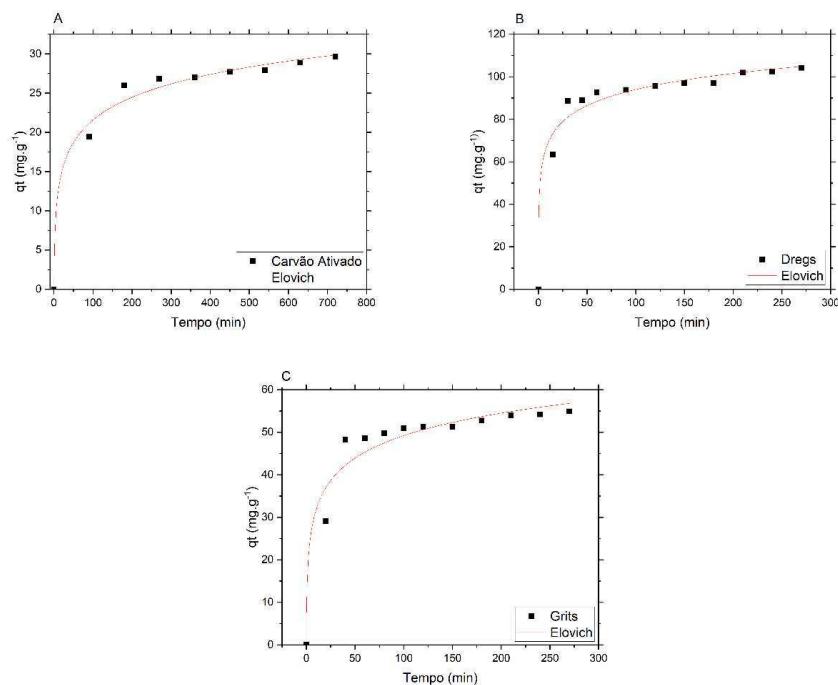
Fonte: Autor, 2024.

Figura 28 - Weber e Morris (A) carvão ativado a pH 6,5 e massa 1,5 g, (B) dregs a pH 7,5 e massa 0,5 g e (C) grits a pH 7,5 e massa 1,5 g.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 29 - Elovich (A) carvão ativado a pH 6,5 e massa 1,5 g, (B) dregs a pH 7,5 e massa 0,5 g e (C) grits a pH 7,5 e massa 1,5 g.



Fonte: Autor, 2024.

Tabela 20 - Parâmetros dos ajustes aos modelos cinéticos Pseudo-primeira, Pseudo- segunda ordem, Weber e Morris e Elovich para a adsorção do DCF pelos adsorventes carvão ativado, dregs e grits.

| Modelo cinético | Parâmetros | Adsorventes | | |
|------------------------------|---|-----------------------|--------------|--------------|
| | | Carvão ativado | Dregs | Grits |
| Pseudo-primeira ordem | $K_1 (\text{min}^{-1})$ | 0,013 | 0,068 | 0,045 |
| | $q_e (\text{mg.g}^{-1})$ | 28,3 | 98,2 | 52,9 |
| | R^2 | 0,99 | 0,98 | 0,98 |
| Pseudo-segunda ordem | $K_2 (\text{min}^{-1})$ | 0,0006 | 0,0012 | 0,0012 |
| | $q_e (\text{mg.g}^{-1})$ | 31,15 | 104,66 | 57,89 |
| | R^2 | 0,99 | 0,99 | 0,98 |
| Weber e Morris | $K_d (\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5})$ | 0,99 | 4,63 | 2,75 |
| | $C (\text{mg.g}^{-1})$ | 6,69 | 40,63 | 17,81 |
| | R^2 | 0,81 | 0,66 | 0,71 |
| Elovich | $\alpha (\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | 7,1 | 60,49 | 48,01 |
| | $\beta (\text{mg.g}^{-1})$ | 0,24 | 0,09 | 0,13 |
| | R^2 | 0,99 | 0,98 | 0,95 |

Fonte: Autor, 2024.

Nota-se pelos resultados apresentados na Tabela 20 que a constante de velocidade do modelo de Pseudo-primeira ordem k_1 variou entre os adsorventes, sendo mais alta para o dregs ($0,068 \text{ min}^{-1}$). Seguido pelos grits ($0,045 \text{ min}^{-1}$) e carvão ativado ($0,013 \text{ min}^{-1}$), indicando uma velocidade mais rápida para os subprodutos da indústria de papel e celulose. A capacidade de adsorção em equilíbrio nesse modelo também foi maior para o dregs ($98,2 \text{ mg.g}^{-1}$), seguida pelos grits ($52,9 \text{ mg.g}^{-1}$) e carvão ativado ($28,3 \text{ mg.g}^{-1}$), apontando uma maior afinidade do DCF com os resíduos industriais. O coeficiente de determinação (R^2) foi elevado para todos os adsorventes, sendo igual ou acima de 98%, sugerindo que o modelo representa bem os dados experimentais, indicando a fisissorção no sistema adsortivo através de ligações mais fracas como as forças de Van der Waals (Silva *et al.*, 2024).

Já os coeficientes k_2 estão relacionados com a quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do material adsorvente elevado ao quadrado, ou seja, quanto maior o valor de k_2 , maior a velocidade adsorptiva no sistema. As constantes cinéticas foram iguais para o dregs e o grits ($0,0012 \text{ min}^{-1}$), e inferior para o carvão ativado ($0,0006 \text{ min}^{-1}$). Já os valores de q_e teve um melhor desempenho de remoção para o dregs ($104,66 \text{ mg.g}^{-1}$), seguidos pelos grits ($57,89 \text{ mg.g}^{-1}$) e carvão ativado ($31,15 \text{ mg.g}^{-1}$). Os valores de R^2 foram elevados e muito próximos de 1, evidenciando que o modelo descreve com maior fidelidade a cinética de adsorção do DCF, além de indicar a quimissorção no sistema.

Quanto ao modelo cinético de Weber e Morris, a constante k_d expressa a taxa de difusão de DCF para o interior dos poros dos adsorventes, em que foi maior para o dregs ($4,63 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$), seguidos por grits ($2,75 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$) e carvão ativado ($0,99 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$), sugerindo uma maior contribuição da difusão interna nos materiais residuais. O valor de C, relacionado à espessura da camada limite, também foi significativamente mais alto no dregs ($40,63 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), apontando para um mecanismo de múltiplas etapas, em que tanto a difusão superficial quanto a intrapartícula influenciam o processo. No entanto, os valores de R^2 foram mais baixos em comparação aos outros modelos, variando de 0,66 a 0,81, indicando que a difusão intrapartícula não é o principal mecanismo que influencia a cinética da adsorção do DCF.

Já o modelo cinético de Elovich, que é aplicado a sistemas heterogêneos com reações químicas envolvidas, revelou uma taxa inicial de adsorção elevada para o dregs ($60,49 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), destacando seu alto potencial reativo. Os grits também apresentaram um bom desempenho ($48,01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), muito superior ao carvão ativado ($7,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Quanto ao parâmetro β , que representa a redução da taxa de adsorção com o tempo, foi mais baixa para o dregs ($0,09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), sugerindo uma diminuição mais lenta na velocidade de adsorção. O modelo obteve ótimos ajustes com R^2 variando entre 0,95 e 0,99, especialmente para o carvão ativado e os dregs, demonstrando sua boa capacidade de representar o comportamento do sistema, particularmente em superfícies heterogêneas e com adsorção química significativa.

De forma geral, os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem apresentaram os melhores ajustes aos dados experimentais, com destaque para a pseudo-segunda ordem, que exibiu valores de R^2 mais altos e capacidades de adsorção mais coerentes com os resultados obtidos experimentalmente. Isso sugere que a adsorção do DCF é predominantemente governada por interações de natureza química, provavelmente do tipo quimissorção. O modelo de Weber e Morris revelou que a difusão intrapartícula tem papel importante, especialmente nos resíduos industriais (dregs e grits), mas não é o único fator determinante, visto que o ajuste do modelo foi intermediário em relação ao coeficiente R^2 . Já o modelo de Elovich reforçou a complexidade e a heterogeneidade dos sítios ativos dos adsorventes, sendo particularmente eficaz para os dregs, que consistentemente demonstraram melhor desempenho em todos os modelos.

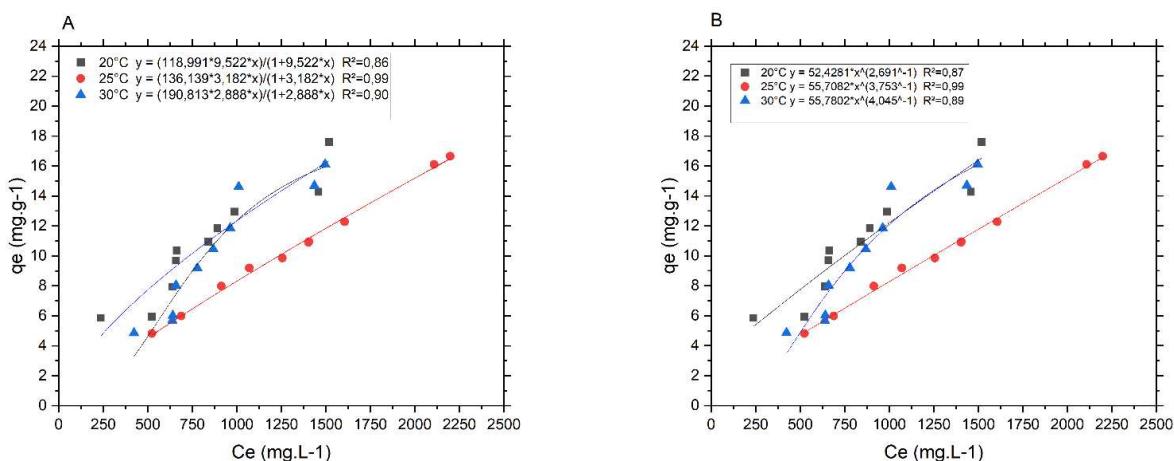
Entre os adsorventes avaliados, o dregs destacou-se com os melhores parâmetros cinéticos, maior capacidade de adsorção e maior reatividade, mostrando-se um material promissor na remoção do DCF. Os grits apresentaram desempenho intermediário, enquanto o

carvão ativado demonstrou menor capacidade de adsorção nessas condições estudadas, sendo superado pelos materiais residuais, o que reforça o potencial de reaproveitamento de resíduos industriais como alternativas economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis para tratamentos de efluentes.

5.4 Estudos dos modelos isotérmicos e termodinâmicos de adsorção

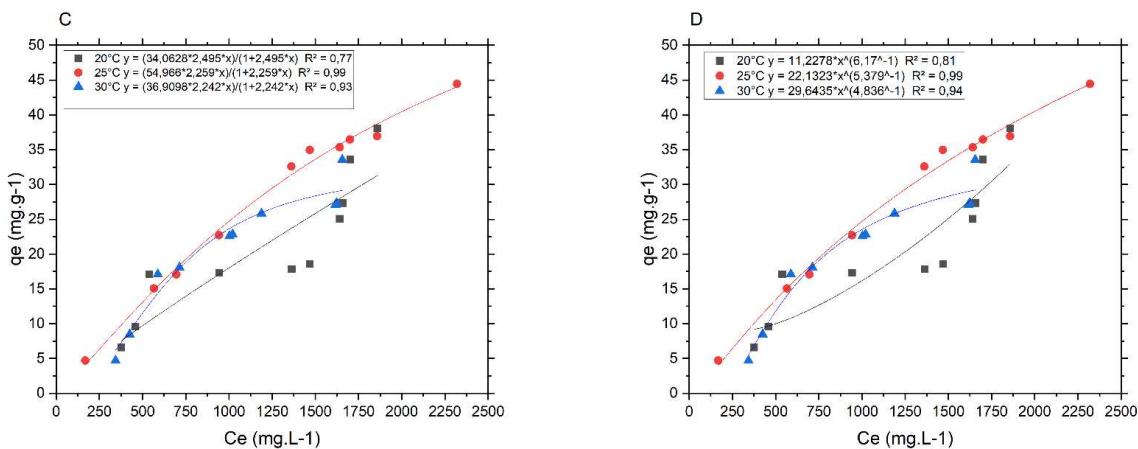
Para obter informações sobre o processo de adsorção do DCF pelos adsorventes em estudo, realizou-se o ensaio de adsorção variando a concentração inicial do fármaco nas faixas de temperatura de 20°C, 25°C e 30°C. Com os dados obtidos no equilíbrio de adsorção, foram adaptados aos modelos matemáticos não linearizados de Langmuir (Equação 2) e Freundlich (Equação 4) pelo software OriginLab, indicados nas Figuras 30, 31 e 32.

Figura 30 - Ajuste matemático das isotermas de Langmuir (A) e Freundlich (B) para carvão ativado a pH 6,5 e massa 1,5 g.



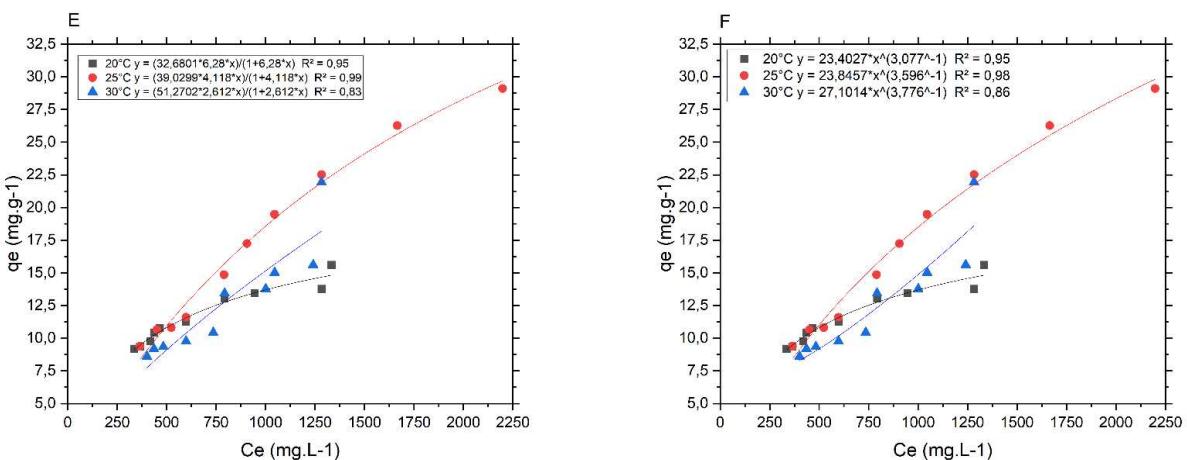
Fonte: Autor, 2024.

Figura 31 - Ajuste matemático das isotermas de Langmuir (C) e Freundlich (D) para dregs a pH 7,5 e massa 0,5 g.



Fonte: Autor, 2024.

Figura 32 - Ajuste matemático das isotermas de Langmuir (E) e Freundlich (F) para grits a pH 7,5 e massa 1,5 g.



Fonte: Autor, 2024.

A Tabela 21 apresenta os parâmetros obtidos pelos cálculos e ajuste aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para os testes isotérmicos.

Tabela 21 - Ajustes aos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich para adsorção do DCF pelos adsorventes carvão ativado, dregs e grits.

| Adsorvente | Modelo | Parâmetros | Temperatura (°C) | | |
|-----------------------|-------------------|---|-------------------------|-----------|-----------|
| | | | 20 | 25 | 30 |
| Carvão Ativado | Langmuir | q_{max} (mg.g ⁻¹) | 118,99 | 136,14 | 190,81 |
| | | k_L (L.mg ⁻¹) | 9,52 | 3,18 | 2,89 |
| | | R² | 0,86 | 0,99 | 0,9 |
| | Freundlich | k_F (mg ¹⁻ (1/n)(g ⁻¹)L ^{1/n}) | 52,43 | 55,71 | 55,78 |
| | | n | 2,69 | 3,75 | 4,05 |
| | | 1/n | 0,37 | 0,27 | 0,26 |
| | | R² | 0,87 | 0,99 | 0,89 |
| Dregs | Langmuir | q_{max} (mg.g ⁻¹) | 34,06 | 54,97 | 36,91 |
| | | k_L (L.mg ⁻¹) | 2,5 | 2,26 | 2,24 |
| | | R² | 0,77 | 0,99 | 0,93 |
| | Freundlich | k_F (mg ¹⁻ (1/n)(g ⁻¹)L ^{1/n}) | 11,23 | 22,13 | 29,64 |
| | | n | 6,17 | 5,38 | 4,84 |
| | | 1/n | 0,16 | 0,19 | 0,21 |
| | | R² | 0,81 | 0,99 | 0,94 |
| Grits | Langmuir | q_{max} (mg.g ⁻¹) | 32,68 | 39,03 | 51,27 |
| | | k_L (L.mg ⁻¹) | 6,28 | 4,12 | 2,61 |
| | | R² | 0,95 | 0,99 | 0,83 |
| | Freundlich | k_F (mg ¹⁻ (1/n)(g ⁻¹)L ^{1/n}) | 23,4 | 23,85 | 27,1 |
| | | n | 3,08 | 3,6 | 3,78 |
| | | 1/n | 0,33 | 0,28 | 0,27 |
| | | R² | 0,95 | 0,98 | 0,86 |

Fonte: Autor, 2024.

Com os testes das isotermas de Langmuir e Freundlich, pôde-se analisar os coeficientes de correlação (R^2) do ajuste de cada modelo, a capacidade máxima de adsorção (q_{max}), valores de k_L , k_F , n e $1/n$ indicados nas Figuras 30, 31 e 32 e Tabela 21.

Para o carvão ativado, a capacidade de adsorção máxima (q_{max}) aumentou consideravelmente com a elevação da temperatura, passando de 118,99 mg.g⁻¹ a 20 °C para 190,81 mg.g⁻¹ a 30 °C. Isso indica um comportamento endotérmico típico, com maior ativação de sítios ativos a temperaturas mais elevadas. No modelo de Langmuir, o coeficiente de afinidade k_L apresentou uma tendência de redução com o aumento da temperatura, sugerindo que, apesar do aumento na capacidade de adsorção, a afinidade específica entre adsorvato e adsorvente foi ligeiramente reduzida, o que pode ser relacionado à

competição entre as moléculas ou à reorganização de sítios ativos. No modelo de Freundlich, os valores de k_F foram relativamente estáveis, entre 52,43 e 55,78, o que confirma uma boa capacidade de adsorção em superfície heterogênea. Já o parâmetro n , que indica a favorabilidade do processo adsorptivo, aumentou com a temperatura (de 2,69 para 4,05), reforçando que o processo se tornou mais eficiente em condições térmicas mais altas. Os valores de $1/n$, por sua vez, diminuíram de 0,37 para 0,26, o que indica uma maior intensidade da adsorção e maior tendência à quimissorção. Os coeficientes de determinação R^2 foram elevados nos dois modelos, destacando-se 0,99 a 25 °C.

O dregs apresentou seu maior valor de q_{max} (54,97 mg.g⁻¹) a 25 °C, o que sugere uma temperatura ideal para a máxima eficiência de adsorção com esse material. A queda da capacidade máxima a 30 °C (36,91 mg.g⁻¹) pode estar relacionada à instabilidade térmica, saturação ou até colapso parcial da estrutura porosa do material, reduzindo os sítios ativos disponíveis. O coeficiente k_L manteve-se estável (entre 2,24 e 2,5 L.mg⁻¹), indicando uma afinidade constante entre o adsorvente e o DCF em todo o intervalo de temperatura testado. Os valores de n oscilaram levemente, mantendo-se acima de 4, o que indica que o processo permaneceu favorável. No entanto, $1/n$ aumentou de 0,16 para 0,21 com a elevação da temperatura, o que pode representar uma diminuição na intensidade da adsorção, contrastando com o aumento de k_F e sugerindo que a adsorção ocorre de forma mais distribuída em sítios com menor energia. Os coeficientes R^2 foram satisfatórios, especialmente a 25 °C e 30 °C, com bom ajuste em ambos os modelos.

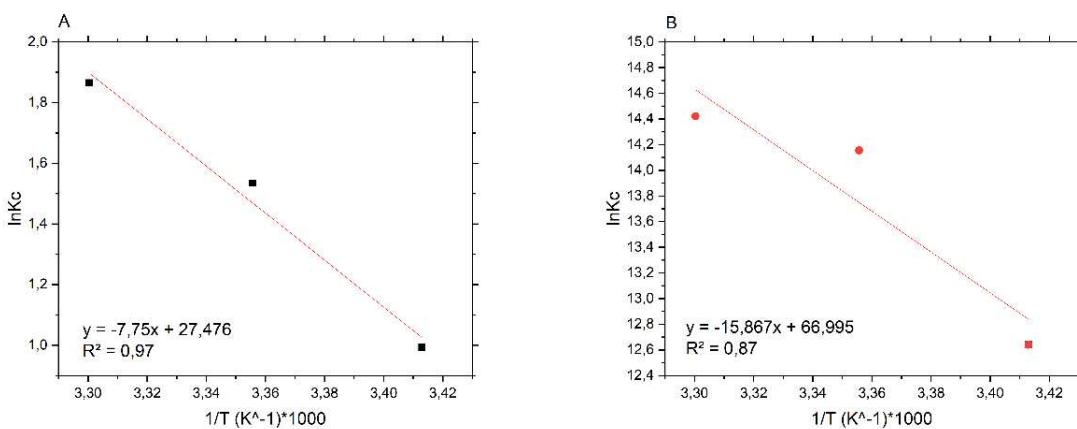
Para o grits, observou-se um aumento consistente na capacidade máxima de adsorção, de 32,68 mg.g⁻¹ a 20 °C para 51,27 mg.g⁻¹ a 30 °C, indicando também um processo endotérmico. O coeficiente k_L diminuiu com o aumento da temperatura, assim como observado no carvão ativado. O modelo de Freundlich indicou um ligeiro aumento no valor de k_F (de 23,4 para 27,1), compatível com o crescimento da q_{max} , e com R^2 satisfatórios. Os valores de n também aumentaram com a temperatura (de 3,08 para 3,78), enquanto os valores de $1/n$ diminuíram (de 0,33 para 0,27), o que aponta para uma adsorção mais favorável e intensa em temperaturas mais elevadas, com indícios de interação química predominante. Os coeficientes R^2 foram elevados para ambos os modelos em todas as temperaturas, especialmente para Langmuir, evidenciando a coexistência entre adsorção em monocamadas e em superfícies heterogêneas.

Os três materiais adsorventes demonstraram comportamento endotérmico, com melhora da capacidade adsorptiva com o aumento da temperatura, embora o dregs tenha

apresentado uma queda em q_{\max} a 30 °C, possivelmente por efeitos estruturais ou saturação precoce. O carvão ativado apresentou os maiores valores de q_{\max} em todas as temperaturas, sendo o adsorvente mais eficiente do estudo. O modelo de Langmuir ajustou-se melhor para o carvão ativado, principalmente a 30 °C, sugerindo predominância de adsorção em monocamadas e sítios homogêneos. O grits, por sua vez, demonstrou bom desempenho no modelo de Freundlich a 30 °C, com indícios de adsorção em multicamadas e em superfície heterogênea. Já para os dregs, houve uma coexistência equilibrada entre os dois modelos, com melhores ajustes a 25 °C. Os parâmetros k_L , k_F , n e $1/n$ corroboram essas observações, apontando afinidades e intensidades variadas, mas sempre dentro de um intervalo que indica adsorção favorável e, muitas vezes, com tendência à quimissorção, especialmente nas temperaturas mais altas.

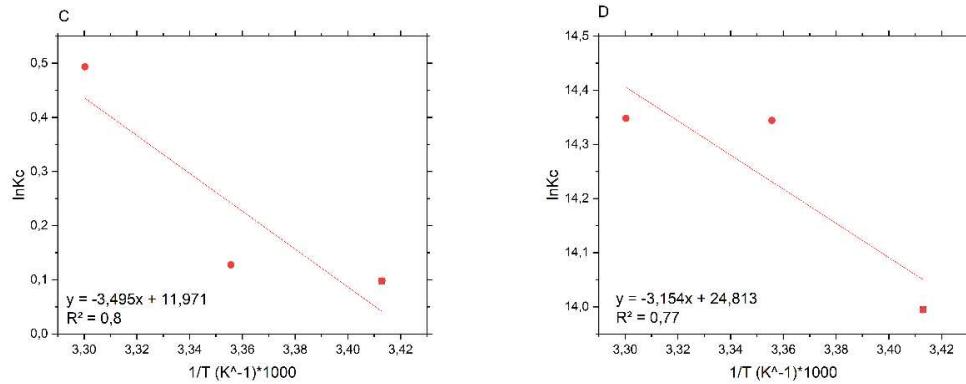
Quanto ao estudo termodinâmico, os resultados obtidos nos testes isotérmicos foram aplicados aos parâmetros termodinâmicos a fim de se analisar o processo adsorptivo de DCF pelos materiais em estudo, calculando-se a energia livre de Gibbs (ΔG°) (Equação 12), a variação de entalpia (ΔH°) e a variação de entropia (ΔS°), que são calculadas a partir da inclinação e interceptação da equação de Van't Hoff (Equação 13). Nas Tabelas 22 e 23 e nas Figuras 33, 34 e 35 estão apresentados os valores calculados dos parâmetros termodinâmicos para cada adsorvente e temperatura.

Figura 33 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção do DCF pelo carvão ativado pelo modelo de Langmuir (A) e Freundlich (B).



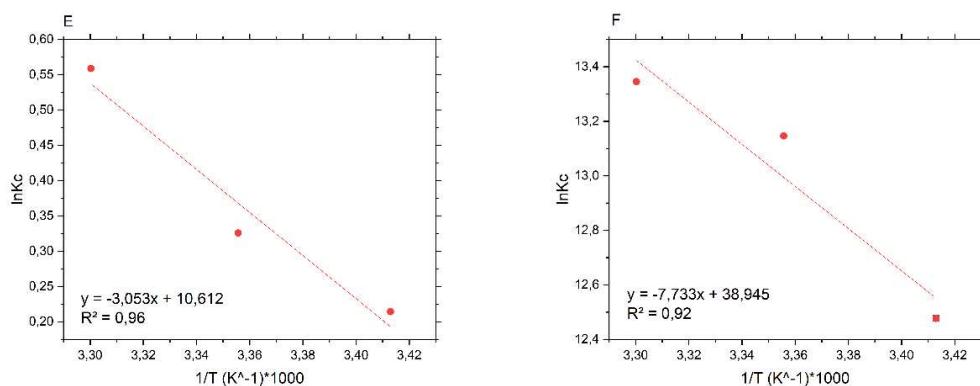
Fonte: Autor, 2024.

Figura 34 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção do DCF pelo dregs pelo modelo de Langmuir (C) e Freundlich (D).



Fonte: Autor, 2024.

Figura 35 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção do DCF pelo grits pelo modelo de Langmuir (E) e Freundlich (F).



Fonte: Autor, 2024.

Tabela 22 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção do DCF pelos adsorventes carvão ativado, dregs e grits pelos parâmetros de Langmuir.

| Adsorvente | Temperatura | k_L | Lnk_C | ΔG ¹⁾ | ΔH ¹⁾ | ΔS ^{1).} | R² |
|-------------------|--------------------|----------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|--|----------------------|
| | (K) | | | (KJ.mol ⁻¹) | (KJ.mol ⁻¹) | (JK ⁻¹ .mol ⁻¹) | |
| Carvão | 293 | 9,52 | 0,99 | -2419,3 | 64,43 | 228,44 | 0,97 |
| Ativado | 298 | 3,18 | 1,54 | -3802 | | | |
| | 303 | 2,89 | 1,87 | -4698,2 | | | |
| Dregs | 293 | 2,5 | 0,1 | -238,1 | 29,06 | 99,53 | 0,8 |
| | 298 | 2,26 | 0,13 | -315,6 | | | |
| | 303 | 2,24 | 0,49 | -1242,9 | | | |
| Grits | 293 | 6,28 | 0,21 | -521,8 | 25,38 | 88,23 | 0,96 |
| | 298 | 4,12 | 0,33 | -806,7 | | | |
| | 303 | 2,61 | 0,56 | -1407,6 | | | |

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 23 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção do DCF pelos adsorventes carvão ativado, dregs e grits pelos parâmetros de Freundlich.

| Adsorvente | Temperatura | K_F | Lnk_C | ΔG | ΔH | ΔS | R² |
|-------------------|--------------------|----------------------|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|----------------------|
| | (K) | | | (KJ.mol ⁻¹) 1) | (KJ.mol ⁻¹) 1) | (JK ⁻¹ .mol ⁻¹) 1) | |
| Carvão | 293 | 52,43 | 12,64 | -30793,5 | 131,92 | 556,99 | 0,87 |
| Ativado | 298 | 55,71 | 14,15 | -35068,7 | | | |
| | 303 | 55,78 | 14,42 | -36329,7 | | | |
| Dregs | 293 | 11,23 | 14 | -34090,9 | 26,22 | 206,3 | 0,77 |
| | 298 | 22,13 | 14,34 | -35538,9 | | | |
| | 303 | 29,64 | 14,35 | -36144,5 | | | |
| Grits | 293 | 23,4 | 12,48 | -30393,9 | 64,29 | 323,79 | 0,92 |
| | 298 | 23,85 | 13,15 | -32570,8 | | | |
| | 303 | 27,1 | 13,35 | -33619,2 | | | |

Fonte: Autor, 2024.

Sabe-se que o modelo de Langmuir pressupõe que há a formação de uma monocamada uniforme de adsorvato nos sítios ativos do adsorvente e, os parâmetros termodinâmicos ajustados ao modelo apresentou resultados satisfatórios, especialmente pelo carvão ativado e o grits com coeficientes de correlação de 0,97 e 0,96, respectivamente. O R² do grits foi inferior, porém satisfatório, com o valor de R² de 0,8. Já o modelo de Freundlich, que descreve a adsorção em multicamadas e em superfícies heterogêneas, mostrou menor adequação geral, entretanto satisfatória, variando entre valores de R² de 0,77 a 0,92.

No caso do carvão ativado, os parâmetros termodinâmicos indicaram um processo de adsorção favorável e espontâneo em toda a faixa de temperatura analisada. Os valores de ΔG que variaram entre -2419,3 e -4698,2 KJ.mol⁻¹ no modelo de Langmuir e entre - 30793,5 e - 36,329,7 KJ.mol⁻¹ no modelo de Freundlich, reforçando a espontaneidade do sistema. A entalpia com valores positivos de 64,43 KJ.mol⁻¹ no modelo de Langmuir e 131,92 KJ.mol⁻¹ no modelo de Freundlich indica um processo endotérmico no qual a eficiência da adsorção aumenta com o aumento da temperatura. Ademais, os valores de ΔS, sendo de 228,44 JK⁻¹.mol⁻¹ no modelo de Langmuir e 556,99 JK⁻¹.mol⁻¹ no modelo de Freundlich, sugerem um aumento na desordem do sistema durante o processo de adsorção, possivelmente devido à liberação de moléculas de adsorvato DCF previamente adsorvidas no material.

Os dregs, por sua vez, apresentaram menor eficiência na adsorção do DCF, com valores de ΔG variando entre -238,1 e -1242,9 KJ.mol⁻¹ no modelo de Langmuir e entre -34090,9 e -36144,5 KJ.mol⁻¹ no modelo de Freundlich, porém os resultados também indicam espontaneidade no processo de adsorção. A entalpia, sendo de 29,06 KJ.mol⁻¹ no modelo de Langmuir e 26,22 KJ.mol⁻¹ no modelo de Freundlich indicam um processo endotérmico, embora menos intenso do que o observado no carvão ativado. Já a menor variação entrópica, sendo de 99,53 JK⁻¹.mol⁻¹ no modelo de Langmuir e 206,3 JK⁻¹.mol⁻¹ no modelo de Freundlich sugere interações menos dinâmicas entre o adsorvente e o adsorvato.

Os grits demonstraram características intermediárias entre o dregs e o carvão ativado, com valores de ΔG variando entre -521,8 e -1407,6 KJ.mol⁻¹ no modelo de Langmuir e -30393,9 a -33619,2 KJ.mol⁻¹ no modelo de Freundlich, indicando adsorção espontânea. O ΔH positivo de 25,38 KJ.mol⁻¹ no modelo de Langmuir e 64,29 KJ.mol⁻¹ no modelo de Freundlich reflete o caráter endotérmico do sistema, enquanto os valores de ΔS de 88,23 JK⁻¹.mol⁻¹ no modelo de Langmuir e 323,79 JK⁻¹.mol⁻¹ no modelo de Freundlich indicam uma moderada contribuição entrópica, isto é, moderada desordem no sistema. O elevado R^2 em ambos os modelos sugerem que a adsorção pelo grits pode ser bem descrita por superfícies homogêneas e heterogêneas.

6 CONCLUSÕES

Os resíduos industriais grits e dregs, subprodutos provenientes da indústria de celulose e papel, demonstraram potencial como adsorventes alternativos para a remoção do diclofenaco de sódio (DCF), um contaminante orgânico emergente. Esses materiais apresentam-se como alternativas ambientalmente sustentáveis e economicamente viáveis, devido à sua disponibilidade, baixo custo e características físico-químicas favoráveis. Dentre essas características, destacam-se os elevados teores de carbonato de cálcio, a presença de minerais diversos e grupos funcionais, além de um pH de ponto de carga zero (PCZ) favorável à adsorção de ânions como o DCF.

Nos estudos cinéticos, os tempos de equilíbrio obtidos foram de 45 minutos para o dregs e 100 minutos para o grits, ambos inferiores ao tempo necessário para o carvão ativado nas mesmas condições experimentais, o que representa uma vantagem operacional significativa. Os dados ajustaram-se adequadamente aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, sugerindo que o processo de adsorção envolve tanto interações físico-químicas quanto a influência da concentração do adsorvato. O modelo de Elovich também apresentou bom ajuste, especialmente para o dregs, indicando que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas, com energia de ativação crescente ao longo do tempo de contato. Quanto ao modelo de difusão intrapartícula de Weber–Morris, observou-se que a adsorção não é controlada exclusivamente por difusão intrapartícula, visto que as curvas não interceptam a origem, sugerindo a ocorrência de múltiplas etapas no processo, incluindo difusão de filme e difusão nos poros.

Nos estudos isotérmicos, os modelos de Langmuir e Freundlich apresentaram bom ajuste para todos os adsorventes, indicando que a adsorção ocorre tanto em monocamadas, com sítios homogêneos, quanto em multicamadas, em superfícies heterogêneas. A capacidade máxima de adsorção do grits foi de $51,27 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a 30°C , e do dregs foi de $54,97 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a 25°C .

Os parâmetros termodinâmicos indicaram que os processos de adsorção foram espontâneos e endotérmicos, com maior intensidade para o carvão ativado, seguido do grits e, posteriormente, do dregs. Ainda que o carvão ativado tenha se destacado pela maior eficiência adsorptiva, os resíduos industriais apresentaram resultados promissores,

principalmente pela rapidez no tempo de equilíbrio, custo reduzido e possibilidade de reaproveitamento de resíduos sólidos industriais.

Dessa forma, conclui-se que os materiais grits e dregs constituem alternativas sustentáveis e complementares para a remoção de DCF e outros contaminantes orgânicos emergentes aniónicos, promovendo a mitigação de impactos ambientais e a valorização de resíduos. Recomenda-se, em trabalhos futuros, a investigação de métodos de ativação térmica ou química desses adsorventes, com o intuito de potencializar sua eficiência e ampliar sua aplicação em sistemas de tratamento de águas e efluentes.

REFERÊNCIAS

ABDALLAH, O.; DWIVEDI, P. Optimization of Pharmaceutical Wastewater Treatment by Biosorption using genetic algorithm. **Green Chemistry & Technology Letters**, v. 6, n. 2, p. 31-38, 2020. Disponível em: <https://ssrn.com/abstract=3774650>. Acesso em: 11 mar. 2025.

ALMEIDA, H. C.; SILVEIR, C. B. da.; ERNANI, P. R.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, D. Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (dregs). **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1669–1672, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700032>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/LBw6YqnWdCsm8yT9W4CYcJh/>. Acesso em: 10 ago. 2024.

AL-YOUSEF, H. A.; ALOTAIBI, B. M.; AOUAINI, F.; SELLAOUI, L.; PETRICIOLET, A. B. Adsorption of ibuprofen on cocoa shell biomass-based adsorbents: Interpretation of the adsorption equilibrium via statistical physics theory. **Journal of Molecular Liquids**, v. 331, n. 1, p. 116597, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116597>. Disponível em: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=edselp&AN=S0167732221004220&lang=pt-br&site=eds-live>. Acesso em: 9 maio 2023.

APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 24. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 2023.

ARABKHANI, P.; JAVADIAN, H.;ASFARAM, A.; ATEIA, M. Decorating graphene oxide with zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) and pseudo-boehmite offers ultra- high adsorption capacity of diclofenac in hospital effluents. **Chemosphere**, v. 271, p. 129610, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129610>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653521000801?via%3Dihub>. Acesso em: 11 mar. 2025.

ARAUJO, A. A. P. **Poluentes emergentes:** Contexto legal e impactos ambientais da fármaco-contaminação. 2021. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/47129>. Acesso em: 02 ago. 2023.

ARAUJO, L. A.; BEZERRA, C. O.; CUSIOLI, L. F.; RODRUGUEZ, M. T.; GOMES, R. G.; BERGAMASCO, R. Diclofenac adsorption using a low-cost adsorbent derived from Guazuma ulmifolia Lam. fruit via chemical and thermal treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106629, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106629>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343721016067>. Acesso em: 10 maio. 2023.

ASL, S. M. H.; GHADI, A.; BAEI, M. S.; JAVADIAN, H.; MAGHSUDI, M.; KAZEMIAN, H. Porous catalysts fabricated from coal fly ash as cost-effective alternatives for industrial applications: A review. **Fuel**, v. 217, p. 320–342, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.111>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236117316939?casa_token=yijKVEwRtdYAAAAAA:mSljHV-nTRvg4Vrg-2ZHm-

3uD1iVN9bzW5LrXsP7WV3pNEm7-x9kKgCgJEQzjanucJwz6DgsJpfV. Acesso em: 21 ago. 2023.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. **Jounal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 83-88, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.033>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979704010537>. Acesso em: 09 mai. 2023.

BEZERRA, R. B. S. **Biopolímeros derivados da celulose para a aplicação na adsorção/dessorção do fármaco amitriptilina em meio aquoso**. 2016. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Federal do Piauí, 2016. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2016/11/Biopol%C3%ADmeros-derivados-da-celulose-para-a-aplica%C3%A7%C3%A3o-na-adsor%C3%A7%C3%A3o-dessor%C3%A7%C3%A3o-do-f%C3%A1rmaco-amitriptilina-em-meio-aquoso.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2023.

BAJPAI, P. Basic overview of pulp and paper manufacturing process. **Green Chemistry and Sustainability in Pulp and Paper Industry**. Cham: Springer, 2015. Cap. 2, p. 11-39. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-18744-0_2. Acesso em: 08 ago. 2024.

BLANKENSTEIN, G. M. P.; PHILLIP, J. A. O descarte de medicamentos e a Política Nacional de Resíduos Sólidos: uma motivação para a revisão das normas sanitárias. **Revista de Direito Sanitário**, v. 19, n. 1, p. 50–74, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.11606/issn.2316-9044.v19i1p50-74>. Disponível em: <https://www.revistas.usp.br/rdisan/article/view/148124>. Acesso em: 10 abr. 2023.

BRANCO, N. M. C.; ALBERT, A. L. M.; ROMAO, C. M. C. P. A. Poluentes emergentes: Antimicrobianos no ambiente, a educação ambiental e o aspecto regulatório nacional e internacional. **Research, Society and Development**, v. 10 n. 8, p. 16910817083. 2021. DOI: <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i8.17083>. Disponível em: <https://rsdjurnal.org/index.php/rsd/article/view/17083>. Acesso em: 10 abr. 2023.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, 3 ago. 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em: 18 ago. 2023.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. **Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021**. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em: 18 ago. 2023.

CHANDRA, S.; HASSAN, A.; ALAM, A.; DAS, N. Rapid and Efficient Removal of Diverse Anionic Water Contaminants Using a Guanidium-Based Ionic Covalent Organic Network (iCON). **ACS Applied Polymer Materials**, v. 4, n. 9, p. 6630-6641, 2022. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsapm.2c00989>. Acesso em: 9 mai. 2023.

CHIAVELII, H. G. B.; TORRECILHAS, A. R.; SELLA, M. R.; CARDOSO, M. A. P. **Remoção de fármacos por adsorção em carvão ativado granular e pulverizado em águas de abastecimento.** In: Congresso de Engenharia de Produção, 9., 2019, Ponta Grossa. Anais [...] Ponta Grossa: [s.n.], 2019. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Arthur-Torrecilhas/publication/339415886_Remocao_de_farmacos_por_adsorcao_em_carvao_ativado_granular_e_pulverizado_em_aguas_de_abastecimento_Drug_removal_by_adsorption_on_granular_activated_carbon_and_pulverized_activated_carbon_in_water_sup/ links/5e504752458515072dafb7ff/Remocao-de-farmacos-por-adsorcao-em-carvao-ativado-granular-e-pulverizado-em-aguas-de-abastecimento-Drug-removal-by-adsorption-on-granular-activated-carbon-and-pulverized-activated-carbon-in-water-s.pdf. Acesso em: 10 abr. 2023.

CIMED. **Bula do diclofenaco resinato – genérico.** [S.l.]: CIMED, 2023. Disponível em: <https://consultas.anvisa.gov.br>. Acesso em: 09 abr. 2025.

COELHO, E. R. C.; BREGA, R. S. Evaluation of a pilot system for removal of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and absorbance determination after clarification and adsorption on granular activated carbon. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 28, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-415220220170>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/W9mzCZrxsytxPvgY6ZK6wbg/?lang=en#>. Acesso em: 22 ago. 2023.

COMISSÃO EUROPEIA. Abordagem Estratégica da União Europeia relativa aos Produtos Farmacêuticos no Ambiente. Bruxelas: CE, 2019. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:52019DC0128&from=EN>. Acesso em: 11 abr. 2023.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 3 mai. 2023.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 maio 2011. Disponível em: http://www.adasa.df.gov.br/images/stories/anexos/8Legislacao/Res_CONAMA/Resolucao_CONAMA_430_2011.pdf. Acesso em: 18 ago. 2023.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment.** Florida: CRC Press, 1999.

COSTA, J. I. M.; RUBIO, M. I. M.; RAMOS, R. L. Degradation of emerging contaminants diclofenac, sulfamethoxazole, trimethoprim and carbamazepine by

bentonite and vermiculite at a pilot solar compound parabolic collector. **Catalysis Today**, v. 341, p. 26–36, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.021>. Disponível no link: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586118310010?via%3Dihub>. Acesso em: 4 mai. 2023.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E.; WILSON, L. D.; MORIN-CRINI, N. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 195–213, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-018-0786-8>. Acesso em: 21 ago. 2023.

DECISÃO de execução (UE) 2015/495 da comissão, de 20 de março de 2015. Estabelece uma lista de vigilância das substâncias para monitorização a nível da União no domínio da política da água nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu. [S.l.: s.n], 2015. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015D0495>. Acesso em: 3 maio 2023.

DEMBOGURSKI, L. S. Remoção dos poluentes emergentes paracetamol e diclofenaco sódico por adsorção em carvão ativado em pó. 2019. **Trabalho de Conclusão de Curso** (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2019. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/200312>. Acesso em 10 abr. 2023.

DINIZ, V.; GASPARINI FERNANDES CUNHA, D.; RATH, S. Adsorption of recalcitrant contaminants of emerging concern onto activated carbon: A laboratory and pilot-scale study. **Journal of environmental management**, v. 325, n. 1, p. 116489, 2023. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.116489. Disponível em: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cmedm&AN=36257229&lang=pt-br&site=eds-live>. Acesso em: 9 maio. 2023.

DOKE, K. M.; KHAN, E. M. Adsorption thermodynamics to clean up wastewater; critical review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 12, n.1, p. 25–44, 2013. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11157-012-9273-z>. Acesso em: 12 de agosto de 2024.

DUARTE, I. J. M. LIMA, T. M. I. O.; FRANÇA, A. M. M.; BUARQUE, H. L. B.; NASCIMENTO, R. F. Adsorption of caffeine using steel wastes. **Environmental science and pollution research international**, v. 29, n. 53, p. 79977–79994, 2022. DOI: 10.1007/s11356-022-19582-4. Disponível em: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cmedm&AN=35290582&lang=pt-br&site=eds-live>. Acesso em: 9 mai. 2023.

ELEUTÉRIO, R. V.; SIMÃO, L.; LEMES, P.; HOTZA, D. Evaluation of As-Received Green Liquor Dregs and Biomass Ash Residues from a Pulp and Paper Industry as Raw Materials for Geopolymers. **Minerals**, v. 13, n.9, p. 1158, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/min13091158>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-163X/13/9/1158>. Acesso em: 10 abr. 2025.

EL-GIBALY, I.; SAMY, E. Development and evaluation of a prolonged-release matrix tablets of diclofenac sodium resinate. **Bulletin of Pharmaceutical Sciences. Assiut**, v. 21, n. 2, p. 185–202, 1998. DOI: <https://dx.doi.org/10.21608/bfsa.1998.67983>. Disponível em: https://journals.ekb.eg/article_67983.html. Acesso em: 09 abr. 2025.

ELLEPOLA, N.; OGAS, T.; GURUNG, R.; TURNER, D. N.; MALDONADO- TORRES, S.; TELLO-ABURTO, R.; PATIDAR, P. L.; ROGELJ, S.; PIYASENA, M.; RUBASINGHEGE, G. A toxicological study on photo-degradation products of environmental ibuprofen: Ecological and human health implications. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 188, p. 109892, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109892>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0147651319312230>. Acesso em: 9 ago. 2023.

FARAGE, R. M. P.; QUINA, M. J.; FERREIRA, L. G.; SILVA, M. C. SOUZA, J. J. L. L.; TORRES, C. M. M. E. Kraft pulp mill dregs and grits as permeable reactive barrier for removal of copper and sulfate in acid mine drainage. **Scientific reports**, v. 10, n. 1, p. 4083, 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-60780-2. Disponível em: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cmedm&AN=32139748&lang=pt-br&site=eds-live>. Acesso em: 31 maio. 2023.

FARMACOPEIA BRASILEIRA. **Diclofenaco potássico**. [S.l.: s.n], 2019. Disponível em: <http://bibliotecadigital.anvisa.ibict.br/jspui/handle/anvisa/1155>. Acesso em: 9 ago. 2023.

FEDERAL OFFICE FOR THE ENVIRONMENT. **Water protection: removal of micropollutants**. [S.l.: s.n], 2024. Disponível em: <https://www.bafu.admin.ch/bafu/en/home/topics/water/info-specialists/state-of-waterbodies/state-of-watercourses/water-quality-in-watercourses/micropollutants-in-watercourses.html>. Acesso em: 10 ago. 2024.

FERRAH, N.; MERGHACHE, D.; MEFTAH, S.; BENBELLIL, S. A new alternative of a green polymeric matrix chitosan/alginate-polyethylenimine-methylene phosphonic acid for pharmaceutical residues adsorption. **Environmental science and pollution research international**, v. 29, n. 9, p. 13675–13687, 2022. DOI: 10.1007/s11356-021-16599-z. Disponível em: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cmedm&AN=34595701&lang=pt-br&site=eds-live>. Acesso em: 9 maio. 2023.

FERREIRA, T. A. **Tratamento do poluente emergente 17 α -etinilestradiol utilizando processo oxidativo avançado foto-Fenton**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, Brasil. Disponível em: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=edsbas&AN=edsbas.13404B97&lang=pt-br&site=eds-live>. Acesso em: 19 abr. 2023.

FREUNDLICH, H. About the adsorption in solutions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-470, 1907.

FRIZZO, S. M. B.; SILVA, M. C. M.; MARTINS, A. F.; FOELKEL, C. E. Metodologia alternativa para o tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft. **Ciência Florestal**, v. 4, n. 1, p. 159–167, 1999. DOI: <https://doi.org/10.5902/19805098305>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cflo/a/7C8QXpHPGS4rdXw89XVqfLR/abstract/?lang=pt#top>. Acesso em: 12 mar. 2025.

GADORE, V.; MISHRA, S. R.; AHMARUZZAMAN, M. Bio-inspired sustainable synthesis of novel SnS 2 /biochar nanocomposite for adsorption coupled

photodegradation of amoxicillin and congo red: Effects of reaction parameters, and water matrices. **Journal of environmental management**, v. 334, p. 117496, 2023. DOI: 10.16/j.jenvman.2023.117496. Disponível em: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cmedm&AN=36801688&lang=pt-br&site=eds-live>. Acesso em: 8 maio. 2023.

GARCIA, J. I.; DOBADO, J. A.; FLORES, F. G. C. **Emerging pollutants:** origin, structure, and properties. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH, 2018. Disponível em: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=edsebk&AN=1626806&lang=pt-br&site=eds-live>. Acesso em: 25 abr. 2023.

GEBRESEMATI, M.; GABBIYE, N.; SAHU, O. Sorption of cyanide from aqueous medium by coffee husk: Response surface methodology. **Journal of applied research and technology**, v. 15, n. 1, p. 27-35, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jart.2016.11.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1665642317300032>. Acesso em: 05 mar. 2024.

GEORGIN, J.; MARQUES, B. S.; SALLA, J. S.; FOLETTI, E. L.; ALLASIA, D.; DOTTO, G. L. Removal of Procion Red dye from colored effluents using H₂SO₄ - /HNO₃ -treated avocado shells (*Persea americana*) as adsorbent. **Environmental science and pollution research international**, v. 25, n. 7, p. 6429–6442, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-0975-1. Disponível em: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cmedm&AN=29249030&lang=pt-br&site=eds-live>. Acesso em: 30 ago. 2023.

GOLDSTEIN, J. I., NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W. M.; SCOTT, J. H. J.; JOY, D. C. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. 4. ed. New York: Springer, 2018.

GOMEZ, M. J.; MARTINEZ, M. J. B.; LACORTE, S.; ALBA, A. R. F.; AGUERA, A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. **Chemosphere**, v. 66, n. 6, p. 993–1002, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.051>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653506009908?via%3Dihub>. Acesso em: 02 maio 2023.

GOMEZ, S.; GIOVANNINI, T.; CAPPELLI, C.; ROJAS-VALENCIA, N.; RESTREPO, A. Ring Vibrations to Sense Anionic Ibuprofen in Aqueous Solution as Revealed by Resonance Raman. **Molecules**, v. 27, n. 2, p. 442, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27020442>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/2/442>. Acesso em: 09 maio 2023.

GONÇALVES, H. S. Substituição da cal hidratada por lama de cal, resíduo da indústria de celulose, na produção de argamassas de múltiplo uso. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) — Universidade Estadual Norte Fluminense, Rio de Janeiro, Brasil. Disponível em: <https://uenf.br/posgraduacao/engenharia-civil/wp-content/uploads/sites/3/2022/10/Dissertacao-Mauricio-Menezes-de-Feria-filho.pdf>. Acesso em: 31 maio 2023.

GRASSI, M.; KAYKIOGLU, G.; BELGIORNO, V.; LOFRANO, G. Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. In: LOFRANO, G. (org.). **Emerging compounds removal from wastewater**. Dordrecht: Springer, 2012. P. 15-37. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-3916-1_2. Acesso em: 19 abr. 2023.

HACIOSMANOGLU, G. G.; MEJIAS, C.; MARTIN, J.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: A comprehensive review. **Journal of environmental management**, v. 317, p. 115397, 2022. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115397. Disponível em: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cmedm&AN=35660825&lang=pt-br&site=eds-live>. Acesso em: 9 maio 2023.

HAKI, M. A.; IMGHARN, A.; AARAB, N.; HSINI, A.; ESSEKRI, A.; LAABD, M.; JAZOULI, H.; ELAMINE, M.; LAKHMI, R.; ALBOURINE, A. Efficient removal of crystal violet dye from aqueous solutions using sodium hydroxide-modified avocado shells: kinetics and isotherms modeling. **Water Science and Technology**, v. 85, n. 1, p. 433–448, 2022. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2021.451>. Disponível em: <https://iwaponline.com/wst/article/85/1/433/84643/Efficient-removal-of-crystal-violet-dye-from>. Acesso em: 31 maio. 2023.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032959298001125>. Acesso em: 13 mar. 2025.

ITODO, A. U.; ITODO, H. U.; GAFAR, M. K. Estimation of specific surface area using Langmuir isotherm method. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 14, n. 4, p. 141-145, 2010. Disponível em: <http://www.ajol.info/index.php/jasem/article/view/63287/51169>. Acesso em: 01 jun. 2023.

KAZEMI, M. S.; SOBHANI, A. CuMn₂O₄/chitosan micro/nanocomposite: Green synthesis, methylene blue removal, and study of kinetic adsorption, adsorption isotherm experiments, mechanism and adsorbent capacity. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 104754, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104754>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535223002162>. Acesso em: 1 jun. 2023.

KERMANSHAHI, R. K.; KHANIKI, G. J.; GOUDARZI, L. Biosorption of Cd +2 and Pb +2 by Exopolysaccharide Extracted from Lactobacillus fermentum 6b; Adsorption Isotherm and Kinetic Studies. **Iranian journal of public health**, v. 52, n. 3, p. 622– 632, 2023. DOI: 10.18502/ijph.v52i3.12145. Disponível em: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cmedm&AN=37124913&lang=pt-br&site=eds-live>. Acesso em: 01 jun. 2023.

KGOMO, H.; DUBE, S.; NINDI, M. M. Evaluating the Performance of Ball-Milled Silk Fibroin Films for Simultaneous Adsorption of Eight Pharmaceuticals from Water. **International journal of environmental research and public health**, v. 19, n. 22, p. 14922, 2022. DOI: 10.3390/ijerph192214922. Disponível em:

<https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=mdc&AN=36429640&lang=pt-br&site=eds-live>. Acesso em: 19 abr. 2023.

LAGE, I. M.; LIZANCOS, M. V.; BURGO, P. V.; FERNANDES, M. R.; HERRERO, C. V.; RODRIGUEZ, R. A.; CANO, M. M. Concretes and mortars with waste paper industry: Biomass ash and dregs. **Journal of environmental management**, v. 181, p. 863873, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.052>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479716304182>). Acesso em: 08 ago. 2024.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 6, p. 1145–1156, 1916. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja02263a001>. Acesso em: 01 jun. 2023.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical engineering research and design**, v. 109, p. 495–504, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263876216000691>. Acesso em: 17 nov. 2023.

LEAL, R. **Microscopia eletrônica de varredura e sua aplicação em materiais compósitos biodegradáveis**. 2019. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/30975/1/Monografia-Renata%20Leal.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2025.

LI, S.; WEN, J.; HE, B.; WANG, J.; HU, X.; LIU, J. Occurrence of caffeine in the freshwater environment: Implications for ecopharmacovigilance. **Environmental Pollution**, v. 263, p. 114371, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114371>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749119365108>. Acesso em: 3 maio. 2023.

LIMA, D. R. S.; AFONSO, R. J. C. F.; LIBANIO, M.; AQUINOL, S. F. Avaliação da remoção de fármacos e de desreguladores endócrinos em águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada. **Química Nova**, v. 37, p. 783–788, 2014. DOI: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140126>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/Rr998H6MwsmjCmzPXr9M3mx/?lang=pt>. Acesso em: 09 ago. 2023.

LIPPS, W. C.; BAXTER, T. E.; BRAUN-HOWLAND, E. **Standard methods committee of the american public health association**: 5220 Chemical Oxygen Demand (COD). Washington, D.C.: APHA Press. 2025. Disponível em: <https://www.standardmethods.org/doi/ref/10.2105/SMWW.2882.103?role=tab>. Acesso em: 09 maio. 2025.

LIU, Y.; WANG, L.; PAN, B.; WANG, C.; BAO, S.; NIE, X. Toxic effects of

diclofenac on life history parameters and the expression of detoxification-related genes in *Daphnia magna*. **Aquatic Toxicology**, v. 183, p. 104–113, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2016.12.020>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0166445X16303782>. Acesso em: 10 abr. 2025.

LONAPPAN, L.; ROUSSI, T.; KAUR BRAR, S.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 386–394, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.039>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417318588>. Acesso em: 11 mar. 2025.

LOPES, C. A.; ROLEDO, C.; DOS REIS, A. G. Moringa oleifera seed husks for methylene blue dye adsorption: kinetic, equilibrium, and thermodynamic analyses. **Revista Ambiente e Água**, v. 17, n. 1, p. 1-16, 2022. DOI: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2812>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ambiagua/a/jTrXpFHT3cz6nwghBkGWtSQ/>. Acesso em: 17 nov. 2023.

MARCELINO, N. V. A; CUBA, R. M. F.; TERAN, F. J. C. Reaproveitamento de sabugo de milho para potencial remoção de formulação comercial de glifosato em fase aquosa pela técnica de adsorção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 26, n. 4, p. 669–681, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-415220200088>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/cWhghSTg3Xc6Pgpb6jWcPZS/>. Acesso em: 10 maio. 2023.

MARKIEWICZ, K.; BIELINSKA, A. B.; LUKASZEWCZ, P.; STEPNOWSKI, P.; DOLZONEK, J. Insight into the Sorption of 5-Fluorouracil and Methotrexate onto Soil- pH, Ionic Strength, and Co-Contaminant Influence. **Molecules**, v. 26, n. 6, p. 1674, 2021. DOI: [10.3390/molecules26061674](https://doi.org/10.3390/molecules26061674). Disponível em: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cmedm&AN=33802784&lang=pt-br&site=eds-live>. Acesso em: 9 maio. 2023.

MARTINS, F.; MARTINS, J.; FERRACIN, L.; DACUNHA, C. Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1–2, p. 610–617, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.057>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389407001215>. Acesso em: 11 mar. 2025.

MASTRO, F.; CACACE, C.; TRAVERSA, A.; PALLARA, M.; COCOZZA, C.; MOTTOLA, F.; BRUNETTI, G. Influence of chemical and mineralogical soil properties on the adsorption of sulfamethoxazole and diclofenac in Mediterranean soils. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1186/s40538-022-00300-8>. Disponível em: <https://chembioagro.springeropen.com/articles/10.1186/s40538-022-00300-8>. Acesso em: 2 maio. 2024.

MATIAS, D. V. S. **Análise do potencial de valorização dos resíduos de Licor Verde da Indústria de Pasta de Papel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. 2012. Disponível no link:

<https://estudogeral.uc.pt/handle/10316/20446?mode=full>. Acesso em: 10 ago. 2024.

MCLINTOCK, I. S. Comments on the Elovich equation. **Journa of Catalysis**, v. 16, p. 126-128, 1970. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(70\)90204-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(70)90204-6). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951770902046#>. Acesso em: 16 abr. 2025.

MEDYKOWSKA, M.; WISNIEWSKA, M.; KARPISZ, K. S.; PANEK, R. Management of hazardous fly-ash energy waste in the adsorptive removal of diclofenac by the use of synthetic zeolitic materials. **Environmental science and pollution research international**, v. 30, n. 13, p. 36068–36079, 2023. DOI: 10.1007/s11356-022-24619-9. Disponível em: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cmedm&AN=36542283&lang=pt-br&site=eds-live>. Acesso em: 28 abr. 2023.

MENDES, V. A. M.; ALVES, N. V. Resíduos de Mineração como Adsorvente “Eco-Friendly” para Remoção de Íons Manganês: Cinética e Estudos de Equilíbrio. **Revista Processos Químicos**, v. 18, n. 35, p. 83–89, 2024. DOI: <https://doi.org/10.19142/rpq.v18i35.723>. Disponível em: https://ojs.rpqsenai.org.br/index.php/rpq_n1/article/view/723. Acesso em: 12 ago. 2024.

MONTENEGRO-AYO, R.; PEREZ, T.; LANZA, M. R. V.; BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S.; DOS SANTOS, A. J. New electrochemical reactor design for emergent pollutants removal by electrochemical oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 458, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142551>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468623007296>. Acesso em: 2 ago. 2023.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, Edições UFC, Imprensa Universitária, 2014. Acesso em: 08 maio. 2023.

NASSAR, N. N. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on the adsorptive removal of nickel, cadmium and cobalt from wastewater by superparamagnetic iron oxide nanoadsorbents. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 90, n. 5, p. 1231–1238, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.20613>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cjce.20613>. Acesso em: 10 ago. 2024.

NAVIKAITE-SNIPAITIENE, V.; ANDRIUNAITE, P.; ROSILIUK, D.; RUTKAITE, R. Cross-Linked Cationic Starch Microgranules for Removal of Diclofenac from Aqueous Systems. **Water**, v. 15, n. 24, p. 4237, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/w15244237>. Disponível em:

<https://www.mdpi.com/2073-4441/15/24/4237>. Acesso em: 11 mar. 2023.

NGOE, E. C.; AURELIEN, B.; RAOUL, T. T. D.; NIDFOR-ANGWAFOR, N. G. Application of response surface methodology for the removal of 4-nitroaniline in aqueous solution using activated carbon prepared from peanut shells and avocado seed. **International Journal of Research Publications**, v. 9, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.47119/IJRP1009172018292>. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/327449957_Application_of_response_surface metodology_for_the_removal_of_4-nitroaniline_in_aqueous_solution_using_activated_carbon_prepared_from_peanut_shells_and_avocado_seed. Acesso em: 30 ago. 2023.

OLIVEIRA, B. M.; MELO, I. E.; BELAZ, R. A. K.; COSTA, E. S. B.; BARBOSA, A. P. G.; COELHO, M. L. Uso do Biochar Produzido a partir da Fibra do Coco para Remoção de Íons Pb²⁺ em Meio Aquoso. **Revista Processos Químicos**, v. 18, n. 35, p. 109–119, 2024. Disponível em:
https://ojs.rpqsenai.org.br/index.php/rpq_n1/article/view/726. Acesso em: 9 ago. 2024.

OLIVEIRA, Y. S. **Uso dos resíduos do processo kraft de celulose – dregs e grits – como adição mineral na produção de matrizes cimentícias**. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2022. Disponível em: chrome-extension://efaidnbmnnibpcajpcgkclefindmkaj/https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/36137/12/UsoDosRes%C3%ADduos.pdf. Acesso em: 10 mar. 2025.

OLIVEIRA, Y. S.; COSTA, E. B. C.; MOTTA, L. A. C. Uso de dregs e grits em substituição parcial ao cimento: caracterização e resistência mecânica. **Ambiente Construído**, v. 24, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1590/s1678-86212024000100720>. Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/ac/a/hVkJ4fgby7LYhSJ4b3TnwwD/>. Acesso em: 08 abr. 2025.

PACHECO, I. S. **Remoção dos contaminantes emergentes diclofenaco e ibuprofeno por adsorção em argilas aniônicas: processo em batelada**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, 2019. Disponível em:
<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/24234/3/Remo%C3%A7a7%C3%A3oContaminantesEmergentes.pdf>. Acesso em: 08 ago. 2023.

PAPAC, J.; BALLESTEROS, S. G.; TONKOVIC, S.; KOVACIC, M.; TOMIC, A.; CVETNIC, M.; KUSIC, H.; SENTA, I.; TERZIC, S.; AHTEL, M.; WANG, Z.; BOZIC, A. L. Degradation of pharmaceutical memantine by photo-based advanced oxidation processes: Kinetics, pathways and environmental aspects. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 2, p. 109334, 2023. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109334>. Disponível em:
https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343723000738?casa_token=rIc0P3FWmv4AAAAAA:MzjcbCu6FXtTnYIu59hrk2g_QvZvJQ4DOzxe_GNWQ1TN8JIfxnzVuIVS5xYUu3knJVuSy-a7XCNP. Acesso em: 04 maio. 2023.

PAVUKOVA, D.; FASKOVA, L.; MELNIKOVA, E.; MALISOVA, E.; HIVES, J.; ŠTIBRANYI, L.; HUDEC, P.; NAUMOWICZ, M.; GAL, M. Removal of Environmentally Harmful and Hardly Degradable Pharmaceuticals Sulfamethoxazole, Diclofenac, and Cetirizine by Adsorption on Activated Charcoal. **Water**, v. 14, n. 24, p. 3988, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/w14243988>. Disponível em:
<https://www.mdpi.com/2073-4441/14/24/3988>. Acesso em: 11 jul. 2023.

PEREIRA, B. F.; AZEDO, G. M.; VENTOCILLA, N. V. I.; MARTINS, P. G.; ALMEIDA, A. C. G. Efeitos adversos associados ao uso excessivo de Diclofenaco: revisão sistemática. **Brazilian Journal of Health Review**, v. 5, n. 6, p. 24937-24951, 2022. DOI:

<https://doi.org/10.34119/bjhrv5n6-241>. Disponível em:
<https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BJHR/article/view/55568#:~:text=Os%20principais%20efeitos%20adversos%20foram,renal%2C%20hepatotoxicidade%20e%20dist%C3%BArbios%20hematol%C3%B3gicos>. Acesso em: 02 maio 2023.

PHARMACOPEIA & METROLOGICAL INSTITUTE STANDARDS. Diclofenac.

[S.l.: s.n], 2023. Disponível em:

<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/search/diclofenac?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=diclofenac&type=product>. Acesso em: 27 abr. 2023.

PHARMACOPEIA & METROLOGICAL INSTITUTE STANDARDS. Diclofenac

sodium. [S.l.: s.n], 2023. Disponível em:

https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/usp/1188800?gclid=CjwKCAjw8symBhAqEiwAaTA_D4pEdIX8XN3Ec0KX5AdCP6ztKECaVTt0IHgzptcHR_Fneiru_HxoCRBAQAvD_BwE&gclsrc=aw.ds. Acesso em: 09 ago. 2023.

PIAI, L.; DYKSTRA, J. E.; ADISHAKTI, M. G.; BLOKLAND, M.; LANGENHOFF, A. A. M.; VAN DER WAL, A. Diffusion of hydrophilic organic micropollutants in granular activated carbon with different pore sizes. **Water Research**, v. 162, p. 518– 527, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.012>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135419305172>. Acesso em: 11 mar. 2025.

PIMENTEL, R. G.; REZENDE, N.; BENATTI, C. T.; LAUTENSCHLAGER, S. R.; BERGAMASCO, R. Utilização de adsorventes para remoção de compostos farmacêuticos no tratamento de água: uma revisão. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v.11, p. 292-305, 2022. DOI: <https://doi.org/10.19177/rgsa.v11e02022292-305>. Disponível em: https://portaldeperiodicos.animaeducacao.com.br/index.php/gestao_ambiental/article/view/12407. Acesso em: 14 abr. 2023.

PINHEIRO, J. H. P. A.; ISIQUE, W. D.; TORRES, N. H.; MACHADO, A. A.; CARVALHO, S. L; FILHO, W. V. V.; FERREIRA, L. F. R. Ocorrência de diclofenaco e naproxeno em água superficial no município de Três Lagoas (MS) e a influência da temperatura da água na detecção desses anti-inflamatórios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 3, p. 429–435, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522017128719>. VDisponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/sNprk8rS74fbPSNMhLBxWRy/?lang=pt>. Acesso em: 02 maio. 2023.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil. 2005. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=7596@1>. Acesso em: 01 jun. 2023.

QIU, J.; KHALLOUFI, S.; MARTYNENKO, A.; VAN DALEN, G.; SCHUTYSER, M.; ALMEIDA-RIVERA, C. Porosity, Bulk Density, and Volume Reduction During Drying: Review of Measurement Methods and Coefficient Determinations. **Drying Technology**, v. 33, n. 14, p. 1681–1699, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2015.1036289>. Disponível em:

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/07373937.2015.1036289>. Acesso em: 31 ago. 2023.

QUINA, M. J.; PINHEIRO, C. T. Inorganic Waste Generated in Kraft Pulp Mills: The Transition from Landfill to Industrial Applications. **Applied Sciences**, v. 10, n. 7, p. 2317, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/app10072317>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/10/7/2317>. Acesso em: 08 abr. 2025.

RAGASSI, B.; AMERICO-PINHEIRO, J. H. P.; ISIQUE, W. D.; JUNIOR, O. P. S. Monitoramento e remoção de anti-inflamatórios em estação de tratamento de esgoto com lagoas de estabilização. **Brazilian Journal of Environmental Sciences**, n. 53, p. 1-12, 2019. DOI: 10.5327/Z2176-947820190502. Disponível em: https://www.rbciamb.com.br/Publicacoes_RBCIAMB/article/view/502/484. Acesso em: 09 ago. 2023.

RAIJ, B. V. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**, v. 32, p. 337–347, 1973. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0006-87051973000100018>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/brag/a/6SgbtDWmJPHkSM6szmV54cC/?lang=pt>. Acesso em: 11 abr. 2025.

RAMESH, B.; SARAVANAN, A.; KUMAR, P. S.; YAASHIKAA, P. R.; THAMARAI, P.; SHAJI, A.; RANGASAMY, G. A review on algae biosorption for the removal of hazardous pollutants from wastewater: Limiting factors, prospects and recommendations. **Environmental pollution**, v. 327, p. 121572, 2023. DOI: 10.1016/j.envpol.2023.121572. Disponível em: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cmedm&AN=37028793&lang=pt-br&site=eds-live>. Acesso em: 09 maio 2023.

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

REIS, G. S.; THIVET, J.; LAISNE, E.; SRIVASTAVA, V.; GRIMM, A.; LIMA, E. C.; BERGNA, D.; HU, T.; NAUSHAD, M.; LASSI, U. Synthesis of novel mesoporous selenium-doped biochar with high-performance sodium diclofenac and reactive orange 16 dye removals. **Chemical Engineering Science**, v. 281, p. 119129, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119129>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250923006851>. Acesso em: 11 mar. 2025.

RIGUETO, C. V. T.; ROSSETO, M.; NAZARI, M. T.; OSTWALD, B. E. P.; ALESSANDRETTI, I.; MANERA, C.; PICCIN, J. S.; DETTMER, A. Adsorption of diclofenac sodium by composite beads prepared from tannery wastes-derived gelatin and carbon nanotubes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 105030, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105030>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343721000087?via%3Dihub>. Acesso em: 11 mar. 2025.

RODRIGUEZ, A. I. M.; RAMOS, R. L.; MENDONZA, E. M. FLORES, P. E. D.; ALVARADO, D. H. C.; FRANCO, M. F. A. Single Adsorption of Diclofenac and Ronidazole from Aqueous Solution on Commercial Activated Carbons: Effect of

Chemical and Textural Properties. **Environ Sci Pollut Res** v. 30, p. 25193–25204, 2023.
 DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17466-7>. Disponível em:
<https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-021-17466-7>. Acesso em: 04 maio.
 2023.

ROUD, D. R.; JENA, H. M.; BAIGENZHENOV, O.; BANDEGHARAEI, A. H. Graphene-based materials for effective adsorption of organic and inorganic pollutants: A critical and comprehensive review. **The Science of the total environment**, v. 863, p. 160871, 2023. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.160871. Disponível em: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cmedm&AN=36521616&lang=pt-br&site=eds-live>. Acesso em: 09 maio. 2023.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984. Acesso em: 08 maio 2023.

SAAVEDRA, J.; CORDOVA, A.; NAVARRO, R.; CALDERON, P. D.; FUENTEALBA, C.; CASTRO, C. A.; TOLEDO, L.; ENRIONE, J.; GALVEZ, L. Industrial avocado waste: Functional compounds preservation by convective dryingprocess. **Journal of Food Engineering**, v. 198, p. 81–90, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.11.018>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0260877416304332>. Acesso em: 31 maio. 2023.

SADEGHI, M.; MORADIAN, M.; TAYEBI, H. A.; MIRABI, A. Removal of Penicillin G from aqueous medium by PPI@SBA-15/ZIF-8 super adsorbent: Adsorption isotherm, thermodynamic, and kinetic studies. **Chemosphere**, v. 311, n. 1, p. 136887, 2023. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136887. Disponível em: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cmedm&AN=36257393&lang=pt-br&site=eds-live>. Acesso em: 01 jun. 2023.

SAHAY, P.; MOHITE, D.; ARYA, S.; DALMIA, K.; KHAN, Z.; KUMAR, A. Removal of the emergent pollutants (hormones and antibiotics) from wastewater using different kinds of biosorbent - a review. **Emergent Materials**, v. 6, n. 2, p. 373–404, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42247-023-00460-9>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42247-023-00460-9>. Acesso em: 21 ago. 2023.

SANTOS, G. E. S.; IDE, A. H.; DUARTE, J. L. S.; MCKAY, G.; SILVA, A. O. S.; MEILI, L. Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double hydroxide supported on Syagrus coronata biochar. **Powder Technology**, v. 364, p. 229–240, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.01.083>. em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591020300966?via%3Dihub>. Acesso em: 11 mar. 2025.

SANTOS, V. R.; CABRELON, M. D.; TRICHÊS E. S.; QUINTEIRO, E. Green liquor dregs and slaker grits residues characterization of a pulp and paper mill for future application on ceramic products. **Journal of Cleaner Production**, v. 240, p. 118220, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118220>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652619330902?via%3Dihub>. Acesso em: 08 ago. 2024.

SCHWAIGER, J.; FERLING, H.; MALLOW, U.; WINTERMAYR, H.; NEGELE, R.

D. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. **Aquatic Toxicology**, v. 68, n. 2, p. 141–150, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2004.03.014>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0166445X04000967>. Acesso em: 09 abr. 2025.

SCHMITZ, A. P. de O.; VIEIRA, M.; ANTONIOLLI, C. de A.; SILVEIRA, W. da.; PRADO, J. P. do.; BELTRAN, L. B.; CUSIOLI, L. F.; BERGAMASCO, R. Estudo da cinética de adsorção do carvão ativado impregnado com óxido de grafeno / study of the adsorption kinetics of activated carbon impregnated with graphene oxide. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 1, p. 10732–10743, 2021. DOI: 10.34117/bjdv7n1-734. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/23919/19189>. Acesso em: 10 ago. 2024.

SERBAN, G. V.; IANCU, V. I.; DINU, C.; TENEA, A.; VASILACHE, N.; CRISTEA, I.; NICULESCU, M.; IONESCU, I.; CHIRIAC, F. L. Removal Efficiency and Adsorption Kinetics of Methyl Orange from Wastewater by Commercial Activated Carbon. **Sustainability**, v. 15, n. 17, p. 12939, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/su151712939>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/15/17/12939>. Acesso em: 5 fev. 2024.

SHAMSUDIN, M. S.; AZHA, S. F.; ISMAIL, S. A review of diclofenac occurrences, toxicology, and potential adsorption of clay-based materials with surfactant modifier. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107541, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107541>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343722004146>. Acesso em: 2 maio. 2023.

SHIMABUKU, Q. L.; ARAKAWA, F. S.; CAMACHO, F. P.; SANTOS, T. R. T.; YAMAGUCHI, N. U.; BAZANA, S.; MORETI, L. O. R.; SANTOS, O. A. A.; BERGAMASCO, R. **Modificação do carvão ativado com AgNO₃ e sua utilização na remoção do indicador viral bacteriófago T4**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., São Paulo. Anais [...] São Paulo: Blucher, 2015. p. 7136–7142. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/17526>. Acesso em: 10 ago. 2024.

SILVA, F.; CANTANHEDE, L.; MARQUES, I.; FIGUEREDO, G. Adsorção de azul de metileno utilizando carvão ativado preparado a partir da casca do tamboril (*Enterolobium contortisiliquum*). **Química Nova**, v. 47, n. 3, p. 1-9, 2024. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20230106>. Disponível em: <https://quimicanova.sqb.org.br/pdf/AR2023-0107.pdf>. Acesso em: 28 dez. 2024.

SILVA, M. G. P. L. **Contaminação de águas por diclofenaco e ibuprofeno: impacto ambiental e implicações toxicológicas**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Fármacia) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017. Disponível em: https://www.monografias.ufop.br/bitstream/35400000/513/6/MONOGRAFIA_Contamina%C3%A7%C3%A3o%C3%81guasDiclofenaco.pdf. Acesso em: 03 maio 2023.

SILVA, V. Q. **Avaliação crítica de modelos matemáticos de adsorção em batelada de**

corantes em solução aquosa. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/212516/001116541.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 31 ago. 2023.

SILVA, W. L. L.; SIMONI, J. A. Estudo termodinâmico da adsorção de cobre (II) em montmorilonita organicamente modificada. **Cerâmica**, v. 64, n. 371, p. 403–412, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1590/0366-69132018643712395>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/Lm98SHNTsDWggnmCth5gP9B/?lang=pt>. Acesso em: 08 ago. 2024.

SOARES, V. C. Avaliação das propriedades adsortivas de carvões ativados produzidos via tratamento termoquímico convencional e não convencional com vistas à remoção de cádmio em meio aquoso. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUOS-ASFFJU>. Acesso em: 10 abr. 2025.

SOUZA, M. C. O.; ROCHA, B. A., ADEYEMI, J. A.; NADAL, M.; DOMINGO, J. L.; BARBOSA, F. Legacy and emerging pollutants in Latin America: A critical review of occurrence and levels in environmental and food samples. **Science of The Total Environment**, v. 848, p. 157774, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157774>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969722048732?via%3Dihub>. Acesso em: 25 abr. 2023.

SYEDA, H. I.; SULTAN, I.; RAZAVI, K.; YAP, P. Biosorption of heavy metals from aqueous solution by various chemically modified agricultural wastes: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 46, p. 102446, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102446>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221471442100533X>. Acesso em: 9 maio 2023.

TAM, N. T. M.; LIU, Y.-G.; THOM, N. V. Magnetic gelatin-activated biochar synthesis from agricultural biomass for the removal of sodium diclofenac from aqueous solution: adsorption performance and external influence. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 102, n.19, p. 7569–7594, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1832483>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03067319.2020.1832483?scroll=top&needAccess=true>. Acesso em: 11 mar. 2025.

TANG, W. The Metabolism of Diclofenac - Enzymology and Toxicology Perspectives. **Current Drug Metabolism**, v. 4, n. 4, p. 319–329, 2003. DOI: <http://dx.doi.org/10.2174/1389200033489398>. Disponível em: <https://www.eurekaselect.com/article/8414>. Acesso em: 10 abr. 2025.

TOMUL, F.; ARSLAN, Y.; BASOGLU, F. T.; BABUCCUOGLU, Y.; TRAN, H. N. Efficient removal of anti-inflammatory from solution by Fe-containing activated carbon: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics. **Journal of Environmental Management**, v. 238, p. 296–306, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.088>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301479719302397?via%3Dihub>. Acesso em: 11 mar. 2025.

TORRES, C. M. M. E. Incorporação de dregs e grits de fábricas de polpa celulósica kraft ao clínquer para a produção de cimento portland. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, 2016. Disponível em: <https://poscienciaflorestal.ufv.br/wp-content/uploads/2020/07/Caio-Moreira-Miquelino-Eleto-Torres.pdf>. Acesso em: 31 maio 2023.

TORRES, C. M. M. E.; SILVA, C. M.; PEDROTI, L. G.; FERNANDES, W. E. H.; BALLOTIN, F. B.; ZANUNCIO, A. J. V. Dregs and grits from kraft pulp mills incorporated to Portland cement clinker. **J Mater Cycles Waste Manag** v. 22, p. 851– 861, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10163-020-00983-x>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10163-020-00983-x#citeas>. Acesso em: 10 ago. 2024.

TRAN, H. N.; LIMA, E. C.; JUANG, R.-S.; BOLLINGER, J.-C.; CHAO, H.-P. Thermodynamic parameters of liquid-phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106674, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106674>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343721016511?via%3Dihub>. Acesso em: 12 ago. 2024.

UNITED NATIONS WORLD WATER ASSESSMENT PROGRAMME. UN World Water Development Report 2017 – Wastewater, The untapped resource. Italy: UNESCO, 2017. Disponível em: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000247552>. Acesso em: 10 abr. 2023.

UNITED STATES. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Emerging contaminants: pharmaceuticals and personal care products. [S.l.: s.n], 2024. Disponível em: <https://www.epa.gov/>. Acesso em: 10 ago. 2024.

VASQUES, R. A. Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/90859>. Acesso em: 11 jul. 2023.

VIOTTI, P. V.; MOREIRA, W. M.; SANTOS, O. A. A.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F. Diclofenac removal from water by adsorption on Moringa oleifera pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study. **Journal of Cleaner Production**, v. 219, p. 809–817, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.129>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652619305189>. Acesso em: 10 maio. 2023.

VOLESKY, B. Sorption and biosorption. BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec, 326 p, 2004.

WAMBA, A. G. N.; NDI, S. K.; LIMA, E. C.; KAYEM, J. G.; THUE, P. S.; COSTA, T. M. H.; QUEVEDO, A. B.; BENVENUTTI, E. V.; MACHADO, F. M. Preparation, characterization of titanate nanosheet–pozzolan nanocomposite and its use as an adsorbent for removal of diclofenac from simulated hospital effluents. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 102, p. 321–329, 2019. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.05.001>. Disponível em:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107019302093?casa_token=Wpa7PLxOksAAAAA:FBUPIlefI0EQgwsCvWfxAW_oXyAxyKBxHYkQY2stjV6VO4cnEaCsWpFhRibRrR2z1ytJTEOYEQ. Acesso em: 11 mar. 2025.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbono from solution.

Journal of Sanitary Engineering Division ASCE. v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963. DOI:

<https://ascelibrary.org/doi/10.1061/JSEDAI.0000430>. Disponível em:

<http://cedb.asce.org/cgi/WWWdisplay.cgi?13042>. Acesso em: 16 abr. 2025.

ZHANG, Y.; GEIBEN, S. U.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**, v.73, n. 8, p. 1151–1161, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.086>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565350800996X?via%3Dihub>. Acesso em: 28 abr. 2023.

ZHU, Y.; CHANG, B.; SUN, X.; LUO, H.; WANG, W.; LI, C. Chloride-mediated electrochemical degradation of the venlafaxine antidepressant. **Environmental Technology & Innovation**, v. 25, p. 102189, 2022. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102189>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186421007847>. Acesso em: 9 maio 2023.

APÊNDICE A - LISTA DOS EQUIPAMENTOS E SEUS RESPECTIVOS LABORATÓRIOS UTILIZADOS NA FASE EXPERIMENTAL

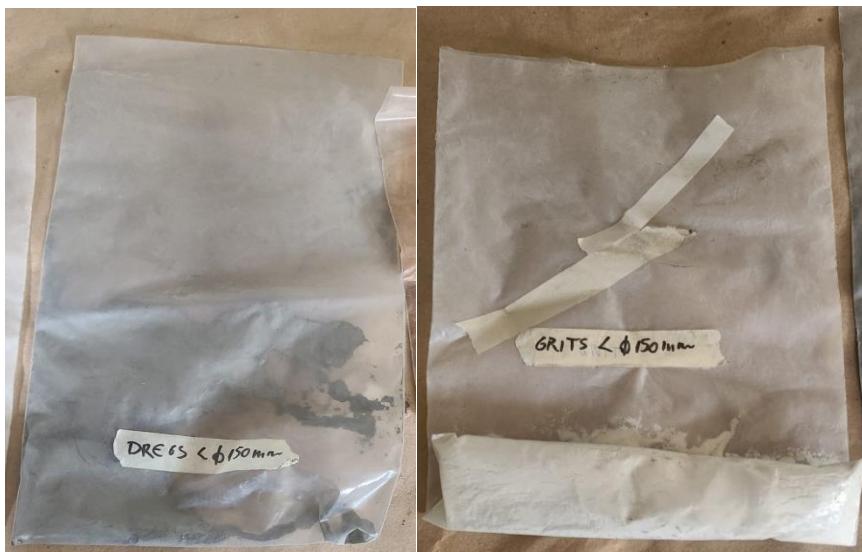
Tabela 24 - Lista de equipamentos e seus respectivos laboratórios utilizados na fase experimental

| Laboratório utilizado | Campus da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) | Equipamentos utilizados | Marca do equipamento |
|---|---|--|--|
| Laboratório de Qualidade Ambiental (LAQUA) | Umuarama | Reator DQO (Digestora) | DRB200 Hach |
| | | Espectrofômetro | DR 2800 Hach |
| | | pHmetro de bancada | Hanna |
| | | Estufa | Ethiktechnology Alfa Mare |
| Laboratório de Microbiologia Ambiental (LAMIC) | Umuarama | Espectrofômetro | M509T Camspec |
| | | Mesas agitadoras | Agitador Kline Quimis e Incubadora shaker Nova Técnica |
| Laboratório de Análise de Solos e Calcários (LABAS) | Umuarama | pHmetro de bancada | Hanna |
| Laboratório de Bioquímica e Toxinas Animais | Umuarama | pHmetro de bancada | Hanna |
| Laboratório de Fotoquímica e Ciências dos Materiais | Santa Mônica | Espectrofômetro no Infravermelho por Transformada de Fourier | PerkinElmer FTIR |
| Laboratório de Fertilizantes (LAFER) | Umuarama | pHmetro de bancada | Hanna |
| Rede de Laboratórios Multusuários (RELAM) | Umuarama | pHmetro de bancada | Hanna |
| | Santa Mônica | Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV/EDS) | Tescan VEGA 3 LMU |
| | | Difratômetro de Raios-X | Shimadzu XRD-6000 |

Fonte: Autor, 2025.

APÊNDICE B – SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE PENEIRADOS NA GRANULOMETRIA DE 0,15 MM

Figura 36 - Subproduto dregs e grits peneirados na granulometria de 0,15 mm



Fonte: Autor, 2023.

**APÊNDICE C – EQUIPAMENTOS MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA
(MEV), SHIMADZU XRD-6000 DO LABORATÓRIO MULTIUusuÁRIO DE
QUÍMICA DO CAMPUS SANTA MÔNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
UBERLÂNDIA**

Figura 37 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e Shimadzu XRD-6000 do laboratório multiusuário de química do campus santa mônica da universidade federal de uberlândia



Fonte: Portal IQ Laboratório Multiusuário, 2023.

**APÊNDICE D – EQUIPAMENTO PERKINELMER FTIR DO LABORATÓRIO DE
FOTOQUÍMICA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS (LAFOT-UFU) NO CAMPUS
SANTA MÔNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

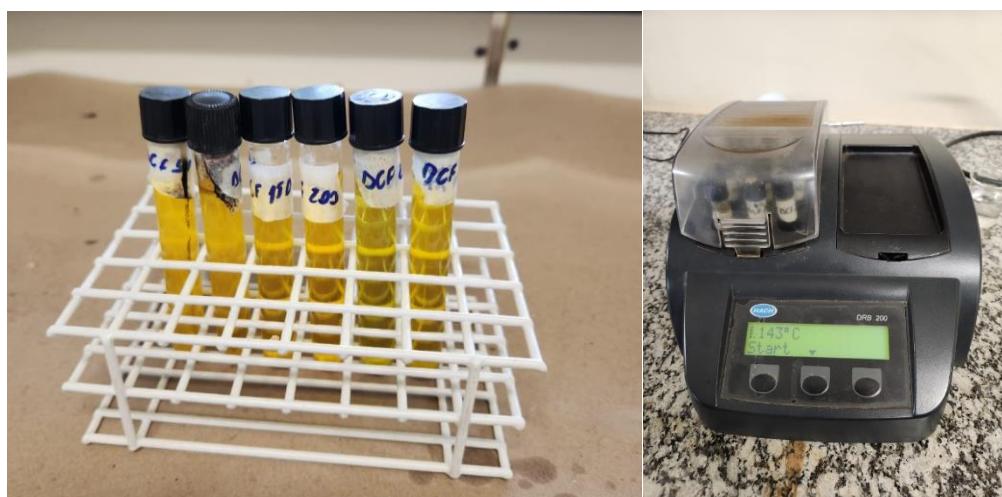
Figura 38 - Equipamento PerkinElmer FTIR do Laboratório de Fotoquímica e Ciências dos Materiais (LAFOT-UFU) no Campus Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia.



Fonte: Autor, 2024.

**APÊNDICE E – AMOSTRAS EM TUBOS CONTENDO 2,5 ML DA SOLUÇÃO
AMOSTRAL, 1,5 ML DA SOLUÇÃO DIGESTORA E 3,5 ML DE ÁCIDO
SULFÚRICO COM SULFATO DE PRATA E DIGESTORA COM AS AMOSTRAS
NO LABORATÓRIO DE QUALIDADE AMBIENTAL (LAQUA) DO CAMPUS
UMUARAMA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

Figura 39 - Amostras em tubos contendo 2,5 ml da solução amostral, 1,5 ml da solução digestora e 3,5 ml de ácido sulfúrico com sulfato de prata e digestora com as amostras no laboratório de qualidade ambiental (LAQUA) do Campus Umuarama da Universidade Federal de Uberlândia.



Fonte: Autor, 2024.

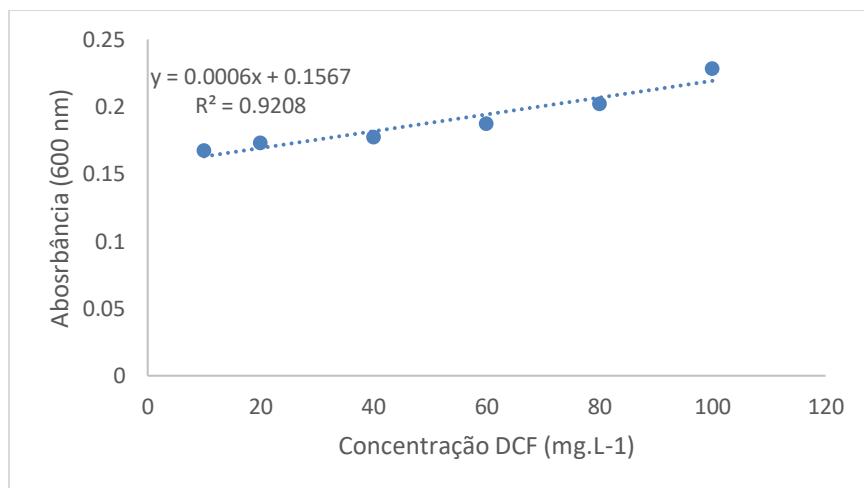
APÊNDICE F – TABELA E GRÁFICO DOS VALORES DE CONCENTRAÇÃO E ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO DE DCF SEM ADSORVENTE

Tabela 25 – Valores de concentração e absorbância da solução de DCF sem adsorvente.

| Concentração da solução de DCF (mg.L ⁻¹) | Absorbância (600 nm) |
|--|----------------------|
| 10 | 0,167 |
| 20 | 0,173 |
| 40 | 0,177 |
| 60 | 0,187 |
| 80 | 0,202 |
| 100 | 0,308 |

Fonte: Autor, 2024.

Figura 40 - Gráfico concentração de solução de DCF versus Absorbância (600 nm)



Fonte: Autor, 2024.

APÊNDICE G – VALORES DE CONCENTRAÇÃO E ABSORBÂNCIA DA SOLUÇÃO DE HIDROGENOFTALATO DE POTÁSSIO PARA AVALIAÇÃO DO MÉTODO POR DQO

Tabela 26 -Valores de concentração e absorbância da solução de hidrogenoftalato de potássio para avaliação do método por DQO.

| Concentração da solução de DCF (mg.L ⁻¹) | Absorbância (600 nm) |
|--|----------------------|
| 0 | 0 |
| 60 | 0,016 |
| 120 | 0,039 |
| 180 | 0,061 |
| 240 | 0,08 |
| 300 | 0,111 |
| 360 | 0,126 |
| 420 | 0,145 |

Fonte: Autor, 2024.

APÊNDICE H – COMBINAÇÃO GERADA DO PROGRAMA R DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL 2³ PARA OS ADSORVENTES

Tabela 27 - Combinação gerada do programa R de planejamento experimental fatorial 2³ para o grits com os resultados da concentração DQO removida em mg.L⁻¹.

| Ensaio | Fatores | | | Variáveis | | | Concentração DQO removida (mg.L ⁻¹) |
|----------|---------|----|----|-----------|-----|-----|---|
| | A | B | C | C | M | pH | |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 10 | 0,5 | 6,5 | 1617,6 |
| 2 | -1 | +1 | +1 | 10 | 1,5 | 7,5 | 794,3 |
| 3 | -1 | -1 | +1 | 10 | 0,5 | 7,5 | 1870,1 |
| 4 | +1 | -1 | -1 | 100 | 0,5 | 6,5 | 359,7 |
| 5 | +1 | -1 | +1 | 100 | 0,5 | 7,5 | 346,3 |
| 6 | +1 | +1 | -1 | 100 | 1,5 | 6,5 | 1725,9 |
| 7 | -1 | +1 | -1 | 10 | 1,5 | 6,5 | 378,4 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | 100 | 1,5 | 7,5 | 1882,6 |

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 28 - Combinação gerada do programa R de planejamento experimental fatorial 2³ para o dregs com os resultados da concentração DQO removida em mg.L⁻¹.

| Ensaio | Fatores | | | Variáveis | | | Concentração DQO removida (mg.L ⁻¹) |
|----------|---------|----|----|-----------|-----|-----|---|
| | A | B | C | C | M | pH | |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 10 | 0,5 | 6,5 | 5487,6 |
| 2 | -1 | +1 | +1 | 10 | 1,5 | 7,5 | 4230,9 |
| 3 | +1 | +1 | -1 | 100 | 1,5 | 6,5 | 3614,3 |
| 4 | -1 | +1 | -1 | 10 | 1,5 | 6,5 | 3762,6 |
| 5 | +1 | -1 | +1 | 100 | 0,5 | 7,5 | 5011,8 |
| 6 | +1 | -1 | -1 | 100 | 0,5 | 6,5 | 4534,3 |
| 7 | -1 | -1 | +1 | 10 | 0,5 | 7,5 | 4920,1 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | 100 | 1,5 | 7,5 | 3930,9 |

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 29 - Combinação gerada do programa R de planejamento experimental fatorial 2³ para o carvão ativado com os resultados da concentração DQO removida em mg.L⁻¹.

| Ensaio | Fatores | | | Variáveis | | | Concentração DQO removida (mg.L ⁻¹) |
|----------|---------|----|----|-----------|-----|-----|---|
| | A | B | C | C | M | pH | |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 10 | 0,5 | 6,5 | 191,8 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | 100 | 0,5 | 6,5 | 66,8 |
| 3 | +1 | +1 | -1 | 100 | 1,5 | 6,5 | 1779,3 |
| 4 | +1 | +1 | +1 | 100 | 1,5 | 7,5 | 944,3 |
| 5 | +1 | -1 | +1 | 100 | 0,5 | 7,5 | 625,9 |
| 6 | -1 | +1 | -1 | 10 | 1,5 | 6,5 | 2356,8 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | 10 | 1,5 | 7,5 | 2245,1 |
| 8 | -1 | -1 | +1 | 10 | 0,5 | 7,5 | 1385,9 |

Fonte: Autor, 2024.

APÊNDICE I – RESULTADOS DOS TESTES INICIAIS PRELIMINARES DE TEMPO DE CONTATO DA CONCENTRAÇÃO DE DQO REMOVIDA EM MG.L⁻¹ E REMOÇÃO DE DCF EM % PARA OS ADSORVENTES E SEUS RESPECTIVOS GRÁFICOS DE REMOÇÃO DE DCF EM %

Tabela 30 - Resultados dos testes iniciais preliminares de tempo de contato da concentração de DQO removida em mg.L⁻¹ e remoção de DCF em % para o adsorvente carvão ativado.

| Tempo (min) | Concentração de DQO removida (mg.L⁻¹) | Remoção % |
|--------------------|---|------------------|
| 0 | 171,8 | 0 |
| 30 | 146,8 | 14,6 |
| 60 | 139,3 | 18,9 |
| 120 | 60,5 | 64,8 |
| 240 | 55,5 | 67,7 |
| 360 | 44,3 | 74,2 |
| 1440 | 36,8 | 78,6 |

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 31 - Resultados dos testes iniciais preliminares de tempo de contato da concentração de DQO removida em mg.L⁻¹ e remoção de DCF em % para o adsorvente grits.

| Tempo (min) | Concentração de DQO removida (mg.L⁻¹) | Remoção % |
|--------------------|---|------------------|
| 0 | 213 | 0,0 |
| 15 | 151,8 | 28,8 |
| 30 | 131,8 | 38,1 |
| 60 | 143 | 32,9 |
| 90 | 129,3 | 39,3 |
| 120 | 129,3 | 39,3 |
| 1440 | 129,3 | 39,3 |

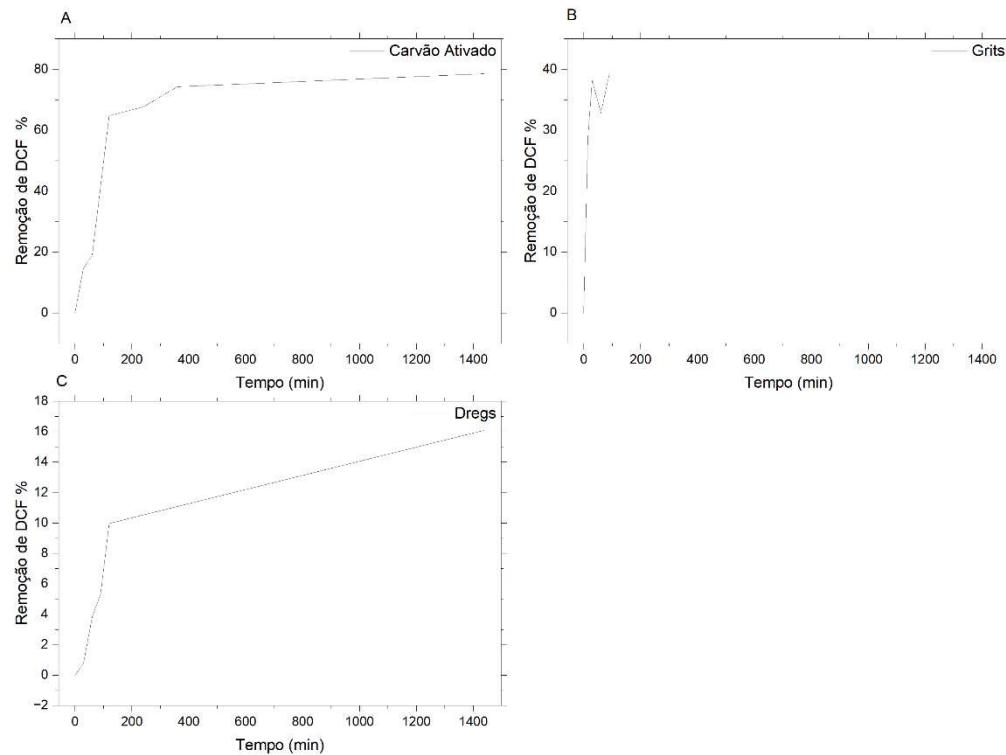
Fonte: Autor, 2024.

Tabela 32 -Resultados dos testes iniciais preliminares de tempo de contato da concentração de DQO removida em mg.L⁻¹ e remoção de DCF em % para o adsorvente dregs.

| Tempo (min) | Concentração de DQO removida (mg.L⁻¹) | Remoção % |
|--------------------|---|------------------|
| 0 | 163 | 0,0 |
| 30 | 161,8 | 0,8 |
| 60 | 156,8 | 3,8 |
| 90 | 154,8 | 5,4 |
| 120 | 146,8 | 10,0 |
| 1440 | 136,8 | 16,1 |

Fonte: Autor, 2024.

Figura 41 - Gráficos de tempo (min) *versus* remoção de DCF em % dos ensaios iniciais preliminares para o carvão ativado (A), grits (B) e dregs (C).



Fonte: Autor, 2024.

**APÊNDICE J - VALORES CALCULADOS PARA OS PARÂMETROS DOS AJUSTES
AOS MODELOS LINEARIZADOS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E DE
FREUNDLICH PARA A ADSORÇÃO DO DCF PELOS ADSORVENTES CARVÃO
ATIVADO, DREGS E GRITS A 20, 25 E 30°C**

Tabela 33 - Valores calculados para os parâmetros dos ajustes aos modelos linearizados das isoterma de Langmuir e de Freundlich para a adsorção do DCF pelos adsorventes carvão ativado, dregs e grits a 20, 25 e 30°

| Adsorventes | Ce (mg.L⁻¹) | qe (mg.g⁻¹) |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Carvão ativado | 1518,25 | 17,61 |
| | 1458,25 | 14,28 |
| | 988,25 | 12,94 |
| | 890,75 | 11,86 |
| | 840,75 | 10,94 |
| | 663,25 | 10,36 |
| | 658,25 | 9,69 |
| | 638,25 | 7,94 |
| | 523,25 | 5,94 |
| | 235,75 | 5,86 |
| Dregs | 1858,25 | 38,08 |
| | 1700,75 | 33,58 |
| | 1658,25 | 27,33 |
| | 1640,75 | 25,08 |
| | 1468,25 | 18,58 |
| | 1363,25 | 17,83 |
| | 943,25 | 17,33 |
| | 538,25 | 17,08 |
| | 458,25 | 9,58 |
| | 375,75 | 6,58 |
| Grits | 1333,25 | 15,61 |
| | 1283,25 | 13,78 |
| | 945,75 | 13,44 |
| | 793,25 | 13,03 |
| | 598,25 | 11,28 |
| | 465,75 | 10,78 |
| | 435,75 | 10,44 |
| | 418,25 | 9,78 |
| | 365,75 | 9,36 |
| | 335,75 | 9,19 |

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 34 - Valores calculados para os parâmetros dos ajustes aos modelos linearizados das Isotermas de Langmuir para a adsorção do DCF pelos adsorventes carvão ativado, dregs e grits a 25°C.

| Adsorventes | Ce (mg.L⁻¹) | qe (mg.g⁻¹) |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Carvão ativado | 2198,25 | 16,65 |
| | 2108,25 | 16,11 |
| | 1605,75 | 12,28 |
| | 1405,75 | 10,94 |
| | 1403,25 | 10,9 |
| | 1255,75 | 9,86 |
| | 1070,75 | 9,19 |
| | 913,25 | 7,98 |
| | 688,25 | 5,98 |
| | 523,25 | 4,82 |
| Dregs | 2320,75 | 44,45 |
| | 1858,25 | 36,95 |
| | 1700,75 | 36,45 |
| | 1640,75 | 35,33 |
| | 1468,25 | 34,95 |
| | 1360,75 | 32,58 |
| | 943,25 | 22,7 |
| | 695,75 | 17,08 |
| | 565,75 | 15,08 |
| | 168,25 | 4,7 |
| Grits | 2198,25 | 29,11 |
| | 1665,75 | 26,28 |
| | 1283,25 | 22,53 |
| | 1045,75 | 19,48 |
| | 905,75 | 17,23 |
| | 790,75 | 14,86 |
| | 598,25 | 11,61 |
| | 523,25 | 10,82 |
| | 450,75 | 10,65 |
| | 365,75 | 9,4 |

Fonte: Autor, 2024.

Tabela 35 - Valores calculados para os parâmetros dos ajustes aos modelos linearizados das Isotermas de Langmuir para a adsorção do DCF pelos adsorventes carvão ativado, dregs e grits a 30°C.

| Adsorventes | Ce (mg.L⁻¹) | qe (mg.g⁻¹) |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Carvão ativado | 1495,75 | 16,11 |
| | 1435,75 | 14,69 |
| | 1010,75 | 14,61 |
| | 963,25 | 11,86 |
| | 868,25 | 10,44 |
| | 778,25 | 9,19 |
| | 658,25 | 8,03 |
| | 640,75 | 6,03 |
| | 638,25 | 5,69 |
| | 423,25 | 4,86 |
| Dregs | 1655,75 | 33,58 |
| | 1623,25 | 27,33 |
| | 1615,75 | 27,08 |
| | 1188,25 | 25,83 |
| | 1020,75 | 22,83 |
| | 1003,25 | 22,58 |
| | 713,25 | 18,08 |
| | 588,25 | 17,08 |
| | 425,75 | 8,45 |
| | 343,25 | 4,7 |
| Grits | 1283,25 | 21,94 |
| | 1240,75 | 15,61 |
| | 1045,75 | 15,03 |
| | 1000,75 | 13,78 |
| | 793,25 | 13,44 |
| | 735,75 | 10,44 |
| | 598,25 | 9,78 |
| | 483,25 | 9,36 |
| | 435,75 | 9,19 |
| | 400,75 | 29,11 |

Fonte: Autor, 2024.