



# **Purificação de matrizes aquosas por remoção de micropoluentes através de adsorventes obtidos de casca de noz**

**Lariane Dias Gonsalves**

Dissertação submetida à

**Escola Superior de Tecnologia e Gestão  
do Instituto Politécnico de Bragança**

Para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**  
no âmbito do programa de dupla diplomação com a  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil**

Orientadores

**Prof. Dr. Ana Maria Queiroz**

**Prof. Dr. António Ribeiro**

**Prof. Dr. Paulo Brito**

Coorientadora

**Prof. Dr. Maria Carolina Sérgi Gomes**

Bragança

Junho de 2024

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar forças e meios para chegar até aqui, por estar comigo todos os dias e também pelas pessoas incríveis que colocou no meu caminho ao longo desse ano, agradeço a minha família por sempre me apoiar e acreditarem no meu potencial e por me ensinarem a ir atrás dos meus sonhos, especialmente a minha avó Maria de Lourdes, meu pai Elson, minha irmã Helione e minha tia Edmeire, por todo suporte durante toda minha formação, pois sem eles nada disso teria acontecido.

Agradeço a Universidade Tecnológica do Paraná (UTFPR) Campus Campo Mourão e ao Instituto Politécnico de Bragança (IPB) pela oportunidade de realizar esse intercâmbio e por contribuir com meu crescimento e desenvolvimento pessoal e profissional.

Agradeço aos professores e orientadores que me ajudaram nessa jornada, Prof<sup>ª</sup> Doutora Ana Queiroz, Prof<sup>º</sup> Doutor António Ribeiro e Prof<sup>º</sup> Doutor Paulo Brito e na Universidade Tecnológica Federal do Paraná a Prof<sup>ª</sup> Maria Carolina Sérgi Gomes. Agradeço também as técnicas dos laboratórios LQA e LPQ pela orientação e apoio durante esse período.

Agradeço aos meus colegas de trabalho: Maísa, Raphaela, Tairone, Caio, Camilla, João e Miriam, por estarmos juntos todos os dias compartilhando conhecimentos e bons momentos que, com certeza, irei levar para a vida. Meus sinceros agradecimentos por fazerem dos meus dias, os melhores.

Um agradecimento especial a todos meus colegas e amigos que conheci nessa jornada, que de alguma forma contribuíram para que meus dias fossem mais leves e felizes e que se tornaram pessoas especiais demais pra mim e que levarei pra toda vida, à Paula, Milena, Isis, Makida, André, Luiz, Igor, Luana, Dalila, Jhony e Felipe.

## RESUMO

Os fármacos são substâncias utilizadas para prevenir e tratar doenças, e atualmente em todo o mundo, é consumida uma grande quantidade destes compostos. Seu uso inadequado e descarte incorreto podem causar sérios impactos ambientais e à saúde pública. Após o uso, estas substâncias são parcialmente metabolizadas e excretadas nas fezes e urina, na qual inevitavelmente chegam às estações de tratamento de esgoto (ETEs), onde são tratadas com outros constituintes orgânicos e inorgânicos dos efluentes.

A contaminação ambiental ocorre, pois, muitos destes fármacos, como o Naproxeno e o Diclofenaco, não são completamente removidos nos tratamentos convencionais e chegam até as águas superficiais. O objetivo deste trabalho foi analisar o desempenho de remoção desses anti-inflamatórios, Naproxeno e Diclofenaco, em solução aquosa utilizando um carvão ativado produzido a partir da casca de noz. Inicialmente, foram produzidos três tipos de carvões, o carvão físico (CF), sem tratamento químico, o carvão com tratamento químico ácido (CA) ativado com  $H_3PO_4$  e o carvão com tratamento básico (CB) ativado com NaOH. Para cada adsorvente, foram realizadas algumas caracterizações para analisar os componentes presentes no material. Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, avaliando a cinética e a isoterma de adsorção, e a quantificação dos fármacos foi realizada utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

As caracterizações de rendimento de carbonização do material, a análise do pH<sub>pzc</sub>, as propriedades da área superficial e FTIR se apresentaram próximos daquelas obtidas na literatura com carvões ativados. Em relação à cinética de adsorção, os resultados permitiram concluir que para o Naproxeno e o Diclofenaco em meio aquoso, o modelo que mais se ajustou foi o de pseudos-segunda ordem. Na avaliação das isotermas, o modelo de Freundlich foi o que melhor representou os dados de adsorção obtidos para o Naproxeno e o modelo de isoterma que melhor se ajustou ao Diclofenaco foi o método de Langmuir. O processo de adsorção do Naproxeno removeu 99,78, 87,91 e 99,25% para o CF, CB e CA, respectivamente. Já para o Diclofenaco, o processo de adsorção removeu 99,68, 86,44 e 99,15% para o CF, CB e CA, respectivamente. Portanto, o carvão ativado produzido a partir da casca de noz, se mostrou um adsorvente eficaz e sustentável na remoção do Naproxeno e Diclofenaco, devido às suas características.

**Palavras-chave:** Carvão ativado, Casca de noz, Adsorção, Tratamento de contaminantes, Fármacos.

## ABSTRACT

Pharmaceuticals are substances used to prevent, diagnose, or treat diseases, and currently, a large quantity of these compounds is consumed worldwide. Their improper use and incorrect disposal can cause serious environmental and public health impacts. After use, these substances are partially metabolized and excreted in feces and urine, which inevitably reach wastewater treatment plants (WWTPs), where they are treated along with other organic and inorganic constituents of the effluents.

Environmental contamination occurs because many of these pharmaceuticals, such as Naproxen and Diclofenac, are not completely removed by conventional treatments and end up in surface waters. The objective of this study was to analyze the removal performance of these anti-inflammatories, Naproxen and Diclofenac, in aqueous solution using activated carbon produced from walnut shells. Initially, three types of carbons were produced from walnut shells: physical carbon (PC) without chemical treatment, acid-treated carbon (AC) activated with  $H_3PO_4$ , and base-treated carbon (BC) activated with NaOH. Several characterizations were performed for each adsorbent to analyze the components present in the material. Batch adsorption tests were conducted to evaluate the adsorption kinetics and isotherms, and the quantification of the pharmaceuticals was performed using high-performance liquid chromatography (HPLC).

The characterizations of the material's carbonization yield, pH<sub>pzc</sub> analysis, surface area properties, and FTIR, were similar to those obtained in the literature with activated carbons. Regarding the adsorption kinetics, the results indicated that for Naproxen and Diclofenac in aqueous media, the model that best fitted was the pseudo-second-order model. In the evaluation of the isotherms, the Freundlich model best represented the adsorption data obtained for Naproxen, and the isotherm model that best fitted Diclofenac was the Langmuir method. The Naproxen adsorption process removed 99.78%, 87.91%, and 99.25% for PC, BC, and AC, respectively. For Diclofenac, the adsorption process removed 99.68%, 86.44%, and 99.15% for PC, BC, and AC, respectively. Therefore, activated carbon produced from walnut shells proved to be an effective and sustainable adsorbent for the removal of Naproxen and Diclofenac, due to its characteristics.

**Keywords:** Activated carbon, Walnut shell, Adsorption, Contaminant treatment, Pharmaceuticals.

## ÍNDICE

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas .....	ii
Lista de Abreviaturas .....	iii
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Contextualização .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Objetivos .....</b>	<b>2</b>
<b>2. MICROPOLUENTES EMERGENTES.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Micropoluentes em matrizes aquosas .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.1 Fármacos como micropoluentes emergentes .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.2 Fármacos .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.3 Métodos de quantificação dos fármacos .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2 Anti-inflamatórios .....</b>	<b>8</b>
<b>2.2.1 Naproxeno .....</b>	<b>9</b>
<b>2.2.2 Diclofenaco .....</b>	<b>11</b>
<b>2.3 Adsorção.....</b>	<b>12</b>
<b>2.3.1 Adsorventes.....</b>	<b>13</b>
<b>2.3.2 Carvão ativado obtido da casca de noz .....</b>	<b>13</b>
<b>3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1 Reagentes.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2 Equipamentos .....</b>	<b>15</b>
<b>3.3 Caracterização dos resíduos da casca de noz.....</b>	<b>15</b>
<b>3.3.1 Moagem e análise granulométrica .....</b>	<b>16</b>
<b>3.4 Produção dos carvões ativados.....</b>	<b>16</b>
<b>3.4.1 Caracterização dos carvões ativados .....</b>	<b>18</b>
<b>3.4.2 Rendimento de carbonização .....</b>	<b>18</b>
<b>3.4.3 Ponto de carga zero .....</b>	<b>18</b>
<b>3.4.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>19</b>
<b>3.4.5 Análise Textural .....</b>	<b>20</b>
<b>3.4.6 Análise Termogravimétrica (TGA) .....</b>	<b>20</b>
<b>3.5 Quantificação dos fármacos .....</b>	<b>20</b>
<b>3.5.1 Ensaios de adsorção .....</b>	<b>21</b>
<b>3.5.2 Cinética de adsorção .....</b>	<b>22</b>
<b>3.5.3 Energia de ativação .....</b>	<b>22</b>
<b>3.5.4 Isotermas de adsorção.....</b>	<b>23</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>25</b>

<b>4.1 Caracterização do resíduo da casca de noz.....</b>	<b>25</b>
4.1.1 Moagem e análise granulométrica.....	25
<b>4.2 Caracterização dos adsorventes.....</b>	<b>25</b>
4.2.1 Rendimento de carbonização.....	26
4.2.2 pH do ponto de carga zero.....	26
4.2.3 Análise por FTIR.....	28
4.2.4 Análise da superfície.....	29
4.2.5 Análise termogravimétrica (TGA).....	30
<b>4.3 Identificação e quantificação dos fármacos.....</b>	<b>34</b>
<b>4.4 Remoção de naproxeno e diclofenaco através da adsorção.....</b>	<b>36</b>
4.4.1 Ensaios cinéticos.....	38
4.4.2 Energia de ativação.....	45
4.4.3 Equilíbrio de adsorção.....	47
<b>5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>51</b>
5.1 Conclusão.....	51
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	52
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>53</b>

## Lista de Figuras

Figura 1. Destino dos medicamentos no ambiente .....	6
Figura 2. Mecanismo de ação dos AINEs.....	10
Figura 3. Estrutura molecular do naproxeno.....	10
Figura 4. Estrutura molecular do diclofenaco sódico. ....	11
Figura 5. Processo de moagem da casca de noz. ....	16
Figura 6. Processo de produção dos carvões ativados da casca de noz. ....	17
Figura 7. Produção e ativação dos carvões da casca de noz, onde (a) representa a casca de noz moída (CN), (b) representa o carvão ativado fisicamente (CF), (c) representa o carvão ativado com NaOH (CB), e (d) representa o carvão ativado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (CA). ....	18
Figura 8. Tipos de isotermas de adsorção. ....	23
Figura 9. Resultados das análises FTIR da casca de noz in natura e dos três carvões produzidos.....	28
Figura 10. Análise termogravimétrica (—) e DTG (---), (a) TGA para todos os materiais produzidos, (b) CA, (c) CF, (d) CB. ....	33
Figura 11. Cromatograma obtido pelo HPLC-DAD de uma amostra de Naproxeno e Diclofenaco com concentração 1 mg.L <sup>-1</sup> . ....	34
Figura 12. Curva de calibração do Naproxeno com faixa de linearidade entre 0,1 e 1 mg.L <sup>-1</sup> . ....	35
Figura 13. Curva de calibração do Diclofenaco com faixa de linearidade entre 0,1 e 1 mg.L <sup>-1</sup> . ....	35
Figura 14. Gráfico cinético de adsorção com os melhores modelos ajustados para o CF para (a) Naproxeno e (b) Diclofenaco em 25, 35 e 45 °C.....	39
Figura 15. Gráfico cinético de adsorção com os melhores modelos ajustados para o CB para (a) Naproxeno e (b) Diclofenaco em 25, 35 e 45 °C.....	41
Figura 16. Gráfico cinético de adsorção com os melhores modelos ajustados para o CA para (a) Naproxeno e (b) Diclofenaco em 25, 35 e 45 °C.....	43
Figura 17. Gráficos da isoterma de adsorção com os modelos ajustados de Langmuir e Freundlich para o CF com (a) Naproxeno e (b) Diclofenaco em 35 °C.....	49
Figura 18. Gráficos da isoterma de adsorção com os modelos ajustados de Langmuir e Freundlich para o CB com (a) Naproxeno e (b) Diclofenaco em 35 °C. ....	49
Figura 19. Gráficos da isoterma de adsorção com os modelos ajustados de Langmuir e Freundlich para o CA com (a) Naproxeno e (b) Diclofenaco em 35 °C.....	50

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Classificação de micropoluentes emergentes encontrados em matrizes aquosas. ....	4
Tabela 2. Características físico-químicas de alguns medicamentos. ....	6
Tabela 3. Diferentes métodos para quantificação de medicamentos encontrados na literatura.	8
Tabela 4. Parâmetros de adsorção e métodos de análise para o NAP e DCF encontrados na literatura. ....	12
Tabela 5. Resultados da distribuição granulométrica da casca de noz. ....	25
Tabela 6. Rendimento de carbonização dos carvões produzidos a partir da casca de noz. ....	26
Tabela 7. Valores de pH <sub>pzc</sub> dos adsorventes produzidos a partir da casca de noz. ....	27
Tabela 8. Valores de pH <sub>pzc</sub> de carvões ativados com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e NaOH a partir de diferentes materiais. ....	28
Tabela 9. Propriedades texturais dos carvões produzidos. ....	29
Tabela 10. Parâmetros métricos das curvas de calibração para o Naproxeno e Diclofenaco com faixa de linearidade entre 0,1 e 1 mg.L <sup>-1</sup> . ....	35
Tabela 11. Análise da porcentagem de remoção de Naproxeno em solução aquosa a 25, 35 e 45 °C para CF, CB e CA. ....	36
Tabela 12. Análise da porcentagem de remoção de Diclofenaco em solução aquosa a 25, 35 e 45 °C para CF, CB e CA. ....	37
Tabela 13. Dados cinéticos de adsorção do Naproxeno no CF, a 25, 35 e 45 °C. ....	40
Tabela 14. Dados cinéticos de adsorção do Diclofenaco no CF, a 25, 35 e 45 °C. ....	40
Tabela 15. Dados cinéticos de adsorção do CB para o Naproxeno a 25, 35 e 45 °C. ....	42
Tabela 16. Dados cinéticos de adsorção do CB para o Diclofenaco a 25, 35 e 45 °C. ....	42
Tabela 17. Dados cinéticos de adsorção do CA para o Naproxeno a 25, 35 e 45 °C. ....	44
Tabela 18. Dados cinéticos de adsorção do CA para o Diclofenaco a 25, 35 e 45 °C. ....	44
Tabela 19. Dados da energia de ativação da adsorção do NAP e DCF nos três carvões ativados, CF, CB e CA. ....	46
Tabela 20. Dados das isotermas de adsorção para o Naproxeno. ....	47
Tabela 21. Dados das isotermas de adsorção para o Diclofenaco. ....	47

## Lista de Abreviaturas

AINEs	Anti-inflamatório não esteróide
CA	Carvão ácido – carvão ativado quimicamente - ácido
CB	Carvão básico – carvão ativado quimicamente - base
CF	Carvão físico - carvão ativado fisicamente
COX	Ciclo-oxigenases
DAD	Detetor de arranjo de díodos
DCF	Diclofenaco
Ea	Energia de ativação
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
ETEs	Estação de tratamento de esgoto
EU	União Europeia
FL	Fluorescência
GC	Cromatografia gasosa
HPLC	Cromatografia líquida de alta performance
MS	Espetrometria de massas
NAP	Naproxeno
pHpzc	pH no ponto de carga zero
RI	Índice de refração
UV-VIS	Ultravioleta visível

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Contextualização

A consciência da preservação de um ambiente saudável é uma das premissas fundamentais para o bem-estar da humanidade. A preservação dos recursos naturais é essencial para a população e é crucial para termos uma boa qualidade de vida. No entanto, desde o final do último século, produtos da indústria química e farmacêutica, como medicamentos, desinfetantes, detergentes, surfactantes, pesticidas e produtos de cuidados pessoais, têm sido detetados no ambiente aquático. Esses compostos são chamados de "micropoluentes emergentes" e sabe-se que causam efeitos adversos no meio ambiente e na saúde humana (KUMMER, 2011).

Micropoluentes são substâncias tóxicas, orgânicas ou minerais, com propriedades bioacumulativas e persistentes que podem causar danos aos organismos e ao meio ambiente. O aumento significativo da ocorrência de micropoluentes emergentes em ambientes aquáticos tornou-se uma preocupação crescente devido ao seu potencial de causar danos aos ecossistemas e à saúde humana (ALENCAR *et al.*, 2014).

A presença de medicamentos na água potável está relacionada ao desenvolvimento econômico e social do país, pois está associada à disponibilidade de água de boa qualidade para a sociedade e à capacidade de conservar seus recursos hídricos (LIBÂNIO, 2010).

Estudos sobre o destino e a remoção de medicamentos no meio ambiente ainda estão sendo aprimorados, pois tratamentos convencionais de remoção, como clarificação, filtração e desinfecção, não eliminam completamente os micropoluentes do ambiente, especialmente em países emergentes (KOMOLAFE, *et al.*, 2021). Até o ano de 2016, de mais de mil publicações científicas relacionadas com a remoção de medicamentos, apenas 2% eram da África, 5% eram de países da América Latina e Caribe, e 14% eram da Ásia. Relativamente aos países desenvolvidos, a Europa e os Estados Unidos representavam 72% da pesquisa (BEEK, 2016).

Nas últimas décadas, a presença de muitos medicamentos na água e no solo tem sido identificada devido ao descarte inadequado de medicamentos vencidos, excreção de metabólitos que não são removidos nos processos de tratamento de águas residuais, uso industrial, escoamento de atividades agrícolas e pecuárias, aterros sanitários, entre outras fontes (ALENCAR *et al.*, 2014). Vale ressaltar que é esperado um aumento nos níveis de fármacos em matrizes aquosas nos próximos anos, especialmente os medicamentos em estudo (naproxeno e diclofenaco), o que levanta preocupações sobre o assunto. O

naproxeno e o diclofenaco são ambos fármacos anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs) amplamente utilizados para aliviar a dor e reduzir a inflamação em condições como artrite, entorses musculares, dores menstruais e outras condições inflamatórias (PIMENTEL, 2022).

Face ao exposto, as diversas fontes de tecnologias para remoção de micropoluentes de matrizes aquosas durante o tratamento de efluentes tornam-se uma ferramenta essencial para reduzir e minimizar os impactos ambientais e mitigar os efeitos na vida humana e aquática. A adsorção é um dos processos que pode ser aplicado para a remoção dos referidos micropoluentes. A adsorção é um processo altamente eficaz no estudo do tratamento de água, devido à operação de transferência de massa que ocorre, onde certas substâncias se concentram na superfície de um sólido, permitindo a separação dos componentes presentes (STOMINSK *et al.*, 2022).

Materiais como o carvão ativado possuem elevada área superficial e estrutura porosa, funcionando como bons adsorventes. Por esse motivo, a adsorção é considerada eficiente no processo de remoção de fármacos, devido à capacidade dos adsorventes em reter as moléculas de contaminantes em sua superfície.

## 1.2 Objetivos

O trabalho proposto tem como objetivo contribuir para o meio ambiente de forma sustentável, produzindo carvão a partir da casca de noz e avaliando o desempenho destes materiais na remoção dos fármacos em solução aquosa. Mais concretamente, os objetivos são:

- Preparar carvão ativado a partir de casca de noz por meio de ativação física e química.
- Caracterizar cada carvão produzido determinando o rendimento de carbonização e o ponto de carga zero (pHpzc), análise textural e por FTIR, análise termogravimétrica (TGA) e B.E.T e utilizá-lo como adsorvente para a remoção dos fármacos naproxeno e diclofenaco de matrizes aquosas;
- Estudar a cinética de adsorção através da sua determinação experimental e posterior modelação utilizando modelos teóricos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich;

- Estudar o equilíbrio de adsorção através da determinação experimental das isotermas de adsorção e posterior modelação utilizando modelos teóricos como sejam os de Langmuir e Freundlich.

## 2. MICROPOLUENTES EMERGENTES

### 2.1 Micropoluentes em matrizes aquosas

A água é um recurso natural abundante e essencial para o planeta e para a sobrevivência dos organismos vivos. Existem muitos tipos de métodos convencionais de tratamento de água, incluindo processos físicos, químicos e biológicos.

Os processos biológicos são altamente eficientes em suas capacidades de remoção, pois podem tratar grandes volumes de efluentes a baixo custo. Apesar de alcançarem altas taxas de remoção de matéria orgânica, a taxa de biodegradabilidade de medicamentos ainda é de cerca de 50% para sistemas convencionais de lodo ativado (RADJENOVIC, 2007).

Os processos físicos são mais úteis como pré ou pós-tratamento final, e os processos químicos são essencialmente um conjunto de procedimentos físico-químicos que podem ser aplicados à água para torná-la adequada para consumo. Em estações de tratamento de águas residuais que utilizam o sistema de lodo ativado, a adsorção é o método primário para remover fármacos lipofílicos, como os estrogênios (SANTOS *et al.*, 2009).

O termo "micropoluentes emergentes" refere-se a contaminantes que só puderam ser detetados e quantificados recentemente através do desenvolvimento de novas técnicas analíticas sensíveis e mais complexas. Isso se deve ao fato de que esses micropoluentes estão presentes em concentrações muito baixas na água, geralmente na faixa de  $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$ , com sua toxicidade aquática para organismos terrestres ainda relativamente desconhecida. Em geral, micropoluentes são substâncias, orgânicas ou minerais, presentes em concentrações muito reduzidas, exibindo propriedades persistentes, bioacumulativas e biomagnificantes que podem causar danos ao meio ambiente, seres humanos e animais (SILVA *et al.*, 2019).

Micropoluentes emergentes englobam uma variedade de grupos diferentes de substâncias encontradas em medicamentos, desinfetantes, agentes de contraste, detergentes, surfactantes, pesticidas, corantes, tintas, conservantes, aditivos alimentares e produtos de cuidados pessoais. Estes podem ser encontrados em matrizes ambientais

como águas residuais, corpos recetores de água, sedimentos, lodo biológico e até mesmo na água potável. Tais substâncias podem ter diversos impactos no meio ambiente e representar um risco para a saúde, por exemplo, causando desregulação endócrina (SOUZA, 2011).

Naproxeno (NAP) e diclofenaco (DCF) são medicamentos pertencentes à classe dos anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs) com propriedades antipiréticas, comumente utilizados para aliviar dor e febre. Os anti-inflamatórios são os medicamentos mais prescritos em todo o mundo e os mais estudados devido aos seus efeitos analgésicos. Entre o uso humano desses medicamentos, o naproxeno (NAP) e o diclofenaco são os mais comumente utilizados e têm sido os mais tóxicos (SILVA *et al.*, 2019).

Portanto, o tratamento e remoção eficazes de micropoluentes são importantes para proteger a qualidade da água e garantir a segurança do abastecimento de água potável. Métodos avançados de tratamento de água, como a filtração por membrana, a oxidação avançada e a adsorção em carvão ativado, são frequentemente utilizados para remover micropoluentes das águas (MARQUES, 2023).

Na Tabela 1 são apresentados alguns tipos de poluentes emergentes, suas subclasses e fontes onde são encontrados.

Tabela 1. Classificação de micropoluentes emergentes encontrados em matrizes aquosas.

<b>Poluentes</b>	<b>Classificação</b>	<b>Fontes</b>
<b>Medicamentos</b>	Anti-inflamatórios, anticonvulsivantes, antibióticos, estimulantes, analgésicos, antidepressivos e outros.	Esgoto doméstico, efluentes hospitalares, aquicultura e outros.
<b>Produtos de cuidados pessoais</b>	Fragrâncias, desinfetantes, protetores solares, repelentes de insetos, cosméticos e outros.	Esgoto doméstico
<b>Hormônios esteroides</b>	Estrogênios	Esgoto doméstico
<b>Surfactantes</b>	Surfactantes não iônicos	Esgoto doméstico, efluente industrial
<b>Pesticidas</b>	Inseticidas, herbicidas, fungicidas e outros	Esgoto doméstico, escoamento superficial em áreas agrícolas
<b>Metais e elementos radioativos</b>	Chumbo, cádmio, mercúrio, arsênio e outros.	Efluente industrial

Fonte: Nemoto, 2018.

## 2.1.1 Fármacos como micropoluentes emergentes

### 2.1.2 Fármacos

Fármacos dão origem a medicamentos, servindo como o ingrediente ativo na forma terapêutica, o que significa que é a substância principal da formulação do medicamento responsável pelo efeito terapêutico.

Atualmente, não há muitos estudos voltados para investigar a contaminação da água devido aos efluentes das indústrias farmacêuticas. Considerando que os medicamentos são produzidos e consumidos em grande escala, é importante estar ciente de que os efluentes industriais podem conter concentrações detetáveis de diversos medicamentos, representando potenciais riscos para as comunidades aquáticas.

Os fármacos são um tipo de micropoluentes emergentes, que são contaminantes que só puderam ser detetados e quantificados através do desenvolvimento de técnicas analíticas mais complexas. Esta classe de poluentes tem crescido e ganhado atenção dos pesquisadores devido ao aumento do consumo de medicamentos e aos potenciais riscos para o meio ambiente (PETRIELLO *et al.*, 2014).

Uma grande parte dos compostos farmacêuticos está presente em uma variedade de medicamentos, incluindo uso veterinário, como quimioterápicos, antimicrobianos, antiepiléticos, contraceptivos orais, analgésicos e anti-inflamatórios, os quais, após aplicação ou ingestão, são parcialmente ou completamente metabolizados e excretados pelo corpo (GHISELLI, 2006).

As estações de tratamento de esgoto (ETEs), que abrangem tratamento preliminar, primário, secundário e terciário, são eficientes na descontaminação microbiológica e remoção de nutrientes por meio de processos químicos ou biológicos. No entanto, essas técnicas de remoção não são eficazes em eliminar completamente produtos farmacêuticos, pois estes não podem ser biodegradados (GHISELLI, 2006).

Na Tabela 2 estão listadas algumas características físico-químicas de fármacos como sua fórmula molecular, massa molar, ponto de fusão, CAS e pKa. Na Figura 1, mostra alguns processos de como os fármacos são destinados ao meio ambiente, esses processos muitas vezes são resultantes de práticas inadequadas de descarte.

Tabela 2. Características físico-químicas de alguns medicamentos.

Composto	Fórmula Molecular	Massa molar (g/mol)	Ponto de fusão (°C)	CAS	pKa
Naproxeno	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	230,26	156	22204-53-1	4.19
Diclofenaco sódico	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	296,148	284	5307-86-5	4.15
Ibuprofeno	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	206,29	76	15687-27-1	4.91
Paracetamol	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	151,163	169	103-90-2	9.3

Fonte: Nemoto, 2018.

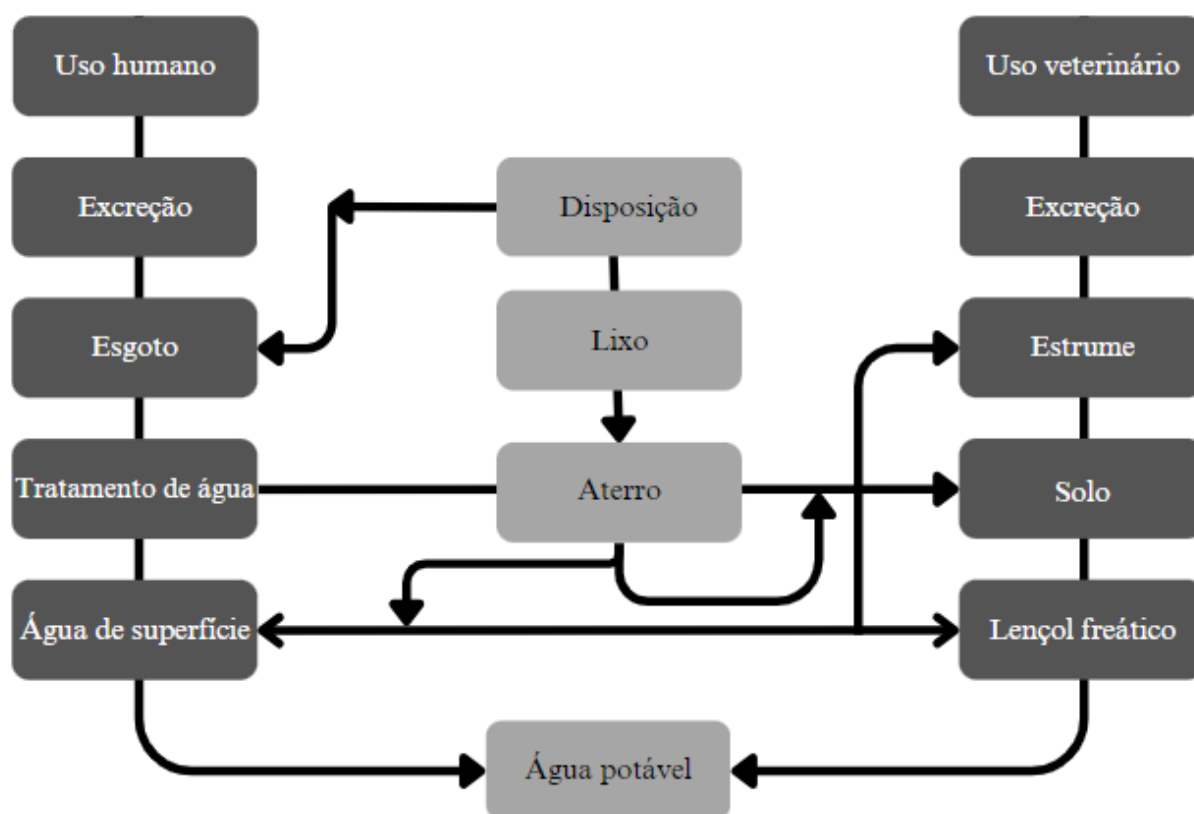


Figura 1. Destino dos medicamentos no ambiente

Fonte: Adaptado de ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2011.

Quando estão no meio ambiente, os fármacos podem passar por uma variedade de processos físicos, químicos e biológicos que afetam sua concentração e toxicidade. Alguns fármacos podem degradar-se rapidamente sob a influência de fatores ambientais, como luz solar, temperatura e pH. Outros podem persistir por longos períodos de tempo e se acumular em organismos vivos através da bioacumulação e biomagnificação (FONSECA, 2022).

Os grupos farmacêuticos mais comumente detetados em matrizes aquosas são: anti-inflamatórios e analgésicos (paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno,

naproxeno e diclofenaco); antidepressivos (benzodiazepínicos); antiepiléticos (carbamazepina); reguladores lipídicos (fibratos), hormônios (17- $\alpha$ -etinilestradiol e 17- $\beta$ -estradiol), entre outros (UTRILLA *et al.*, 2013).

Entre as classes de medicamentos, os anti-inflamatórios e os antibióticos são os compostos mais estudados devido aos seus altos níveis de contaminação e concentração. Em geral, a maioria dos estudos aponta para o esgoto como a principal fonte de contaminação em matrizes ambientais, o que está associado ao descarte inadequado desses micropoluentes em hospitais. Isso pode ser explicado pelo fato de que a maioria dos medicamentos não é degradada em estações de tratamento de água, pois os processos de sedimentação convencionais são insuficientes (PALHARES *et al.*, 2022).

### **2.1.3 Métodos de quantificação dos fármacos**

Existem muitos métodos para a quantificação de micropoluentes, tais como métodos cromatográficos que permitem análises de separação, identificação e quantificação, como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e cromatografia gasosa (GC). Na cromatografia líquida, os compostos são separados entre uma fase móvel líquida e uma fase estacionária. Os principais detetores usados no HPLC são Ultravioleta-Visível (UV-VIS/DAD), Fluorescência (FL), Índice de Refração (RI) e Espectrometria de Massas (MS) (VETTORELLO *et al.*, 2017).

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é um dos métodos mais utilizados para a quantificação de fármacos devido à sua sensibilidade, seletividade e capacidade de separar compostos complexos em uma amostra. Neste método, os fármacos são separados com base em suas interações com uma fase estacionária e uma fase móvel em alta pressão. A detecção é geralmente feita por espectrofotometria UV-visível ou detecção de fluorescência (CARVALHO, 2020).

A cromatografia em fase gasosa é usada para separar compostos químicos em matrizes complexas onde a fase móvel é um gás. A amostra é vaporizada juntamente com a fase móvel, e a eluição é alcançada através de um gás inerte. Ambos os métodos podem identificar baixas quantidades do analito de interesse. A Tabela 3 apresenta algumas metodologias de quantificação para vários medicamentos e os mais comumente detetados em matrizes aquosas. O método de quantificação mais utilizado é o sistema de cromatográfica líquida de alta eficiência (HPLC) devido as diversas vantagens e algumas características específicas que tornam esse processo simples e eficaz nas análises.

Tabela 3. Diferentes métodos para quantificação de medicamentos encontrados na literatura.

<b>Composto</b>	<b>Métodos de quantificação</b>	<b>Matriz aquosa</b>	<b>Referências</b>
Naproxeno	SPE/HPLC – DAD	ETAR	Madikizela <i>et al.</i> , 2017
	SPE/HPLC – DAD	Água superficial	Baranowska <i>et al.</i> , 2011
Diclofenaco	SPE/HPLC – DAD	ETAR	Lee <i>et al.</i> , 2005
	SPE/ GC-MS	ETE	Madikizela <i>et al.</i> , 2017
Ibuprofeno	SPE/HPLC – DAD	ETAR	Madikizela <i>et al.</i> , 2017
	SPE/HPLC – DAD	Água superficial	Baranowska <i>et al.</i> , 2011
Paracetamol	SPE/LC-MS-ESI (+)	ETAR	Shraim <i>et al.</i> , 2017
	SPE/HPLC – DAD	Água superficial	Baranowska <i>et al.</i> , 2011
Naproxeno Diclofenaco Ibuprofeno Ketoprofeno	HPLC - DAD	Água superficial Água da torneira Água de piscina	Nemoto, 2019
Ácido acetilsalicílico Azitromicina Cafeína	HPLC - DAD	Água superficial Água da torneira Água de piscina	Nemoto, 2019
Paracetamol	TLC	Água superficial	Leal, 2022

## 2.2 Anti-inflamatórios

Os anti-inflamatórios são uma classe de medicamentos mais prescritos em todo o mundo e mais estudados devido aos seus efeitos de alívio da dor. Entre os usos humanos destes medicamentos, o NAP e o DCF são os mais comumente usados e identificados como os mais tóxicos. Esses medicamentos são utilizados para vários tipos de dor, como dor de garganta, cólicas ou dores de cabeça (PALHARES *et al.*, 2022).

Os medicamentos anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs) são compostos utilizados para reduzir a inflamação e a dor, sendo chamados de 'não esteroidais' porque não são derivados de cortisona. Ao reduzir a resposta inflamatória, esses medicamentos

também diminuem a febre, assim como a vermelhidão e o inchaço em áreas inflamadas, como é o caso do NAP e do diclofenaco (PARTATA, 2014).

A designação AINEs surgiu devido ao fato de que esses compostos constituem um grupo de substâncias chamadas de ácidos orgânicos e suas ações farmacológicas podem ser definidas como três: efeitos anti-inflamatórios que modificam a resposta inflamatória; efeito analgésico em certos tipos de dor; e efeito antipirético, que ajusta a temperatura daqueles que os consomem (ROMANO, 2018).

Nem todos eles apresentam os três tipos de ações na mesma medida; portanto, tipicamente, todos os analgésicos e antipiréticos variam no grau de atividade anti-inflamatória (RANG *et al.*, 2001). Esses efeitos estão relacionados à sua ação primária, que é a inibição da ciclooxigenase do ácido araquidônico (COX) e a inibição da produção de prostaglandina e tromboxano, conforme ilustrado na Figura 2. Existem dois tipos de COX: COX-1 e COX-2. A COX-1 é expressa na maioria dos tecidos e está envolvida na sinalização celular e na homeostase tecidual. A COX-2 é induzida em células inflamatórias quando ativadas e é responsável pela produção de mediadores prostanoide da inflamação (RANG *et al.*, 2001).

### **2.2.1 Naproxeno**

NAP é um medicamento anti-inflamatório não esteroide (AINE) que possui ação analgésica e antipirética. Ele funciona reduzindo a produção de substâncias no corpo que são responsáveis por causar dor ou febre. É indicado para o tratamento de dor de garganta, dor de dente, gripe, entre outros.

O Naproxeno funciona inibindo a enzima ciclooxigenase (COX), que está envolvida na produção de prostaglandinas. As prostaglandinas são substâncias químicas produzidas pelo corpo em resposta à lesão ou inflamação, e são responsáveis por causar dor, inchaço e inflamação. Ao inibir a COX e produzir as prostaglandinas, ele alivia esses sintomas.

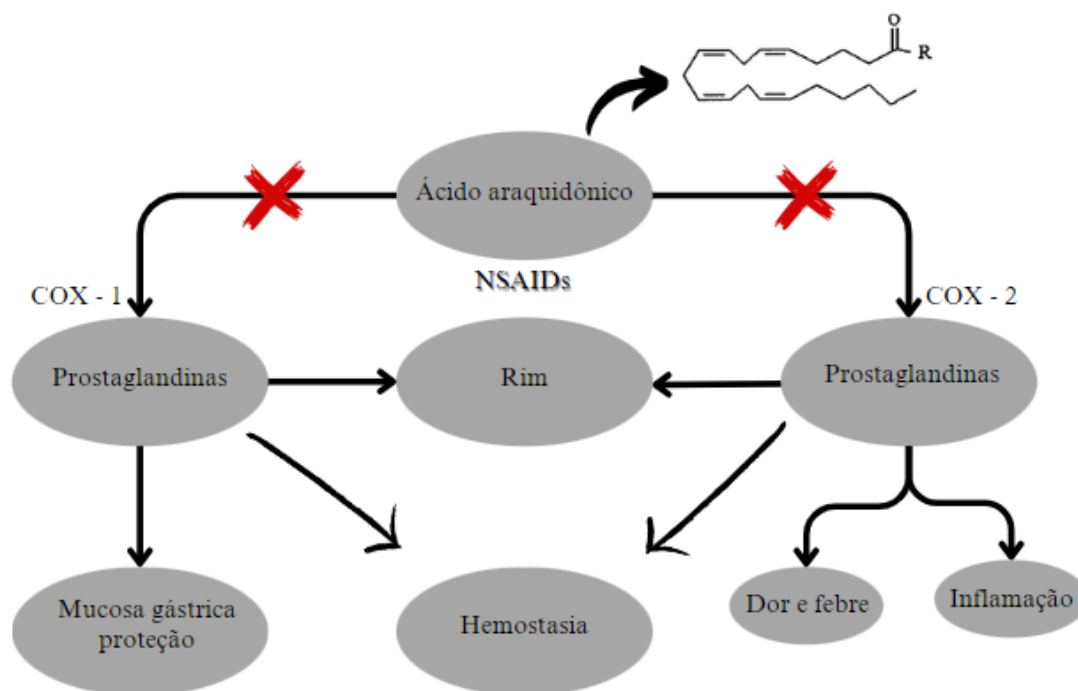


Figura 2. Mecanismo de ação dos AINEs.

Fonte: BÉCKER, 2012, modificado.

O NAP é um medicamento obtido a partir de uma série de reações, sua fórmula é  $C_{14}H_{14}O_3$ , e sua estrutura molecular é mostrada na Figura 3 (SOVIZI, 2010).

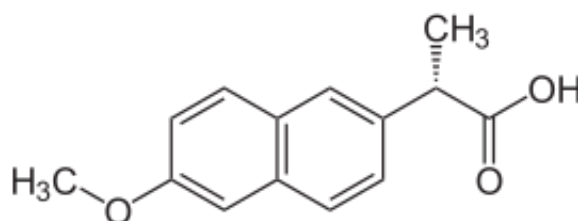


Figura 3. Estrutura molecular do naproxeno.

Fonte: Adaptado de Sovizi (2010).

O NAP apresenta um índice de biodegradabilidade baixo, o que geralmente resulta em baixas taxas de remoção durante o tratamento biológico de efluentes, e apenas uma porção menor é adsorvida no lodo. Sua estrutura inclui um anel benzênico ( $C_6H_5$ ) e um grupo ácido carboxílico ( $COOH$ ), ambos ligados a uma cadeia alifática (MARCO-URREA *et al.*, 2010; VIENO, SILLANPÄÄ, 2014).

Devido à sua atividade biológica, o naproxeno apresenta características que permitem sua acumulação em organismos aquáticos. Aproximadamente 95% da dose de

naproxeno é excretada na urina como naproxeno (menos de 1%), 6-0-desmetil naproxeno (menos de 1%), ou seus conjugados (66 - 92%). Cerca de 3% da dose, ou menos, é excretada nas fezes, com uma depuração de aproximadamente 0,13 mL/min/kg. Este fármaco alcança as estações de tratamento de águas residuais, onde não é completamente removido, eventualmente entrando nos corpos d'água (BRAUSCH; RAND, 2011; LILLICRAP; LANGFORD; TOLLEFSEN, 2011).

De acordo com Vieno, Tuhkanen e Kronberg (2005), a ocorrência de certos anti-inflamatórios foi encontrada em esgotos brutos na Finlândia, onde as concentrações médias foram de 23,4 µg/L para ibuprofeno, 8,6 µg/L para naproxeno e 0,46 µg/L para diclofenaco.

### 2.2.2 Diclofenaco

Diclofenaco (DCF) é um medicamento anti-inflamatório não esteroide com ação analgésica e ação antipirética limitada. Está disponível em formas químicas como sal de sódio, sal de potássio e como complexo com colestiramina. DCF é classificado como um inibidor não seletivo da ciclooxigenase (COX) e é derivado do ácido fenilacético (HARDMAN *et al.*, 2003).

DCF é usado para o tratamento a longo prazo da artrite reumatoide, osteoartrite e espondilite anquilosante. Além disso, existe uma solução oftálmica de diclofenaco disponível para o tratamento da inflamação pós-operatória (HARDMAN *et al.*, 2003).

O diclofenaco possui uma fórmula molecular de  $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$  e sua estrutura molecular é apresentada na Figura 4. É ligeiramente solúvel em água, prontamente solúvel em metanol, solúvel em etanol, ligeiramente solúvel em ácido acético, pouco solúvel em acetona, insolúvel em éter, clorofórmio e tolueno (BÉCKER, 2012; RODRIGUES, 2012).

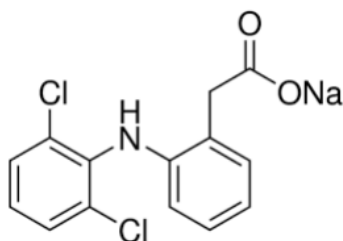


Figura 4. Estrutura molecular do diclofenaco sódico.

Fonte: Adaptado de Sovizi (2010).

O diclofenaco (DCF) é um composto com a mais alta toxicidade aguda entre os anti-inflamatórios não esteroidais. Foi incluído na Lista de Contaminantes Prioritários da União Europeia (Diretiva 2013/39/EU) devido à sua ecotoxicidade e baixa remoção em estações de tratamento de águas residuais (ÁLVAREZ *et al.*, 2015). É frequentemente encontrado em efluentes e águas superficiais, com concentrações variando de aproximadamente 1 a 2 µg/L, e houve casos de detecção de até 5,92 µg/L (NIETO *et al.*, 2017).

Na Tabela 4, estão alguns parâmetros de adsorção para o NAP e o DCF com diferentes tipos de adsorventes utilizados e diferentes equipamentos.

Tabela 4. Parâmetros de adsorção e métodos de análise para o NAP e DCF encontrados na literatura.

Fármaco	Adsorvente	pH	% Remoção	Métodos/Técnicas de quantificação	Referências
Diclofenaco	Carvão ativado da folha de mandioca	7,0	97,36	Genesys 10S UV - Vis	Schillo, 2020.
Naproxeno	Cinzas de bagaço de cana de açúcar funcionalizadas com ferro em polietileno tereftalato (PETCBC/Fe <sup>3+</sup> )	7,0	98,47	HPLC	Paschoa, 2020.
Diclofenaco Sódico	Carvão ativado comercial	5,5	80,3	Genesys 10S UV - Vis	Prigol, 2018.
Diclofenaco Sódico	Bagaço de malte	4,0	65,03	UV – 2600, Shimadzu	Reis <i>et al.</i> , 2019.

## 2.3 Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico de interação entre os componentes que aderem à superfície, que são os adsorbatos, e os adsorventes que retêm esses adsorbatos. Em outras palavras, os componentes de uma fase sólida ou líquida são transferidos para a superfície de uma fase sólida (NÓBREGA, 2001).

### 2.3.1 Adsorventes

Adsorventes são substâncias porosas que possuem uma área superficial elevada para uma determinada massa, ou seja, são as substâncias que promovem a retenção de outras substâncias (KAUSAR *et al.*, 2018). A natureza da superfície do adsorvente é um fator determinante na adsorção, pois para um sólido ser utilizado como adsorvente, ele precisa ter uma grande área superficial ( $\geq 500 \text{ m}^2/\text{g}$ ), o que só é alcançável com sólidos porosos como carvão ativado, sílica gel, aluminas e zeólitas (NÓBREGA, 2001).

O processo de adsorção é comumente usado na remoção de compostos orgânicos encontrados em muitos efluentes industriais, o que torna desafiador removê-los por meio de tratamentos biológicos convencionais (NÓBREGA, 2001). O processo depende das condições experimentais como pH, temperatura e as características do adsorbato (GAYATHIRI *et al.*, 2022).

Existem dois tipos de adsorção principais, a adsorção física (fisissorção) e a adsorção química (quimissorção). Na adsorção física, as moléculas do adsorbato são atraídas pela superfície do adsorvente devido a forças de Van der Waals ou interações dipolo-dipolo. A adsorção física geralmente ocorre em temperaturas mais baixas e é reversível. Já na adsorção química, as moléculas do adsorbato interagem com a superfície do adsorvente por meio de ligações químicas covalentes ou iônicas. Esse tipo de adsorção é mais específico e forte do que a adsorção física e geralmente é irreversível (SANTOS, 2001).

### 2.3.2 Carvão ativado obtido da casca de noz

O carvão ativado é um composto obtido por meio da decomposição térmica de materiais carbonáceos. Uma vez ativado pela reação de pirólise, o carvão ativado possui uma elevada área superficial (CLAUDINO, 2003). A maioria dos materiais com alto teor de carbono pode ser ativada, como casca de arroz, caroços de oliva, cascas de coco, carvões minerais, cascas de noz, que serão o precursor no presente trabalho, entre outros.

A maioria desses materiais possui um teor de porosidade, com uma área superficial variando de 10 a 15  $\text{m}^2/\text{g}$ . Quando ocorre a ativação, essa área aumenta devido à oxidação dos átomos de carbono, podendo chegar a mais de 2000  $\text{m}^2/\text{g}$ . A produção de carvão ativado é influenciada por vários fatores que podem afetar suas características, como tamanho de partícula, temperatura e taxa de aquecimento (IOANNIDOU *et al.*, 2007).

Entre os adsorventes mais comumente utilizados, podem-se citar as zeólitas, sílica gel, alumina ativada e carvão ativado, devido às suas altas áreas superficiais. Em meios aquosos, o carvão ativado é o adsorvente mais amplamente utilizado devido à sua alta taxa de remoção e alta capacidade de capturar moléculas por meio de interações químicas (MOREIRA *et al.*, 2010).

Atualmente, muitos esforços de pesquisa têm como objetivo encontrar fontes de adsorventes com materiais de baixo custo, alto teor de carbono e potencial para serem convertidos em carvão ativado, como é o caso das cascas de nozes. As cascas de nozes são resíduos agrícolas, ricos em carbono, proteínas, minerais e vitaminas (COSTA *et al.*, 2015).

A casca de noz é uma fonte renovável e sustentável de carvão ativado. Ela é rica em lignina, celulose e hemicelulose, que são componentes que contribuem para a porosidade e a capacidade de adsorção do carvão ativado produzido a partir dela (COSTA *et al.*, 2015).

O carvão ativado a partir da casca de noz é uma forma eficaz de carvão ativado, conhecido por suas propriedades de adsorção ecológicas e sua ampla gama de aplicações, ele pode ser preparado usando um método de ativação física ou química, que ocorre após a pirólise/carbonização. Esta etapa inicial envolve o tratamento térmico do precursor sob uma atmosfera inerte a uma temperatura acima de 450K (COSTA *et al.*, 2015).

O processo de ativação envolve submeter o material carbonizado a várias reações, visando obter um material poroso com uma área superficial alta. A ativação química pode ocorrer na presença de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), entre outros. Esses componentes são usados como agentes desidratantes, pois influenciam a decomposição pirolítica, aumentando o rendimento de carbono e inibindo a formação de alcatrão.

A ativação física, por outro lado, ocorre em temperaturas mais altas em comparação com a ativação química, pois envolve carbonizar o material a altas temperaturas para eliminar impurezas, a fim de obter uma estrutura composta de carbono (PAULIZE, 2009).

Após as ativações, esses adsorventes podem ser caracterizados de diferentes formas, sendo que, estas caracterizações são essenciais para determinadas aplicações que

fornecem informações detalhadas sobre a estrutura, propriedades e desempenho do material produzido.

### **3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Reagentes**

Para o presente trabalho, foram utilizados os seguintes reagentes: hidróxido de sódio ( $\geq 98\%$ ), ácido fosfórico ( $\geq 85\%$ ), ácido clorídrico ( $\geq 37\%$ ), metanol ( $\geq 99,8\%$ ), metanol ( $\geq 99,9\%$ ) gradiente HPLC, acetonitrila ( $\geq 99,9\%$ ), provenientes da Honeywell, Naproxeno ( $\geq 98\%$ ) e Diclofenaco ( $\geq 98\%$ ) provenientes da Alfa Aesar.

#### **3.2 Equipamentos**

Os equipamentos utilizados nas diferentes etapas experimentais foram: moinho ultracentrífuga ZM 200 da marca Retsch GmbH, para moagem da casca de noz. O forno mulfla 6000 da marca Thermolyne, usado no processo de carbonização para obtenção do carvão. Para analisar os grupos funcionais presentes nos materiais, foi utilizado o espectrômetro Spectrum Two FT-IR da marca PerkinElmer.

O HPLC, sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, da marca Jasco (série Extreme), acoplado com um detetor DAD, com coluna de cromatografia Nucleosil C18 com partículas de diâmetro de  $5\mu\text{m}$ ,  $250\text{ mm} \times 4,6\text{ mm}$  da marca Macherey-Nagel que foi utilizado para quantificação e identificação dos fármacos em estudo. O analisador de área superficial e tamanho de poros St 1 on NOVA touch 2LX, analisador termogravimétrico TGA-50 da Shimadzu, medidor de pH da marca Hanna HI 2020-02. A balança analítica ADA 210/C,  $\pm 0,0002\text{ g}$ , da marca Adam, incubadora orbital Shell Lab, filtro de seringa de  $0,22\ \mu\text{m}$ , sistema de purificação de água Millipore® Synergy, utilizados para os ensaios de adsorção.

#### **3.3 Caracterização dos resíduos da casca de noz**

Para a caracterização do resíduo da casca de noz, realizou-se a análise granulométrica para se determinar a distribuição de tamanho de partícula e calcular o diâmetro médio de Sauter, que é o diâmetro médio da partícula.

### 3.3.1 Moagem e análise granulométrica

No início do processo, a casca de noz foi sujeita a um processo de secagem à 110 °C por 24 horas em estufa e, a seguir as cascas foram moídas no equipamento a 12000 rpm com abertura de 500 µm. Na Figura 5, está representado o processo de moagem da casca de noz.

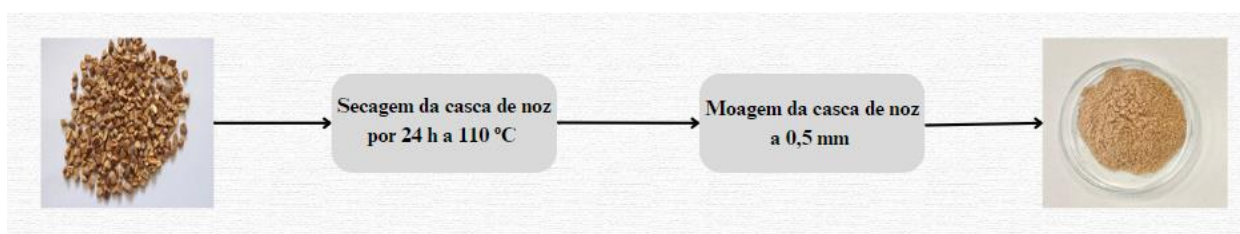


Figura 5. Processo de moagem da casca de noz.

Após a moagem da casca de noz, foi determinada a distribuição granulométrica usando peneiras de diversos tamanhos. O equipamento foi colocado em vibração durante 10 minutos e após essa etapa pesou-se a casca de noz retida em cada peneira para determinar a distribuição normal e para que o diâmetro médio de Sauter ( $d_s$ ) fosse calculado através da Equação 1.

$$d_s = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{D_i}} \quad (1)$$

Onde,  $x_i$  é a distribuição de frequência e  $D_i$  é o diâmetro médio retido em cada peneira em µm.

### 3.4 Produção dos carvões ativados

Para o preparo do carvão ativado fisicamente (CF), de cerca de 12,3 g de casca de noz moída foram colocados em cadinhos com tampa e levados à mufla com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> por 1 hora à 800°C.

Na produção do carvão ativado quimicamente, foram feitas a ativação básica com hidróxido de sódio, NaOH, (CB) na proporção mássica de 1:0,1:3 (adsorvente: base: água) e ativação ácida com ácido fosfórico, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (CA) na proporção mássica de 1:1:3

(adsorvente: ácido: água). Ambos os processos foram realizados durante 24 h, a 25°C e 160 rpm. Seguidamente foi feita uma filtração e, posteriormente, os carvões foram colocados em estufa a 110°C para secagem, durante 24 horas.

Após este processo, os carvões foram lavados com água destilada e com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl), ambos a 0,02 mol. L<sup>-1</sup>, até a água de lavagem atingir um pH entre 6,0 e 7,0. De seguida, os materiais foram secos em estufa à 110°C por 24 horas.

A etapa do processo realizado para a produção dos carvões em estudo segue o fluxograma da Figura 6.

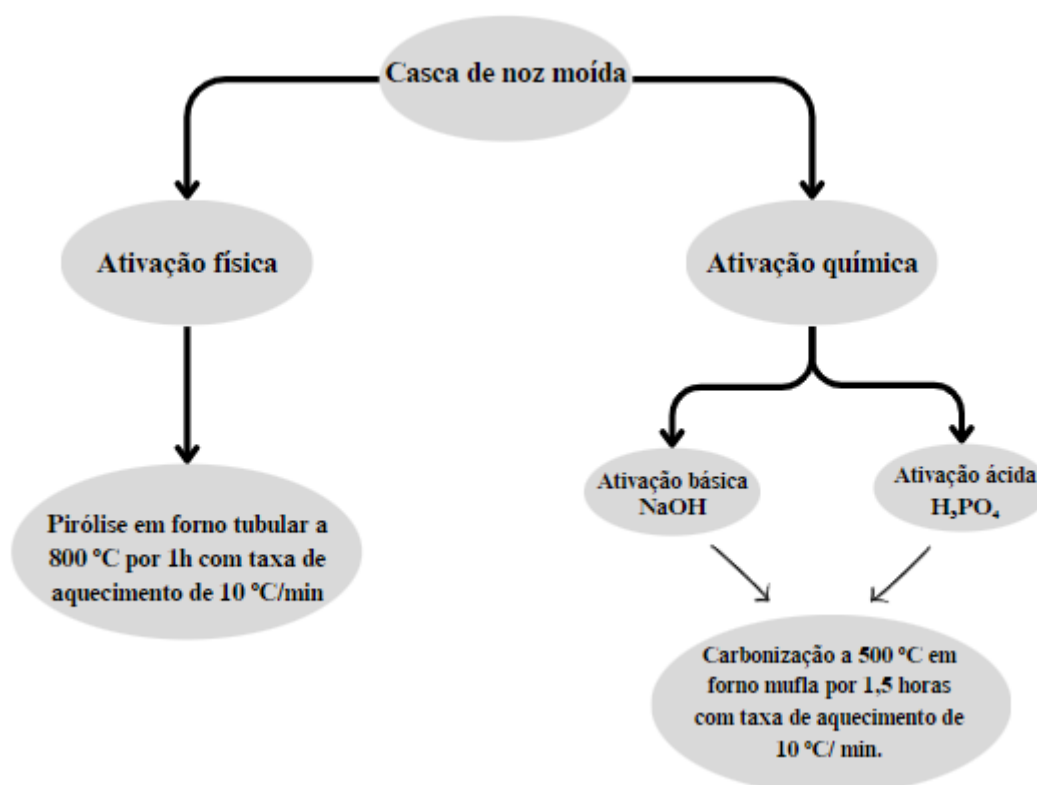


Figura 6. Processo de produção dos carvões ativados da casca de noz.

Na Figura 7 está representado o resultado obtido da produção dos carvões após as ativações.

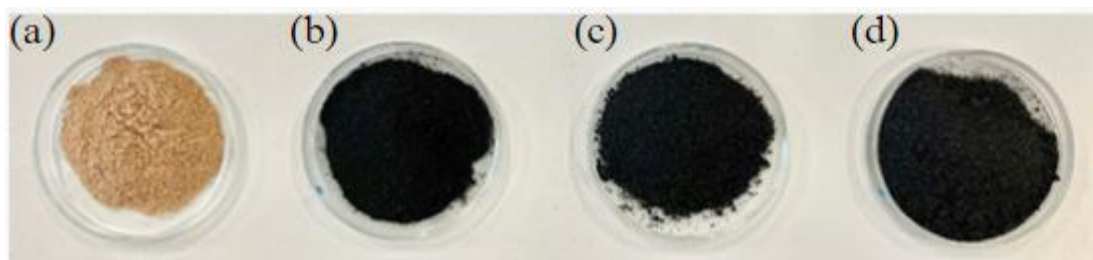


Figura 7. Produção e ativação dos carvões da casca de noz, onde (a) representa a casca de noz moída (CN), (b) representa o carvão ativado fisicamente (CF), (c) representa o carvão ativado com NaOH (CB), e (d) representa o carvão ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (CA).

### 3.4.1 Caracterização dos carvões ativados

Durante o processo, foram realizadas algumas caracterizações dos adsorventes em estudo, determinou-se inicialmente o rendimento de carbonização, o pH do ponto de carga zero (pHpzc), análise por FTIR para identificação dos grupos funcionais presentes na superfície dos materiais, análise termogravimétrica e análise da área superficial.

### 3.4.2 Rendimento de carbonização

O rendimento de carbonização (R), em porcentagem, foi calculado usando a Equação 2.

$$R(\%) = \frac{mf}{mi} \times 100 \quad (2)$$

Onde,  $mi$  (g) é a massa inicial da casca de noz moída antes da carbonização e  $mf$  (g) é a massa após o processo de carbonização.

### 3.4.3 Ponto de carga zero

A tendência de uma superfície de ter uma carga negativa ou positiva, dependendo do pH, pode ser analisada através do ponto de carga zero (pzc), que é um fator importante no processo de adsorção, pois permite a análise da eficiência de adsorção dependendo do pH. O pHpzc é o pH no qual o material é eletricamente neutro, significando que o número de cargas negativas é igual ao número de cargas positivas (CASAGRANDE *et al.*, 2018).

Para determinação do pH<sub>pzc</sub> foi utilizado o experimento dos 11 pontos com alterações, onde se usa o pH variando de 2,0 a 12,0, de modo que a adsorção do cátion é favorecida quando o pH da solução é maior que o pzc, enquanto a adsorção de ânions é favorecida quando o pH da solução é menor que o pzc (FREITAS *et al.*, 2015).

Foram preparados 11 Erlenmeyers com 25 mL de solução de NaCl 0,01 mol.L<sup>-1</sup> e ajustado o pH, com o auxílio de um medidor, de 2,0 a 12,0 com soluções de NaOH 0,02 mol.L<sup>-1</sup> e HCl mol.L<sup>-1</sup>. Foram adicionados, em cada Erlenmeyer, 150 mg de adsorvente. Em seguida, as amostras foram agitadas a 160 rpm por 24 horas à 25°C. Após o processo, foi determinado o pH final com um medidor de pH, as análises foram realizadas em duplicata. O pH<sub>pzc</sub> corresponde ao ponto onde o pH se mantém constante, depois do sistema atingir o equilíbrio. O pH<sub>pzc</sub> foi determinado através de ua curva de ΔpH (pH<sub>f</sub> – pH<sub>i</sub>) versus pH<sub>i</sub>.

A superfície do adsorvente tende a ser carregada negativamente quando o pH > pH<sub>pzc</sub>, aumentando a adsorção de cátions, e tende a ser carregada positivamente quando o pH < pH<sub>pzc</sub>, aumentando a adsorção de ânions.

#### **3.4.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

O FTIR é uma técnica espectroscópica indispensável para obter informações estruturais significativas e detalhadas das vibrações de moléculas orgânicas. A detecção de grupos funcionais estão principalmente centradas na região do infravermelho médio (4.000-400 cm<sup>-1</sup>).

O princípio básico e principal por trás da natureza quantitativa da técnica é atribuído ao fato de que a absorção quantizada de energia pelos analitos em certos comprimentos de onda é diretamente proporcional à concentração de grupos funcionais presentes, por esse motivo, o setor farmacêutico tem sido um dos principais beneficiários na análise por FTIR devido a sua alta capacidade de identificação de compostos (FAHELELBOM *et al.*, 2022).

Assim, no presente trabalho, a amostra foi misturada com um halogeneto alcalino e inerte no infravermelho, como o KBr, na proporção de 1:100 em massa, a mistura é prensada para produzir as pastilhas de vidro. A amostra é então colocada entre duas placas que são transparentes no infravermelho para serem analisadas.

### 3.4.5 Análise Textural

O ensaio B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) é uma técnica utilizada para determinar a área superficial específica de materiais porosos, como o carvão ativado. O método é baseado na adsorção física de moléculas de gás sobre a superfície do material poroso.

Para cada adsorvente produzido, esta análise da composição da superfície foi realizada pelo *Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa (LAMAP)* pela *Universidade Tecnológica Federal do Paraná* no Campus de Apucarana, Brasil. As análises (determinação de área superficial, porosidade e diâmetro médio dos poros) foram realizadas utilizando um analisador de área superficial e tamanho de poros na temperatura de  $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ . As amostras foram submetidas a desgaseificação e secagem do adsorvente por 24 h em atmosfera de nitrogênio. O modelo foi ajustado aos dados matemáticos de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T).

### 3.4.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

O TGA é uma análise térmica baseada na medida da variação da massa em função do tempo ou da temperatura. A análise é feita em um sistema que permite a pesagem contínua da amostra em função da temperatura (OLIVEIRA, 2021).

A análise termogravimétrica foi feita pelo *Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa (LAMAP)* pela *Universidade Tecnológica Federal do Paraná* no Campus de Apucarana, Brasil. O equipamento foi um analisador termogravimétrico TGA-50 da Shimadzu, utilizando Argônio (Ar) como gás inerte, numa vazão de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , variando a temperatura até atingir  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.5 Quantificação dos fármacos

A quantificação dos fármacos foi realizada no sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), no equipamento da marca Jasco (Extreme), acoplado com um detector DAD, que permite o monitoramento de diversos comprimentos de onda simultaneamente. Foi utilizada a coluna de cromatografia Nucleosil 100-5 C18 250 mm com partículas de diâmetro de  $5\text{ }\mu\text{m}$ . A fase móvel utilizada foi 40% água + 60% acetonitrila + 0,01% ácido trifluoracético (TFA).

A solução estoque foi preparada com metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), para o Naproxeno e para o Diclofenaco juntos, com concentração de  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Para determinação da curva de

calibração, os padrões foram preparados a partir da diluição da solução estoque em água ultrapura, nas concentrações de 0,1 mg.L<sup>-1</sup> à 10 mg.L<sup>-1</sup> de cada fármaco. Diante disto, foram avaliados os parâmetros de coeficiente de determinação linear (R<sup>2</sup>) pela Equação 3.

$$R^2 = \frac{\sum_n^i (y_{exp,m\u00e9dio} - y_{i,exp})^2 - \frac{(\sum_n^i (y_{i,exp} - y_{i,modelo}))^2}{n}}{\sum_n^i (y_{exp,m\u00e9dio} - y_{i,exp})^2} \quad (3)$$

Onde,  $y_{exp,m\u00e9dio}$  é o valor m\u00e9dio dos dados experimentais,  $y_{i,exp}$  é o valor experimental e  $y_{i,modelo}$  é o valor estimado pela equa\u00e7\u00e3o.

### 3.5.1 Ensaio de adsor\u00e7\u00e3o

Para a realiza\u00e7\u00e3o das an\u00e1lises de adsor\u00e7\u00e3o, foram preparadas solu\u00e7\u00f5es com \u00e1gua ultrapura 25 mL de solu\u00e7\u00e3o \u00e0 1 mg.L<sup>-1</sup> de cada composto a partir das solu\u00e7\u00f5es estoque de Naproxeno e Diclofenaco, variou-se o tempo no intervalo de 10 a 1440 minutos . No estudo de adsor\u00e7\u00e3o, foi analisado a porcentagem de remo\u00e7\u00e3o (R%) e a capacidade de adsor\u00e7\u00e3o (q) de cada adsorvente produzido. Essas grandezas foram calculadas a partir das Equa\u00e7\u00f5es 4 e 5, respectivamente. O erro (E%) em rela\u00e7\u00e3o aos ajustes foi realizado a partir da Equa\u00e7\u00e3o 6.

$$R\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (4)$$

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \times 100 \quad (5)$$

$$E\% = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,modelo})^2} \quad (6)$$

Onde:  $C_i$  \u00e9 a concentra\u00e7\u00e3o inicial do f\u00e1rmaco na fase l\u00edquida, em mg.L<sup>-1</sup>,  $C_f$  \u00e9 a concentra\u00e7\u00e3o final ap\u00f3s adsor\u00e7\u00e3o em mg.L<sup>-1</sup>,  $V$  \u00e9 o volume de solu\u00e7\u00e3o em L,  $m$  \u00e9 a massa de adsorvente em g,  $n$  \u00e9 n\u00famero de pontos experimentais recolhidos no experimento,  $p$  \u00e9 a quantidade de par\u00e2metros estimados por cada modelo,  $q_{exp}$  \u00e9 a concentra\u00e7\u00e3o experimental de f\u00e1rmaco na fase s\u00f3lida (adsorvente), em mg.g<sup>-1</sup> valor de  $q$  experimentalmente e  $q_{modelo}$  \u00e9 o valor da concentra\u00e7\u00e3o do f\u00e1rmaco na fase s\u00f3lida, estimada pelo modelo, em mg.g<sup>-1</sup>.

### 3.5.2 Cinética de adsorção

Para os ensaios cinéticos, variou-se o tempo de adsorção no intervalo de 10 a 1440 minutos. Foram utilizados 25 mL de solução à 1 mg.L<sup>-1</sup> de cada composto, Naproxeno e Diclofenaco, com massa de 25 mg de adsorvente e, a amostra ficou sob agitação à 160 rpm, nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram ajustados aos dados experimentais de acordo com as Equações 7, 8 e 9, respectivamente.

$$q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}] \quad (7)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{k_2 q_e t + 1} \quad (8)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (9)$$

Onde:  $q_t$  é a quantidade de adsorbato adsorvido pelo adsorvente, em mg.g<sup>-1</sup>, em função do tempo,  $q_e$  é a quantidade de adsorbato adsorvido pelo adsorvente, em mg.g<sup>-1</sup>, no equilíbrio,  $k_1$  é a constante de pseudo-primeira ordem, em min<sup>-1</sup>,  $k_2$  é a constante de pseudo-segunda ordem, em g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>, e  $t$  é o tempo de contato, em minutos,  $\alpha$  é a taxa inicial de adsorção, em mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>, e  $\beta$  é a constante de dessorção, em mg.g<sup>-1</sup>.

### 3.5.3 Energia de ativação

A energia de ativação ( $E_a$ ) é a energia mínima necessária para que as espécies reagentes iniciam uma reação química. Ela é uma variável que indica a dinâmica de um processo, através da equação de Arrhenius, ela permite realizar previsões da constante cinética em diversas temperaturas. A energia de ativação pode ser encontrada realizando um ajuste linear da constante cinética em função do inverso da temperatura, de acordo com a Equação (10).

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

Onde:  $k$  é a constante cinética de reação, em g.mol<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>,  $A$  é um fator pré exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação, em J.mol<sup>-1</sup>,  $R$  é a constante dos gases ideais com

valor de  $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $T$  é a temperatura absoluta em K. A partir desta equação, é possível obter a energia de ativação do processo de adsorção.

### 3.5.4 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Algumas características, como a natureza do sólido (sítios ativos, entre outros) e a natureza do adsorvato (dipolo, forma e tamanho molecular) são determinantes no equilíbrio (MELO *et al.*, 2023), ou seja, descrevem a quantidade de adsorvente (como gás ou líquido) que é adsorvido em uma superfície sólida em diferentes condições de pressão (ou concentração). Existem vários tipos de isotermas de adsorção, cada uma caracterizada por diferentes padrões de comportamento, como mostra na Figura 10.

A figura abaixo mostra alguns tipos de isotermas, onde a adsorção pode ser irreversível, extremamente favorável, favorável, linear ou não favorável. Essas curvas indicam a forma como o adsorvente irá adsorver o soluto.

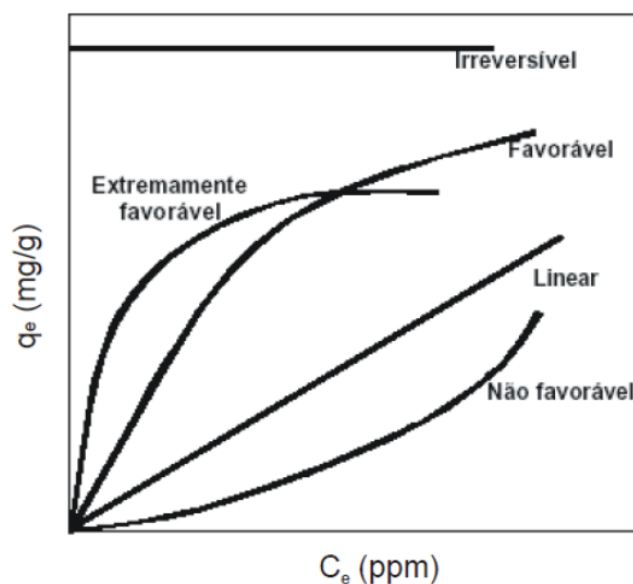


Figura 8. Tipos de isotermas de adsorção.

Fonte: Nascimento (2014).

As análises de equilíbrio de adsorção foram realizadas variando-se a massa de adsorvente entre 2 a 40 mg com 25 mL de solução à  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  dos fármacos Naproxeno e Diclofenaco, com agitação de 160 rpm na temperatura de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora. A partir das

análises experimentais é possível traçar um gráfico da capacidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio ( $q_e$ ) versus ( $C_e$ ), que é a concentração no equilíbrio. Os modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir foram ajustados aos dados experimentais de acordo com as Equações 11 e 12, respetivamente.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (11)$$

$$q_e = \frac{Q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (12)$$

Onde,  $q_e$  é a quantidade de adsorbato adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio, em  $\text{mg.g}^{-1}$ ,  $C_e$  é a concentração no equilíbrio, em  $\text{mg.L}^{-1}$ ,  $K_F$  é a constante de equilíbrio de Freundlich, em  $\text{mg.g}^{-1}$ ,  $n$  é o expoente adimensional da equação de Freundlich,  $K_L$  é a constante de equilíbrio de Langmuir, em  $\text{L.mg}^{-1}$ , e  $Q_{\text{máx}}$  é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, em  $\text{mg.g}^{-1}$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do resíduo da casca de noz

A casca de noz é um resíduo agrícola pois é uma parte da noz que não é consumida. Na casca da noz há uma variedade de componentes. Ela é rica em fibras, contém grande parte de lignina, que é um polímero vegetal, celulose e hemicelulose.

#### 4.1.1 Moagem e análise granulométrica

A análise granulométrica da casca de noz foi realizada após a moagem para a determinação da distribuição de tamanho de partículas do material.

A Tabela 5 abaixo, mostra os resultados obtidos e o diâmetro de Sauter calculado correspondeu a 0,1983 mm.

Tabela 5. Resultados da distribuição granulométrica da casca de noz.

Peneira	Diâmetro (mm)	Massa retida (g)	Passagem acumulada (%)	Retido (%)
40	0.42	5.4	73.53	26.47
50	0.297	3.97	80.54	19.46
100	0.149	6.93	66.03	33.97
200	0.074	2.23	89.07	10.93
Base	-	1.87	00.00	100.00

### 4.2 Caracterização dos adsorventes

Foram produzidos três tipos de carvões a partir da casca de noz, o carvão físico (CF) pirolisado a 800 °C, carvão básico (CB) ativado com NaOH, carvão ácido (CA) ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Para os três carvões produzidos, foram feitas algumas caracterizações para a avaliação da composição e características de cada material.

### 4.2.1 Rendimento de carbonização

O rendimento é a massa de carvão produzida após o processo de carbonização, relativa à massa inicial do material, em porcentagem. Na Tabela 6, é possível analisar os rendimentos de carbonização para os três carvões produzidos.

Tabela 6. Rendimento de carbonização dos carvões produzidos a partir da casca de noz.

Adsorvente	Temperatura (°C)	Tempo (h)	RC (%)
CF	800	1	20.55
CB	500	1.5	34.86
CA	500	1.5	59.74

De acordo com os resultados obtidos, é possível verificar que sob as mesmas condições de temperatura e tempo, e utilizando o mesmo material *in natura*, o CA apresentou maior rendimento de carbonização do que o CB. Segundo Tolentino *et al.* (2020), essa diferença de rendimento se dá pois quanto mais drástica a desidratação e despolimerização, menor o rendimento e maior perda de massa. O hidróxido de sódio, por ser uma base forte, causa alterações nos materiais resultando em menor rendimento comparado ao ácido fosfórico.

No estudo de Barbosa (2015), o carvão ativado a partir da borra de café, obteve um rendimento na faixa de 50,45% e 18%, com  $H_3PO_4$  e NaOH, respectivamente, valores próximos aos obtidos neste trabalho.

### 4.2.2 pH do ponto de carga zero

O ponto de carga zero (pzc) é o pH em que a adsorção de íons ( $H^+$  e  $OH^-$ ) é igual. (PEREZ *et al.*, 2017), ou seja, é o valor de pH em que a carga superficial líquida do adsorvente é igual a zero. Além do pH<sub>pzc</sub> ser um aspecto importante no processo de adsorção, ele causa alterações nas cargas superficiais do material e, também, permite analisar a eficiência de adsorção dependendo do pH. Na Tabela 7, tem-se os valores de pH<sub>pzc</sub> obtidos para cada carvão produzido.

O material adsorvente encontra-se carregado positivamente quando o pH do meio for menor do que o pH<sub>pzc</sub>, ou seja, há adsorção de um alto número de ânions de forma a

equilibrar as cargas positivas. Quando o pH do meio é maior que o pH<sub>pzc</sub>, o material encontra-se carregado negativamente, adsorvente com mais facilidade os cátions (MARCO, 2015). Isso se dá, devido às cargas geradas na superfície do adsorvente. Os dados apresentados na Tabela 7, indicam os valores encontrados do pH<sub>pzc</sub> dos carvões a partir da casca de noz.

Tabela 7. Valores de pH<sub>pzc</sub> dos adsorventes produzidos a partir da casca de noz.

Adsorventes	pH <sub>pzc</sub>
CF	9.59 ± 0.29
CB	10.20 ± 0.02
CA	2.59 ± 0.33

O CA apresentou um valor mais baixo de pH em relação ao CB, devido aos grupos carboxílicos na superfície do carvão ativado com ácido fosfórico. Por sua vez, o CB apresentou um valor de pH alto, ou seja, há grupos funcionais básicos em altas quantidades e por sua vez, se faz necessário o aumento do pH para melhorar a capacidade de adsorção dos materiais (TOLENTINO, 2020). A carga do fármaco, quando em solução aquosa, está relacionada à carga da superfície do adsorvente, uma vez que, se utilizarmos o CB em um meio com pH menor que 10,20, favorecerá a adsorção de ânions. Os fármacos em estudo neste trabalho, naproxeno e diclofenaco resultam numa remoção mais eficaz quando são atraídos pelas interações eletrostáticas do CB, por possuir uma superfície carregada positivamente.

No trabalho feito por Amran e Zaini, (2021), foi encontrado um valor de pH<sub>pzc</sub> de 10,20 para o carvão ativado com NaOH a partir de casuarina, o mesmo valor encontrado no presente trabalho. Na Tabela 8, estão apresentados os valores do pH<sub>pzc</sub> para diversos materiais adsorventes ativados quimicamente com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e NaOH que foram encontrados na literatura.

Tabela 8. Valores de pH<sub>pzc</sub> de carvões ativados com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e NaOH a partir de diferentes materiais.

Material	Ativação	pH <sub>pzc</sub>	Referência
Casuarina	NaOH	10,20	Amran <i>et al.</i> (2021)
Casuarina	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4,30	Amran <i>et al.</i> (2021)
Casca de noz (CB)	NaOH	10,20	Este trabalho
Casca de noz (CA)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,59	Este trabalho
Casca de pequi	NaOH	7,27	Tolentino <i>et al.</i> (2020)
Casca de pequi	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,50	Tolentino <i>et al.</i> (2020)
Microalga	NaOH	8,46	Wei <i>et al.</i> (2022)
Caroço de pêssego	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,00	Alvarez <i>et al.</i> (2016)

### 4.2.3 Análise por FTIR

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) fornece informações sobre a presença de grupos funcionais presentes na amostra. A Figura 9 mostra as análises realizadas dos grupos funcionais presentes na superfície dos três carvões produzidos.

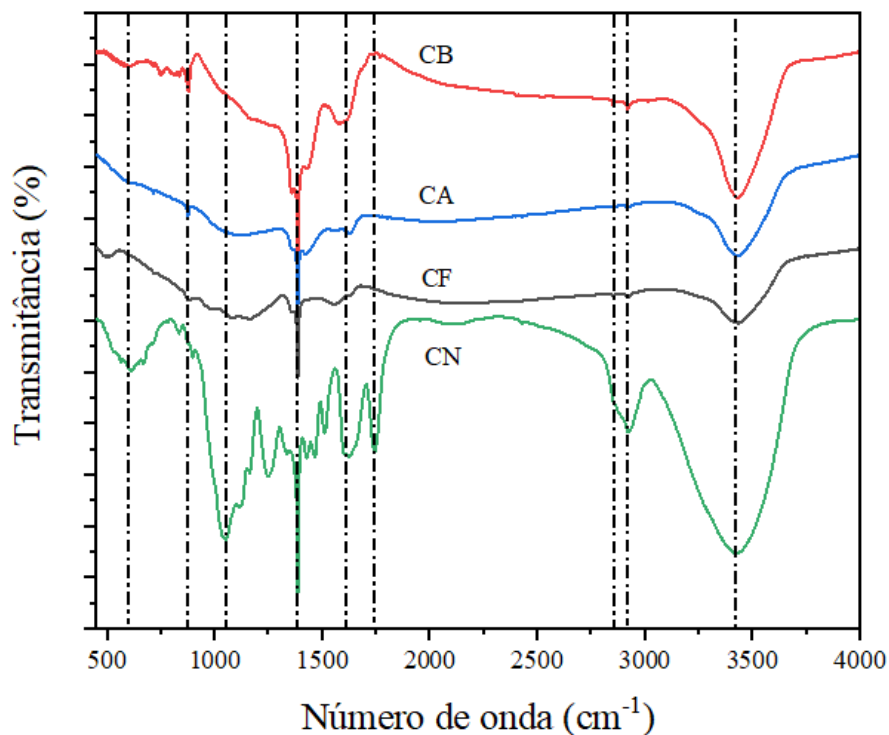


Figura 9. Resultados das análises FTIR da casca de noz in natura e dos três carvões produzidos.

É possível verificar que as bandas presentes em  $593\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas às vibrações de flexão fora do plano de grupos C-H, como encontradas em ligações alifáticas presentes em lipídios e outros componentes orgânicos da casca de noz. As bandas observadas em  $865\text{ cm}^{-1}$  podem surgir da flexão do NO dentro de grupos aromáticos, que poderiam se formar durante o processo de carbonização do material e sofrer reações químicas com constituintes atmosféricos (HENDAWY, 2006).

A banda em  $1063\text{ cm}^{-1}$  pode estar associada à deformação do CO e ao éster alifático de celulose (ANDRADE *et al.*, 2021).

A banda em  $1386\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com a vibração CH de  $1386\text{ cm}^{-1}$  no plano dos grupos metilo e metileno (FADZAIL *et al.*, 2022). A banda em  $1619\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração no anel aromático encontrado na celulose, lignina e hemicelulose (BOHLI *et al.*, 2015).

A banda em  $2836\text{ cm}^{-1}$  e  $2935\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração CH (HENDAWY, 2006), (BOHLI *et al.*, 2015) e a banda em  $3417\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de estiramento OH que é apresentada na lignina (HENDAWY, 2006).

#### 4.2.4 Análise da superfície

Na Tabela 9 estão apresentadas as análises das propriedades texturais como, área específica B.E.T ( $S_{\text{BET}}$ ), área de microporos ( $S_{\text{mic}}$ ), volume específico total ( $V_{\text{tol}}$ ), volume de microporos ( $V_{\text{mic}}$ ) e diâmetro médio de poros ( $D_{\text{p}}$ ) dos três carvões produzidos, CF, CB e CA.

Tabela 9. Propriedades texturais dos carvões produzidos.

Adsorvente	SBET ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	Smic ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	Vtol ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	Vmic ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	Vmic/ Vtol (%)	DP (nm)
CF	426.667	338.558	0.384	0.174	45.312	0.610
CB	2.695	0.049	0.165	0.032	18.89	4.522
CA	345.689	318.422	0.713	0.171	24.040	0.561

O CF apresentou maior área superficial e área de microporos,  $426,7$  e  $338,6\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente, indicando uma maior capacidade de adsorção e uma estrutura porosa altamente favorável. O CA também apresentou altos valores de área superficial e área de microporos, sendo  $345,689$  e  $318,422\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente, pois durante a ativação química, o ácido reage com os constituintes da casca de noz, promovendo a formação de poros na estrutura do carvão, além de remover impurezas e ativar os sítios de adsorção na estrutura do carvão.

Já o CB apresentou baixos valores de área superficial e de microporos, essa diferença de áreas do CB em relação ao CA é também devido ao ácido fosfórico ser um agente de ativação mais forte e agressivo do que o hidróxido de sódio. O CF apresentou maior área superficial comparado aos demais carvões produzidos devido a ausência do tratamento químico, pois o CF foi submetido a altas temperaturas, resultando numa maior área superficial. Os resultados obtidos neste trabalho indicaram diferenças entre os diferentes adsorventes.

No o trabalho realizado por ASHRAFI *et al.*, (2018), a área superficial encontrada para o carvão ativado com NaOH a partir da casca de noz foi de  $2,095 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e diâmetro do poro de 32,64 nm. No estudo feito por HAJIALIGON *et al.*, (2019), o carvão ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , foi encontrado uma área superficial de  $420,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e diâmetro do poro de 2,25 nm. O carvão ativado fisicamente, analisado por LI *et al.*, (2020), apresentou uma área superficial de  $368,95 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e diâmetro do poro de 2,46 nm.

#### **4.2.5 Análise termogravimétrica (TGA)**

As técnicas de análises termogravimétricas (TGA) permitem identificar as variações de massa que ocorrem no material em função do tempo ou da temperatura. Essa variação pode ocorrer devido à decomposição, reação de oxidação e redução dos componentes. Já a termogravimetria derivada (DTG), é uma junção matemática, na qual a derivada da variação de massa em relação ao tempo, é analisada em função da temperatura (ALVES, 2019). Na Figura 10 estão apresentados os resultados gráficos das análises TGA e DTG dos carvões produzidos a partir da casca de noz.

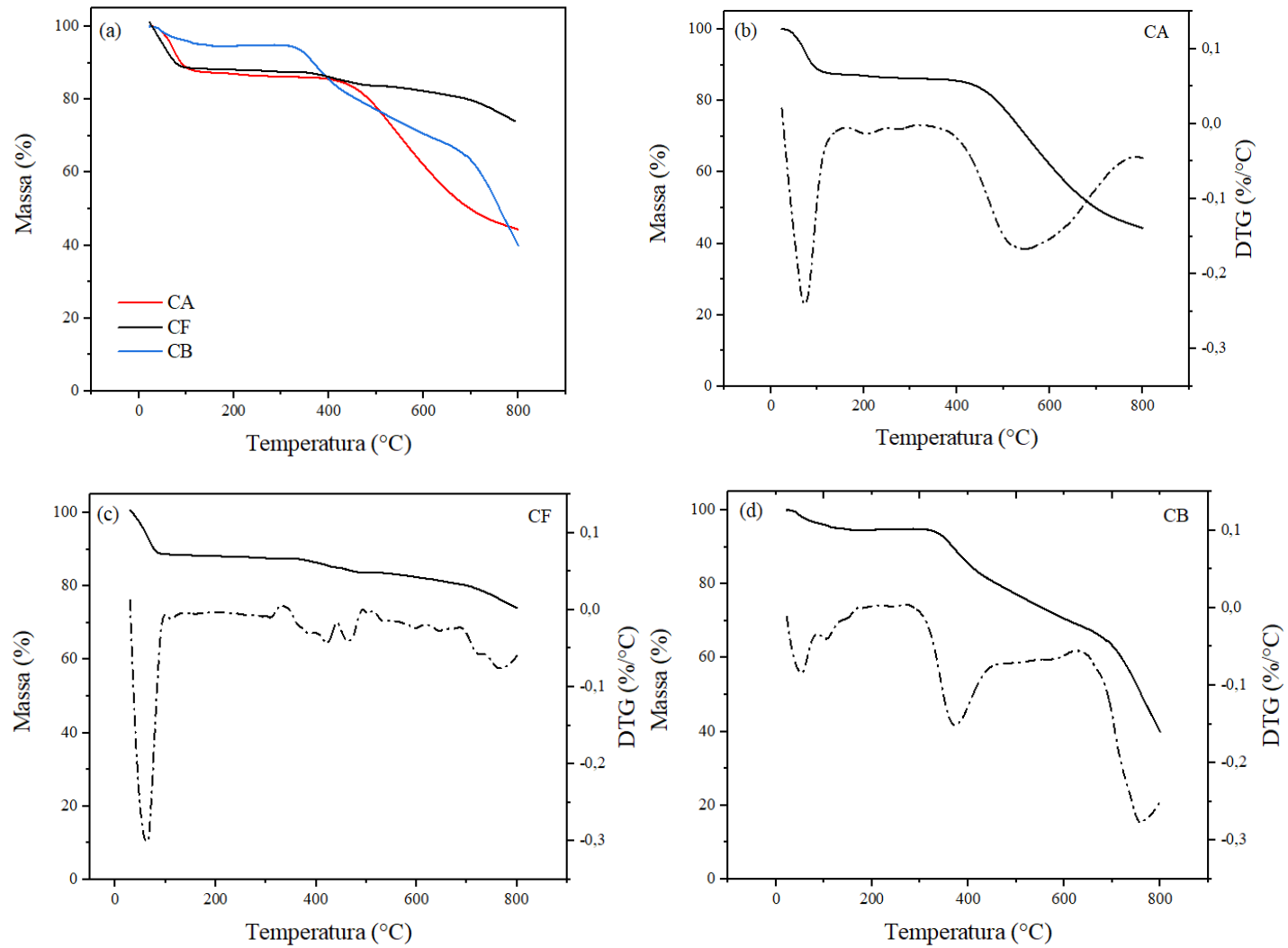


Figura 10. Análise termogravimétrica (—) e DTG (---), (a) TGA para todos os materiais produzidos, (b) CA, (c) CF, (d) CB.

Nas amostras submetidas a tratamento térmico, verifica-se inicialmente uma pequena perda de peso, que possivelmente está relacionada a evaporação da água. A composição química da casca de noz consiste, principalmente, de lignina, hemicelulose e celulose. De acordo com a literatura, sabe-se que a decomposição da celulose ocorre entre 315 a 400 °C, da hemicelulose acontece entre 220 e 315 °C, e para a lignina, a decomposição térmica ocorre entre 30 e 500 °C. (LIONETTI *et al.*, 2024).

Pelos gráficos, é possível verificar que os carvões CA e CB perderam massa em aproximadamente 400 a 600 °C devido às decomposições. Os carvões CF, CA e CB, perderam cerca de 25, 55 e 60% de massa, respetivamente (ANDRADE *et al.*, 2021).

### 4.3 Identificação e quantificação dos fármacos

Na Figura 11 apresenta-se o cromatograma de uma amostra 1 mg.L<sup>-1</sup> dos fármacos Naproxeno e Diclofenaco, com tempo de retenção de 5,75 e 9,63 minutos, respetivamente. O tempo de retenção pra cada componente é o tempo necessário para o componente alcançar o detetor. No presente trabalho, os tempos são distintos, contudo é possível identificar os dois compostos simultaneamente.

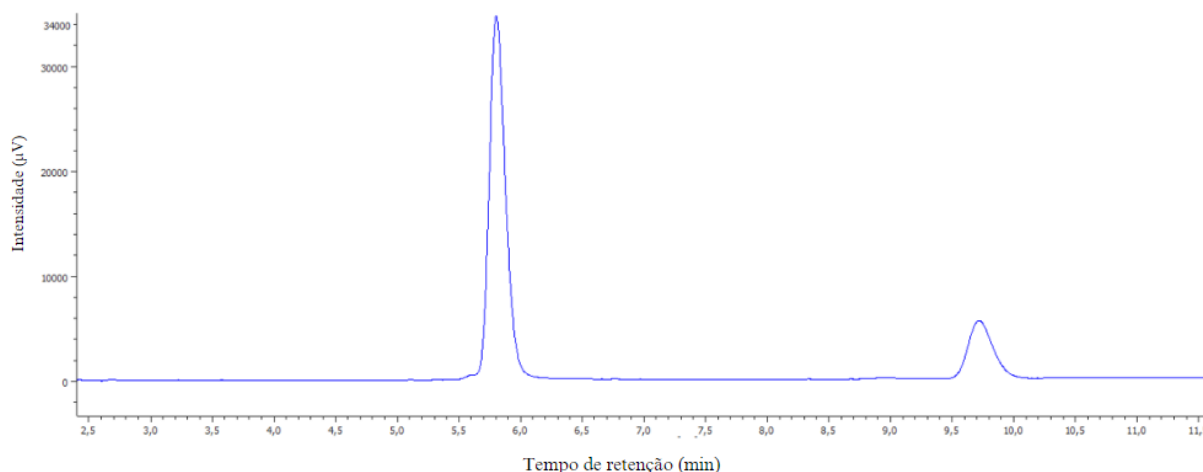


Figura 11. Cromatograma obtido pelo HPLC-DAD de uma amostra de Naproxeno e Diclofenaco com concentração 1 mg.L<sup>-1</sup>.

Nas Figuras 12 e 13 estão apresentadas as curvas de calibração dos fármacos Naproxeno e Diclofenaco, respetivamente. Na Tabela 10 está apresentado os

parâmetros da curva de calibração e suas análises métricas dos dois fármacos com o  $R^2$ , para naproxeno e diclofenaco.

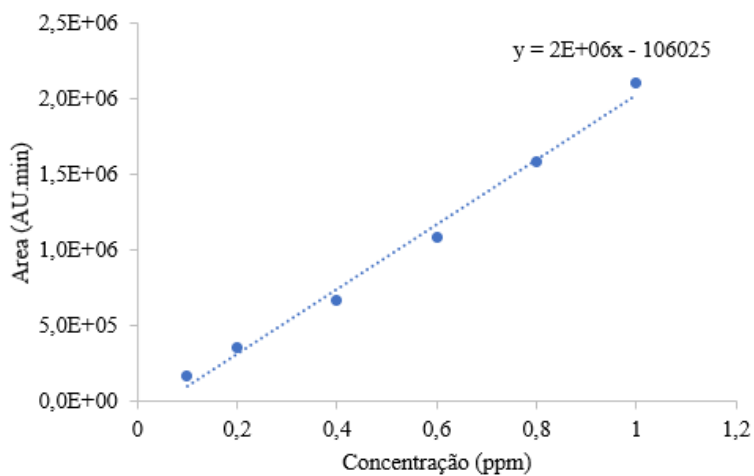


Figura 12. Curva de calibração do Naproxeno com faixa de linearidade entre 0,1 e 1 mg.L<sup>-1</sup>.

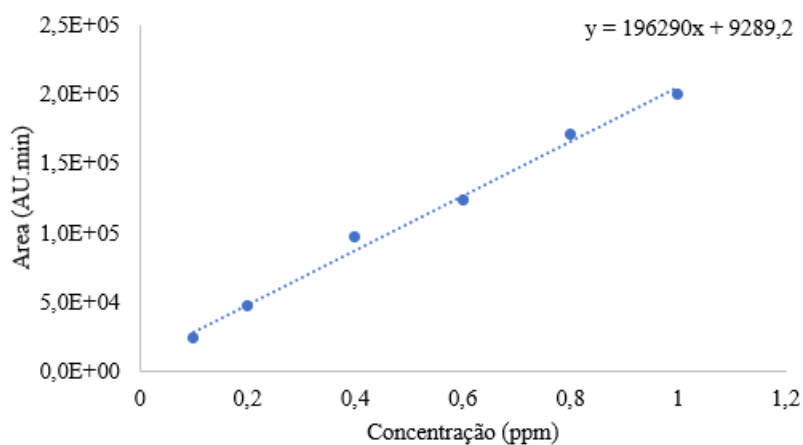


Figura 13. Curva de calibração do Diclofenaco com faixa de linearidade entre 0,1 e 1 mg.L<sup>-1</sup>.

Tabela 10. Parâmetros métricos das curvas de calibração para o Naproxeno e Diclofenaco com faixa de linearidade entre 0,1 e 1 mg.L<sup>-1</sup>.

Fármaco	Gama de linearidade (mg.L <sup>-1</sup> )	Ordenada (a)	Declive (b)	R <sup>2</sup>
NAP	0,1 - 1 mg.L <sup>-1</sup>	106025	2E+06	0,9911
DCF	0,1 - 1 mg.L <sup>-1</sup>	9289,2	196290	0,9926

#### 4.4 Remoção de naproxeno e diclofenaco através da adsorção

As tabelas abaixo apresentam as remoções dos fármacos Naproxeno e Diclofenaco que foram analisadas em diferentes tempos e em três temperaturas, 25, 35 e 45 °C. A remoção total obtida com o CF foi superior a 89 % para o Naproxeno e superior a 61 % para o Diclofenaco em todas as temperaturas. Já para o CB, a remoção total analisada foi superior a 86 % para o Naproxeno e superior a 84 % para o Diclofenaco. O CA apresentou remoção superior a 96 % e 95 %, para o Naproxeno e Diclofenaco, respectivamente.

Num estudo realizado por Amirreza (2024), constatou-se que a porcentagem de remoção de Naproxeno e Diclofenaco em condições ótimas foi de 99,42% e 95,11%, respectivamente, utilizando ferrita de cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Os resultados mostraram que a eficiência de remoção do fármaco aumenta com a diminuição da concentração do fármaco, aumentando o tempo e também aumentando a massa do adsorvente.

No trabalho realizado por Elba *et al.* (2012), o Naproxeno se apresentou em doses elevadas e sua adsorção a partir de carvão biológico apresentou uma porcentagem de remoção de 94,11% sendo que o filtro ecológico usado foi responsável por 87,25% de degradação.

Tabela 11. Análise da porcentagem de remoção de Naproxeno em solução aquosa a 25, 35 e 45 °C para CF, CB e CA.

Adsorbent	Temperature (°C)	Volume (mL)	Removal (%)
CF	25	25.0	91.19
	35	25.0	99.78
	45	25.0	99.25
CB	25	25.0	87.72
	35	25.0	87.91
	45	25.0	87.75
CA	25	25.0	97.09
	35	25.0	99.25
	45	25.0	98.08

É possível observar que a porcentagem de remoção obtida é diretamente proporcional à área superficial de cada adsorvente (Rovani *et al.*, 2016). Isso ocorre pois

a área superficial determina a quantidade de sítios disponíveis para a adsorção das moléculas. Quanto maior a área superficial, mais a quantidade de moléculas adsorvidas, levando a uma maior eficiência de remoção. O fato da diferença dos valores obtidos das áreas superficiais entre CB e os demais carvões se motrar discrepante e os valores da eficiência de remoção se mostrar consideravelmente próximos se dá devido aos fatores químicos, como por exemplo a presença de grupos funcionais específicos e afinidade eletrostática do CB, pois em um meio com pH menor de 10,20, a superfície do CB está carregada positivamente, gerando uma maior atração ao naproxeno e diclofenaco, resultando em uma remoção eficiente.

No trabalho realizado por Salman *et al.* (2022), a remoção de diclofenaco de soluções aquosas por carvão ativado produzido por ácido pirocarbônico e microondas, foi analisada em modo descontínuo e foi obtido um valor de remoção de 94,6%.

Tabela 12. Análise da porcentagem de remoção de Diclofenaco em solução aquosa a 25, 35 e 45 °C para CF, CB e CA.

<b>Adsorbent</b>	<b>Temperature (°C)</b>	<b>Volume (mL)</b>	<b>Removal (%)</b>
CF	25	25.0	62.40
	35	25.0	99.69
	45	25.0	99.01
CB	25	25.0	85.79
	35	25.0	86.44
	45	25.0	85.88
CA	25	25.0	96.95
	35	25.0	99.15
	45	25.0	97.85

#### 4.4.1 Ensaios cinéticos

A cinética de adsorção descreve a taxa em que as moléculas são adsorvidas em determinada superfície sólida. A cinética depende de vários fatores como pH, temperatura, área superficial, massa do adsorvente, entre outros.

A adsorção química pode ser avaliada pelos modelos de pseudo-segunda ordem e de Elovich, pois ocorrem quando há interação química. O modelo de pseudo-segunda ordem descreve as forças de valência como forças covalentes e troca iônica entre o adsorbato e o adsorvente, enquanto o modelo de Elovich ilustra a cinética de quimissorções em um adsorvente com superfície heterogênea (DILEKOGU *et al.*, 2023).

Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram utilizados para estudar o comportamento experimental dos dados cinéticos para Naproxeno e Diclofenaco, utilizando os três carvões produzidos e nas três temperaturas de 25, 35 e 45 °C. As Figuras 14, 15 e 16, mostram os gráficos de cinética para os três carvões com os melhores modelos ajustados. Os parâmetros analisados para cada carvão e cada adsorvente estão registrados nas Tabelas 13 e 14, 15 e 16, 17 e 18. Todos os ajustes dos modelos foram realizados utilizando o software OriginPro® 8.5.

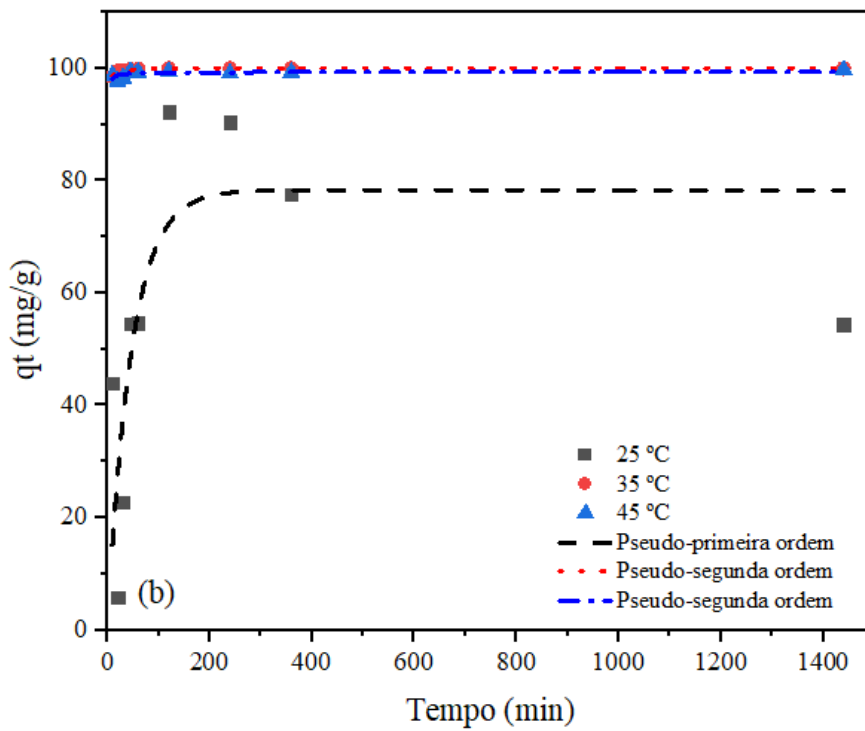
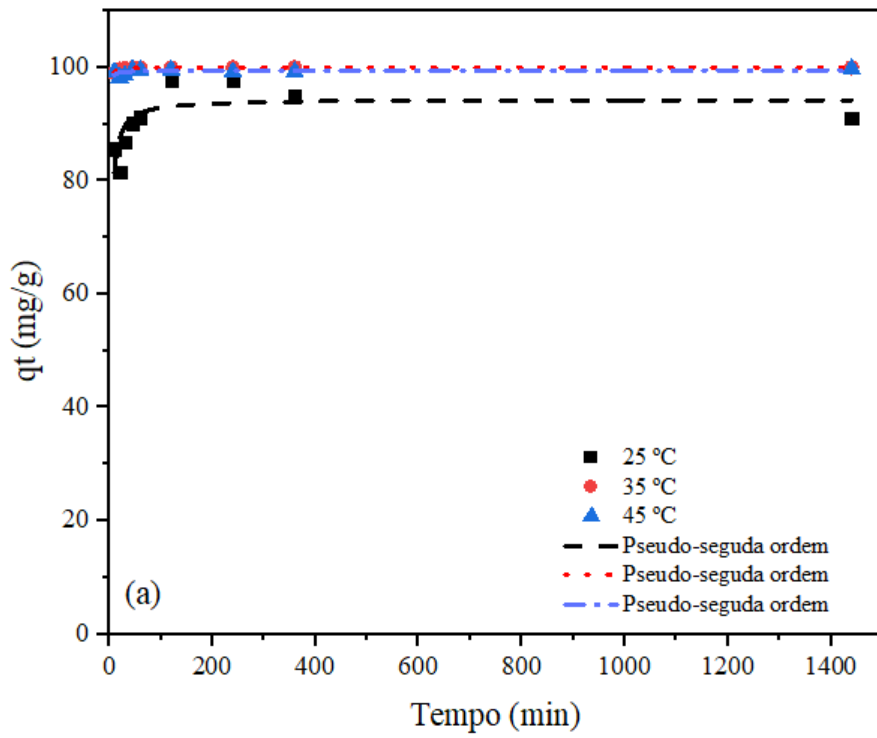


Figura 14. Gráfico cinético de adsorção com os melhores modelos ajustados para o CF para (a) Naproxeno e (b) Diclofenaco em 25, 35 e 45 °C.

Tabela 13. Dados cinéticos de adsorção do Naproxeno no CF, a 25, 35 e 45 °C.

Modelo	T (°C)	Parâmetros	Valores	Erro Padrão	RMSE
Pseudo-primeira ordem	25	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	91,6616	1,9431	28,8268
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	0,2465	0,0735	
	35	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	99,8891	0,0345	0,0095
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	0,4675	0,0112	
	45	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	99,2507	0,1877	0,3172
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	250,2799	0	
Pseudo-segunda ordem	25	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	94,3632	1,8399	15,6351
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	0,0066	0,0026	
	35	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	100,0447	0,0369	0,00689
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	0,1011	0,0096	
	45	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	99,4364	0,2289	0,2603
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	0,1419	0,1158	
Elovich	25	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	3,6281 <sup>15</sup>	6,1023	19,6920
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	0,4347	0,1905	
	35	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	4,1822 <sup>44</sup>	3,3441 <sup>44</sup>	1,7829
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	1,0749	0,0085	
	45	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	4,1726 <sup>44</sup>	3,2759 <sup>44</sup>	1,7230
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	1,0808	0,0084	

Tabela 14. Dados cinéticos de adsorção do Diclofenaco no CF, a 25, 35 e 45 °C.

Modelo	T (°C)	Parâmetros	Valores	Erro Padrão	RMSE
Pseudo-primeira ordem	25	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	77,4888	10,1262	354,8031
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	0,0255	0,0117	
	35	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	99,8366	0,0638	0,0323
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	0,4319	0,0145	
	45	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	99,0415	0,2379	0,4523
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	0,5773	0,2379	
Pseudo-segunda ordem	25	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	78,9678	12,7244	399,1451
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	6,8143	6,3444	
	35	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	100,0738	0,0379	0,00725
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	0,0678	0,0045	
	45	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	99,3153	0,2472	0,3082
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	0,0853	0,0459	
Elovich	25	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	265,1439	1420,9776	504,102
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	0,1337	0,0976	
	35	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	1,3475 <sup>44</sup>	2,1253 <sup>4</sup>	1,5516
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	1,0647	0,0173	
	45	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	6,2445 <sup>44</sup>	4,4008	1,3940
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	1,0874	0,0046	

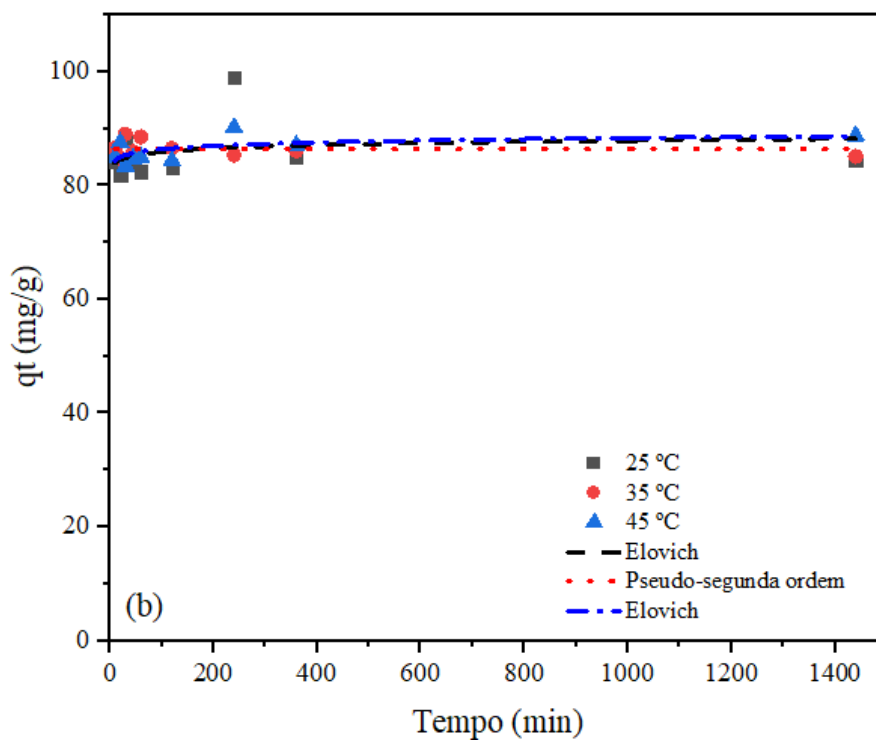
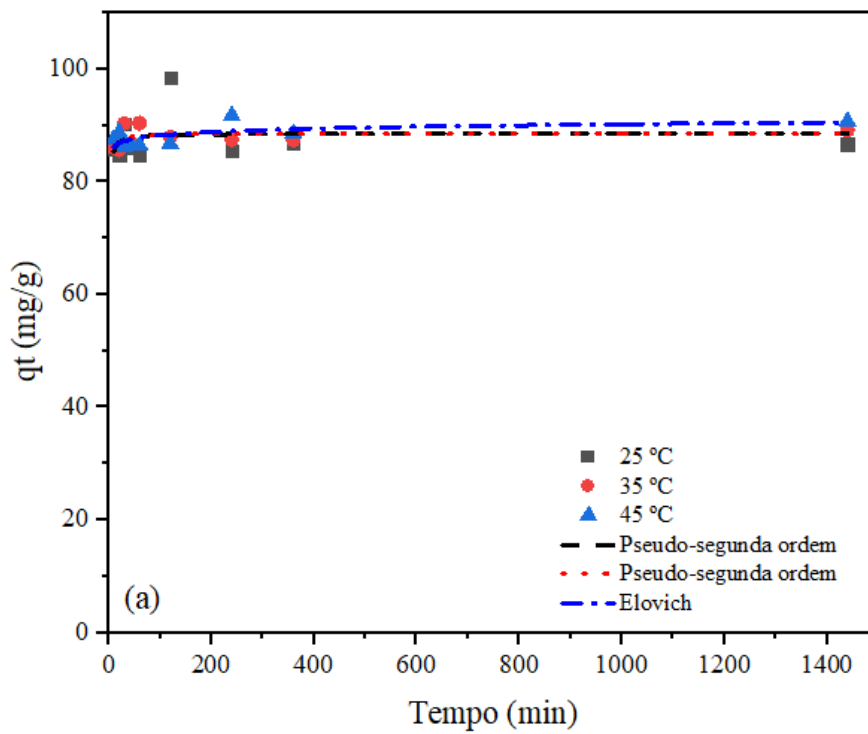


Figura 15. Gráfico cinético de adsorção com os melhores modelos ajustados para o CB para (a) Naproxeno e (b) Diclofenaco em 25, 35 e 45 °C.

Tabela 15. Dados cinéticos de adsorção do CB para o Naproxeno a 25, 35 e 45 °C.

Modelo	T (°C)	Parâmetros	Valores	Erro Padrão	RMSE
Pseudo-primeira ordem	25	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	87,9961	1,6287	20,9258
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	0,3597	0,2035	
	35	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	88,1633	0,5959	2,8060
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	0,3701	0,0825	
	45	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	88,1796	0,7524	4,5126
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	0,4956	0,3677	
Pseudo-segunda ordem	25	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	88,5844	2,0272	20,3946
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	0,0299	0,0484	
	35	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	88,5676	0,7314	2,6707
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	0,0399	0,0306	
	45	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	88,6031	0,9121	4,1709
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	0,053	0,0664	
Elovich	25	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	8,0941 <sup>43</sup>	1,3214	22,2861
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	1,2053	0,1989	
	35	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	1,8115 <sup>43</sup>	5,5743 <sup>44</sup>	3,6945
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	1,1857	0,3543	
	45	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	9,0895 <sup>42</sup>	2,0647 <sup>44</sup>	2,8936
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	1,1750	0,2595	

Tabela 16. Dados cinéticos de adsorção do CB para o Diclofenaco a 25, 35 e 45 °C.

Modelo	T (°C)	Parâmetros	Valores	Erro Padrão	RMSE
Pseudo-primeira ordem	25	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	85,9833	1,9872	31,2561
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	0,3861	0,3315	
	35	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	86,4378	0,5232	2,4636
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	571,1806	0	
	45	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	86,4029	0,8404	5,6059
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	0,4150	0,1866	
Pseudo-segunda ordem	25	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	86,9138	2,4523	29,6055
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	0,0226	0,034	
	35	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	86,4378	0,5232	2,4636
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	6,6458 <sup>14</sup>	0	
	45	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	86,9156	1,0146	5,1348
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	0,0390	0,0405	
Elovich	25	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	1,9683 <sup>41</sup>	2,7307 <sup>43</sup>	29,5623
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	1,1621	1,6413	
	35	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	4,4231 <sup>43</sup>	6,2379 <sup>44</sup>	5,8468
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	1,2170	0,1666	
	45	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	8,7925 <sup>41</sup>	4,8465 <sup>43</sup>	3,7857
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	1,1731	0,6488	

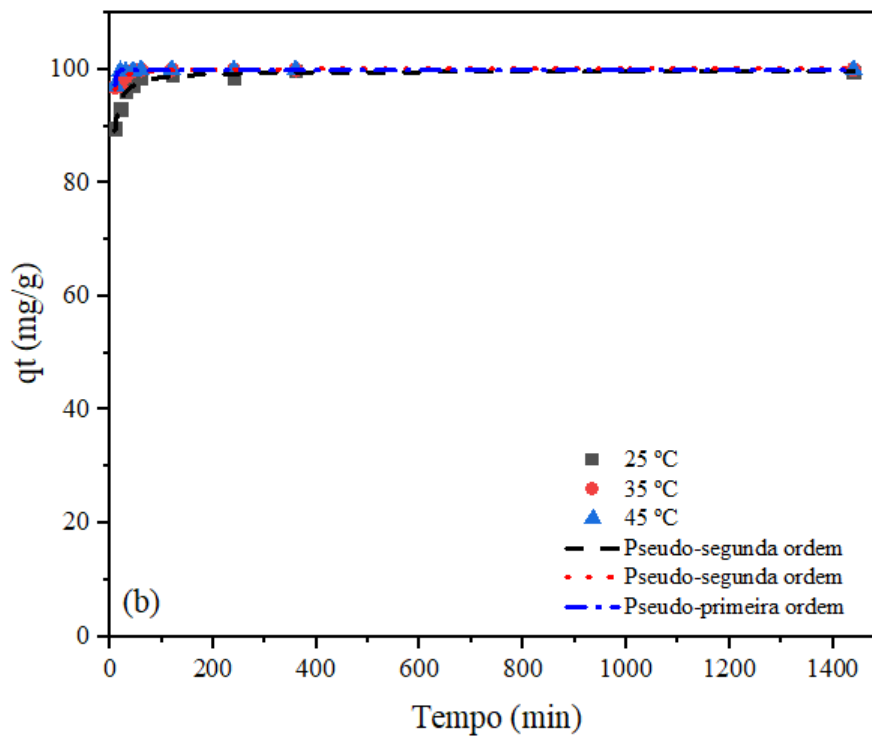
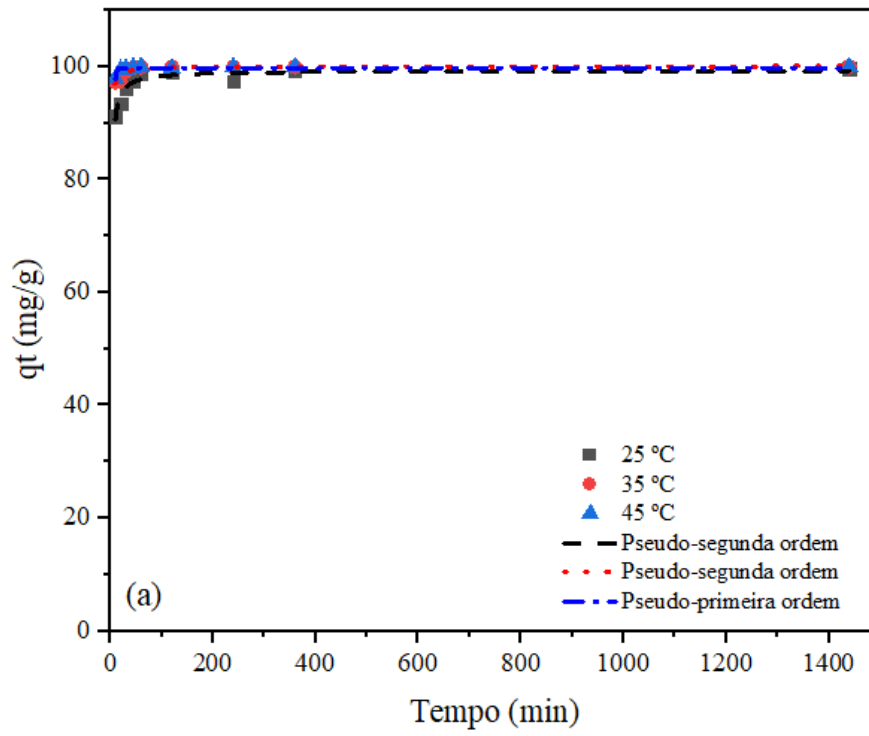


Figura 16. Gráfico cinético de adsorção com os melhores modelos ajustados para o CA para (a) Naproxeno e (b) Diclofenaco em 25, 35 e 45 °C.

Tabela 17. Dados cinéticos de adsorção do CA para o Naproxeno a 25, 35 e 45 °C.

Modelo	T (°C)	Parâmetros	Valores	Erro Padrão	RMSE
Pseudo-primeira ordem	25	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	97,7769	0,6908	3,6682
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	0,2606	0,0283	
	35	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	99,5155	0,3153	0,7861
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	0,3761	0,0411	
	45	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	99,7887	0,0603	0,0288
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	0,3903	0,0091	
Pseudo-segunda ordem	25	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	99,2848	0,4178	0,8367
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	0,0106	0,0013	
	35	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	100,1089	0,2197	0,2404
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	0,0303	0,0053	
	45	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	100,0979	0,1106	0,0614
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	0,0486	0,0068	
Elovich	25	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	1,5956 <sup>26</sup>	2,7407 <sup>27</sup>	3,2405
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	0,6643	0,1804	
	35	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	2,3520 <sup>44</sup>	1,3596 <sup>43</sup>	0,4535
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	1,0856	6,3010 <sup>-4</sup>	
	45	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	1,3669 <sup>44</sup>	3,5664 <sup>44</sup>	1,5207
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	1,0664	0,0309	

Tabela 18. Dados cinéticos de adsorção do CA para o Diclofenaco a 25, 35 e 45 °C.

Modelo	T (°C)	Parâmetros	Valores	Erro Padrão	RMSE
Pseudo-primeira ordem	25	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	97,9399	0,7355	4,1096
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	0,2372	0,0236	
	35	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	99,4588	0,3588	1,0159
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	0,3606	0,0400	
	45	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	99,8603	0,0442	0,0154
		$k_1$ ( $min^{-1}$ )	0,3631	0,0050	
Pseudo-segunda ordem	25	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	99,7448	0,3004	0,4268
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	0,0085	6,4429 <sup>-4</sup>	
	35	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	100,1486	0,2376	0,2800
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	0,0259	0,0043	
	45	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	100,2323	0,1724	0,1485
		$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	0,0387	0,0067	
Elovich	25	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	4,4344 <sup>21</sup>	6,1598 <sup>22</sup>	4,3942
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	0,5546	0,1465	
	35	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	7,7725 <sup>44</sup>	3,7897 <sup>44</sup>	1,0205
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	1,0878	0,0113	
	45	$a$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	7,9873 <sup>44</sup>	3,0968 <sup>44</sup>	1,5291
		$b$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	1,0840	0,0056	

Os modelos teóricos utilizados para estudar o comportamento dos dados experimentais para os dois fármacos (NAP e DCF), nas três temperaturas, 25, 35 e 45 °C, foram comparados de acordo com o RMSE (Root Mean Square Error) ou (Erro Quadrático Médio), que avalia a precisão de um modelo de regressão ou previsão, ou seja, o RMSE mede a diferença entre os valores previstos e os valores observados.

Dentre os modelos estudados, todos apresentaram um baixo RMSE, logo, as previsões feitas pelo modelo estão, em média, próximas dos valores reais observados, pois quanto menor o erro, melhor é o desempenho do modelo.

Foi possível analisar que os três carvões produzidos apresentaram um aumento na capacidade de adsorção ( $q_e$ ) à medida em que a temperatura aumentou, uma possível explicação seria a de que a energia térmica disponível aumenta a mobilidade das moléculas de adsorvato, permitindo que elas interajam mais facilmente com o adsorvente.

Para as cinéticas de adsorção estudadas com o CF, o modelo que melhor se ajustou para o Naproxeno e o Diclofenaco foi o modelo de pseudo-primeira ordem com um erro de 0,95% e 0,73%, respectivamente.

O modelo de pseudo-segunda ordem, foi o modelo que melhor se ajustou aos valores experimentais para o Naproxeno e o Diclofenaco nos estudos com o CB, com um erro de 2,46% e 2,4%, respectivamente. Avaliando o CA, a cinética de adsorção do Naproxeno é melhor descrita utilizando o modelo de pseudo-segunda ordem com um erro de 6,14% e para o Diclofenaco, o melhor modelo foi ajustado ao pseudo-primeira ordem com um erro de 1,54%.

Em 2020, Pashoa (2020), no estudo da adsorção de Naproxeno, o modelo de pseudo-segunda ordem obteve o melhor ajuste nos dados experimentais da cinética de adsorção. No estudo realizado por Nassef *et al.*, (2024), na adsorção do Diclofenaco, o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-primeira ordem com um erro de 0,57%.

#### **4.4.2 Energia de ativação**

A energia de ativação está relacionada com a cinética de uma reação química, pois é a energia mínima necessária para que uma molécula seja adsorvida em uma superfície sólida. Quando a energia de ativação é alta, a taxa adsorção é geralmente baixa, pois poucas moléculas têm energia suficiente para ser adsorvidas. Entretanto, quando a energia e ativação é baixa, mais moléculas têm energia suficiente para ser adsorvidas, resultando em uma taxa de adsorção mais alta (CARVALHO, 2023).

Para determinar a energia de ativação ( $E_a$ ), analisou-se a cinética em que o modelo de pseudo-segunda ordem obteve o menor erro. Nas Tabelas abaixo, estão os dados obtidos da energia de ativação da adsorção dos fármacos Naproxeno e Diclofenaco nos três carvões produzidos, CF, CB e CA.

Tabela 19. Dados da energia de ativação da adsorção do NAP e DCF nos três carvões ativados, CF, CB e CA.

Charcoal	NAP				DCF		
	T (K)	$K_2$ (g. mg <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$K_2$ (g. mg <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
CF	298	0,0066	121,84	0,8455	0,0007	192,06	0,8008
	308	0,1011			0,0678		
	318	0,1419			0,0853		
CB	298	0,0299	22,54	0,9998	0,0226	53,58	0,0010
	308	0,0399			6,65E+14		
	318	0,053			0,0390		
CA	298	0,0106	60,21	0,9617	0,0085	59,99	0,9406
	308	0,0303			0,0259		
	318	0,0486			0,0387		

De acordo com os resultados obtidos, foi encontrada uma energia de ativação para o Naproxeno de 121,84, 22,54 e 60,21 kJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> para o CF, CB e CA, respectivamente, e para o Diclofenaco foi encontrado os valores de 192,06, 53,58 e 59,99 kJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, para o CF, CB e CA, respectivamente. Verificou-se que a energia de ativação para a adsorção do DCF no carvão CF foi superior em relação aos demais carvões, isso se deve ao fato da ativação física depender apenas da temperatura e do tempo de aquecimento, que está ligada à complexidade da estrutura porosa e com os grupos funcionais da superfície, diferente dos carvões CB e CA, que envolve a impregnação de NaOH e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, que modificam as propriedades da superfície do carvão facilitando a interação e reduzindo a energia de ativação.

O CF para o Diclofenaco apresentou um energia de ativação de 192,06 kJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, o que indica que a reação precisa de muita energia para que as moléculas de diclofenaco se fixem na superfície do adsorvente, ou seja, uma reação que ocorre lentamente. Contudo, a taxa de adsorção é baixa.

Num processo de adsorção, uma energia positiva indica que as reações não são espontâneas, ou seja, é necessário uma energia para iniciar a reação química, diferente de uma energia de ativação negativa, que indica um processo espontâneo, ou seja, não é necessário uma energia inicial para a reação ocorra.

### 4.4.3 Equilíbrio de adsorção

As Figuras 19, 20 e 21 mostram que a isoterma de adsorção foi analisada segundo os modelos de Langmuir e Freundlich em relação aos fármacos NAP e DCF nos três carvões produzidos. Nas Tabelas 20 e 21 apresentam-se os valores dos parâmetros analisados dos modelos ajustados.

Os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais das isotermas de adsorção do NAP e DCF para a temperatura de 35 °C, estão apresentadas abaixo.

Tabela 20. Dados das isotermas de adsorção para o Naproxeno.

Modelo	Adsorvente	Parâmetros	Valores	Erro Padrão	RMSE
Langmuir	CF	$K_L(L\ mg^{-1})$	5,9915	1,7187	0,15731
		$Q_{MÁX}(mg\ g^{-1})$	6,3367	0,7818	
	CB	$K_L(L\ mg^{-1})$	41,3806	20,0242	0,2308
		$Q_{MÁX}(mg\ g^{-1})$	3,0467	0,3548	
	CA	$K_L(L\ mg^{-1})$	42,8380	22,4243	0,3041
		$Q_{MÁX}(mg\ g^{-1})$	3,1261	0,4085	
Freundlich	CF	$K_F(mg\ g^{-1})$	6,5872	0,7914	0,2709
		$nf$			
	CB	$K_F(mg\ g^{-1})$	3,6838	0,3487	0,1299
		$nf$	3,6217	0,6276	
	CA	$K_F(mg\ g^{-1})$	3,6453	0,4695	0,2656
		$nf$	3,8050	0,9126	

Tabela 21. Dados das isotermas de adsorção para o Diclofenaco.

Modelo	Adsorvente	Parâmetros	Valores	Erro Padrão	RMSE
Langmuir	CF	$K_L(L\ mg^{-1})$	4,4405	1,5768	0,2071
		$Q_{MÁX}(mg\ g^{-1})$	6,5344	1,0907	
	CB	$K_L(L\ mg^{-1})$	11,5289	5,9093	0,1729
		$Q_{MÁX}(mg\ g^{-1})$	2,5418	0,4223	
	CA	$K_L(L\ mg^{-1})$	12,2155	5,5360	0,1653
		$Q_{MÁX}(mg\ g^{-1})$	2,7108	0,4014	
Freundlich	CF	$K_F(mg\ g^{-1})$	6,3565	0,8730	0,3182
		$nf$	1,9052	0,3303	
	CB	$K_F(mg\ g^{-1})$	2,5958	0,3862	0,1718
		$nf$	3,2017	0,9647	
	CA	$K_F(mg\ g^{-1})$	2,7599	0,3983	0,1906
		$nf$	3,2212	0,9237	

Nas análises de adsorção a 35 °C, houve baixa alteração nos valores de  $Q_{\text{máx}}$  para o Naproxeno e Diclofenaco nos carvões CB e CA, já com o CF, houve um aumento considerável no valor da capacidade de adsorção, devido as suas propriedades físico-químicas.

O  $Q_{\text{máx}}$  de Langmuir para o Naproxeno foi de 6,3367, 3,0467 e 3,1261  $\text{mg.g}^{-1}$ , para o CF, CB e CA, respetivamente. Já o  $Q_{\text{máx}}$  de Langmuir para o Diclofenaco foi de 6,5344, 2,5418 e 2,7108  $\text{mg.g}^{-1}$ , para o CF, CB e CA, respetivamente.

Com a constante de Freundlich ( $K_F$ ), houve essa mesma diferença dos valores em relação ao CF e os demais carvões produzidos. Para o Naproxeno, a capacidade de adsorção foi de 6,5872, 3,6838 e 3,6453 ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) para o CF, CB e CA, respectivamente.

Para o Diclofenaco, os valores foram de 6,3565, 2,5958 e 2,7599 ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) para o CF, CB e CA, respetivamente.

No trabalho realizado por NADHDI, (2021), o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais para o Naproxeno foi o de Freundlich, o mesmo que o presente trabalho.

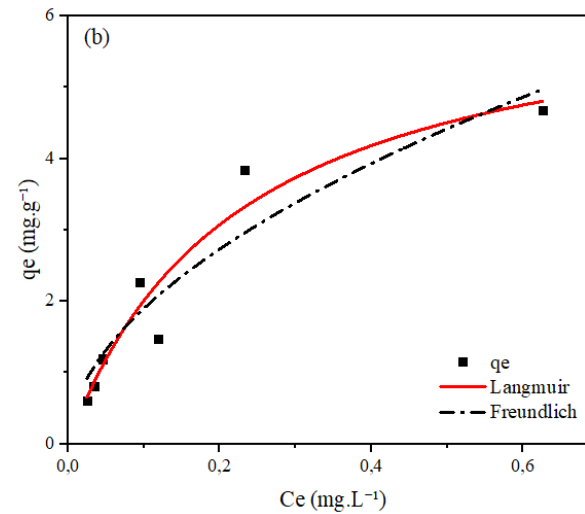
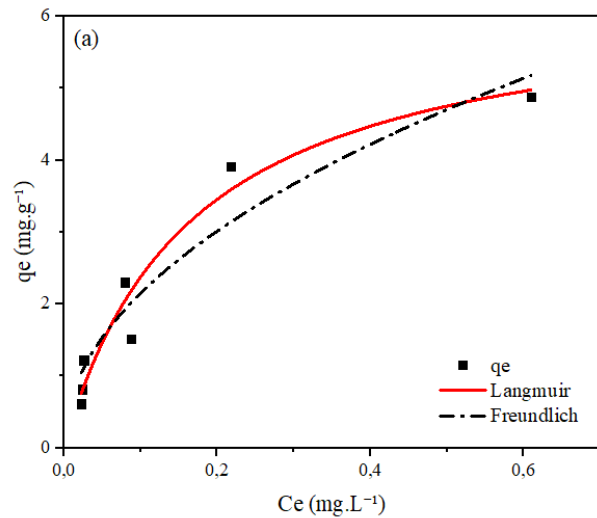


Figura 17. Graficos da isoterma de adsorção com os modelos ajustados de Langmuir e Freundlich para o CF com (a) Naproxeno e (b) Diclofenaco em 35 °C.

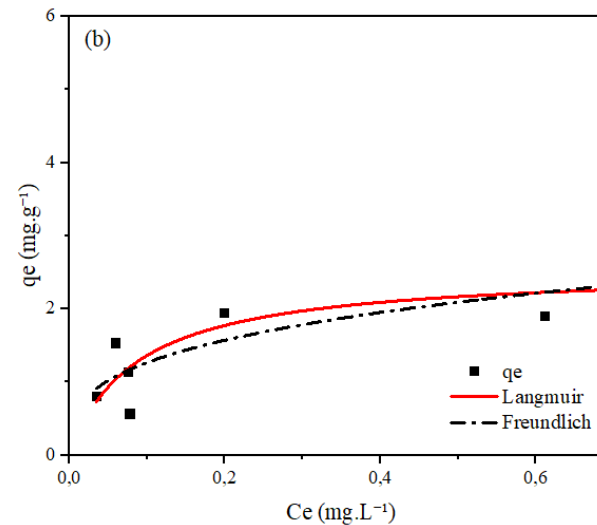
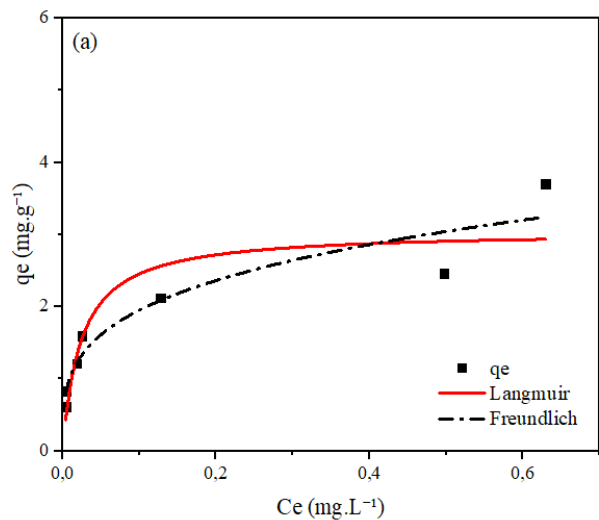


Figura 18. Graficos da isoterma de adsorção com os modelos ajustados de Langmuir e Freundlich para o CB com (a) Naproxeno e (b) Diclofenaco em 35 °C.

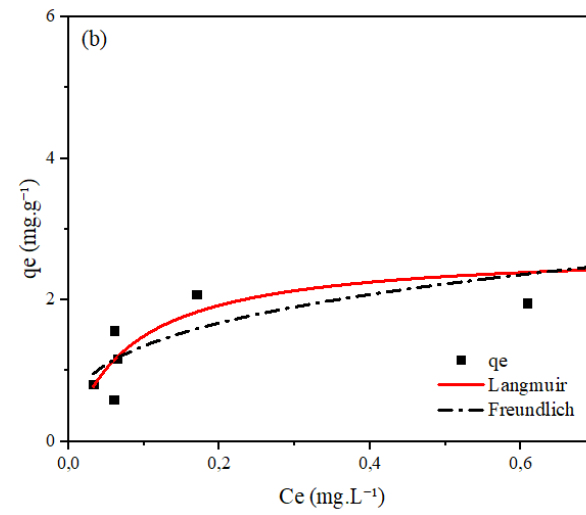
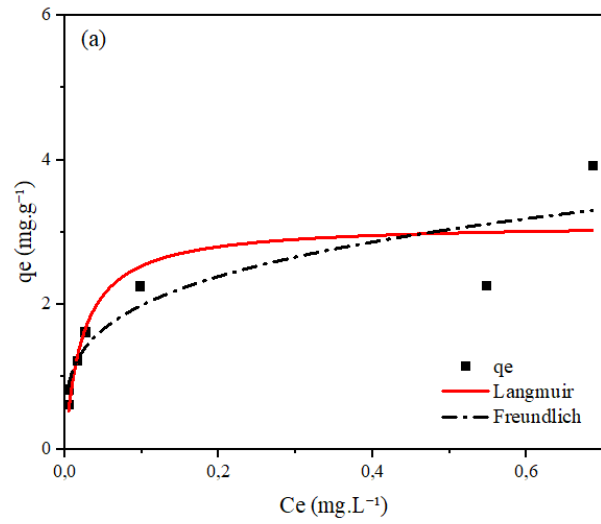


Figura 19. Graficos da isoterma de adsorção com os modelos ajustados de Langmuir e Freundlich para o CA com (a) Naproxeno e (b) Diclofenaco em 35 °C.

## 5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

### 5.1 Conclusão

O objetivo principal deste trabalho foi preparar e caracterizar carvões ativados a partir da casca de noz e analisar o processo de remoção dos fármacos Naproxeno e Diclofenaco por adsorção.

A casca de noz é uma fonte renovável e disponível que pode ser utilizada na produção de adsorventes, proporcionando vantagens econômicas e ambientais, além de se apresentar como um bom precursor para produção de carvões devido a várias características que compõem essa matéria-prima, como por exemplo, suas propriedades físico-químicas favoráveis, eficiência no processo de produção, sua alta capacidade de adsorção, além de contribuir para soluções sustentáveis e eficazes. A casca de noz utilizada neste trabalho, após o processo de secagem e moagem, apresentou um diâmetro de Sauter de 0,1983 mm.

O carvão quimicamente ativado com  $H_3PO_4$ , apresentou o maior rendimento de carbonização de 59,74% comparado com os demais carvões produzidos. Cada carvão produzido teve suas respectivas ativações variando temperaturas, agentes químicos, entre outros. Dependendo do método de ativação utilizado, a química da superfície do carvão e os grupos funcionais presentes podem variar. No presente trabalho, foi obtido um valor de  $pH_{pzc}$  mais alcalino para o CB (10,20) e o pH mais ácido para o CA (2,59).

A análise FTIR permitiu identificar e caracterizar os grupos funcionais presentes na superfície como hidroxilas, carboxilas, éteres, entre outros. Com o TGA foi possível analisar a variação de massa dos materiais de acordo com a temperatura, inicialmente teve uma pequena perda de massa que possivelmente está relacionada a evaporação da água, ou seja, perda de umidade. Como a casca de noz é rica em lignina, hemicelulose e celulose, as perdas de massas posteriores estão relacionadas à degradação desses compostos.

A casca de noz se mostrou uma fonte versátil de matéria-prima quando se trata de usá-la para produzir adsorvente, pois ela foi eficiente no processo de análise de remoção por adsorção, uma vez que a maior porcentagem de remoção para o Naproxeno e para o Diclofenaco foi de 99,78 e 99,69%, respectivamente, usando o carvão ativado fisicamente (CB) sem tratamento químico.

O estudo cinético dos carvões pode ser influenciado por vários fatores e nos permite analisar como o ocorre o processo de adsorção ao longo do tempo. Ajustando os

modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais, observou-se que o melhor modelo que descreveu a cinética de adsorção para o Naproxeno e para o Diclofenaco foi o de pseudo-segunda ordem. Vários fatores podem influenciar a energia mínima para que uma reação ocorra, no caso do presente trabalho, para o NAP, as energias encontradas foram de 121,84, 22,54 e 60,21  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  para o CF, CB e CA, respectivamente, o que nos mostra uma reação ocorrendo de forma não espontânea, o contrário acontece com o DCF, com uma energia de -174,57, 53,58 e 59,99  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , para o CF, CB e CA, respectivamente, nos permite verificar uma reação ocorrendo de forma espontânea quando se trata do carvão ativado sem tratamento químico.

Nos estudos realizados em relação ao equilíbrio de adsorção, os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais. As isotermas de adsorção do Naproxeno se ajustou melhor ao modelo de Freundlich utilizando o CB como adsorvente, e pra o Diclofenaco, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir utilizando o CA como adsorvente.

Em resumo, o trabalho analisando a purificação de matrizes aquosas por remoção de micropoluentes usando adsorventes obtidos da casca de noz é uma abordagem promissora para o tratamento de águas contaminadas. Essa técnica oferece uma solução eficaz, sustentável e de baixo custo para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos da água, contribuindo para a proteção do meio ambiente e a segurança do abastecimento de água potável.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalho futuro são sugeridos os seguintes pontos:

- Analisar os parâmetros importantes no processo, como sítios ácidos e básicos, umidade e cinzas, análise termodinâmica, entre outros;
- Investigar e otimizar os parâmetros de produção do carvão, analisar outros agentes ativadores e comparar com os resultados já encontrados em relação ao NaOH e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;
- Otimizar as condições de adsorção, como pH da solução, tempo de contato e temperatura para maximizar a eficiência de remoção utilizando diferentes adsorventes;
- Analisar o desempenho, estabilidade e eficácia dos adsorventes a longo prazo, identificando possíveis problemas de degradação ou saturação dos materiais analisados.

## Referências Bibliográficas

SOVIZI, M. R. Investigation on decomposition kinetic of naproxen and celecoxib. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Dordrecht, v. 102, n. 30 p. 285-289, 2010.

Reis, M. A.; Diel, J. C.; Chiquim, M. S.; Bender, T. J.; Nunes, I. S. Adsorção de diclofenaco de sódio em solução aquosa empregando bagaço de malte. *Simpósio internacional sobre gerenciamento dos resíduos agropecuarios e agroindustriais*, 2019, 58, 558.

Stominsky, P. M.; Bortolotto, S. V.; Andrezza, K. J. Estudos da remoção de desreguladores endócrinos utilizando adsorção como método de tratamento de água. *Anima educação*, 2022, 19.

Casagrande, S. L.; Werberich, T.; Schneider, E. K.; Bongiovani, C. M. Determination of PZC in natural adsorbents. 2018. 4 p. XLVII Brazilian Congress of Agricultural Engineering, 2018.

Romano, E. L. Development of methodology for the determination of diclofenac in surface waters. 2018. 62 f. Master of pharmaceutical sciences, 2018.

Rang, H. P., McIntyre P., McLatchie L.M., Chambers A., Phillips, E., Clarke, M., Savidge, J., Toms, C., Peacock, M., Shah, K., Winter, J., Weerasakera, N., Webb, M., Bevan, S., James, I. F. Pharmacological differences between the human and rat vanilloid receptor 1 (VR1). *Br J Pharmacol.* 2001 Mar;132(5):1084-94. doi: 10.1038/sj.bjp.0703918. PMID: 11226139; PMCID: PMC1572656.

Herdeiro, T. M., Ferreira, M., Ribeiro-Vaz, I., Polónia, J. J., Pereira, C. A., The Portuguese Pharmacovigilance System. 2012. 9 f. Review article, 2012.

Azevedo, R. A. Techniques for the removal of emerging micropollutants in water: a systematic review. 2021. 31 p. Undergraduate thesis (Bachelor's in Civil Engineering). Federal University of Sergipe, 2021.

Nemoto, M. C. A. Contribution to the monitoring of emerging micropollutants in aquatic environments in the district of Bragança. 2018. 34 p. State of the Art presented as part of the Master's in Chemical Engineering. Polytechnic Institute of Bragança, 2018.

Schillo, L. F. H. Adsorption of the drug diclofenac on cassava leaf biochar using experimental design. 2020. 72 p. Stricto Sensu Graduate Program in Pharmaceutical Sciences. State University of Western Paraná, 2020.

Prigol, S. G. Adsorption of sodium diclofenac on activated carbon. 2018. 46 p. Undergraduate thesis. Federal University of Rio Grande do Sul, 2018.

Paschoa, M. V.C. Use of low-cost material as an adsorbent for naproxen removal in drinking water. 2020. 73 p. Graduate Program in Civil Engineering. São Paulo State University, 2020.

Partata, K. N.; Mendonça, P. P.; Silva, M. J., NONSTEROIDAL ANTI-INFLAMMATORY DRUGS (NSAIDs) AND THEIR GENERAL PROPERTIES. 2014. 15 p. Review, 2014.

Palhares, W. V.; Figueira, L. K.; Silva, G. F., Zagui, S. G., Meschede, C. S. M. Disposal of drugs and the ensuing environmental impacts: an integrative review of the literature. 2022. 12f. Review, 2022.

LIBÂNIO, M. Fundamentos de qualidade e tratamento de água. 3. ed. Campinas: Átomo, 2010.

Ramos, P. H.; Guerreiro, M. C. Resende, E. C. de; Golçalves, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. Química Nova 2009,32, 1139.

VIENO, N. M.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from sewage treatment plant and in the recipient water. Environmental Science & Technology, Easton, v. 39, n. 21, p. 8220-8226, 2005.

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

VIENO, N., SILLANPÄÄ, M. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant: a review. Environment International, New York, v. 69, p. 28-39, 2014.

Azevedo, Augusto César Rezende. Techniques for the removal of emerging micropollutants in water: a systematic review. São Cristóvão, 2021. Undergraduate thesis (Bachelor's in Civil Engineering) - Department of Civil Engineering, Center for Exact Sciences and Technology, Federal University of Sergipe, São Cristóvão, SE, 2021.

Komolafe, O., Mrozik, W., Dolfing, J., Acharya, K., Vassale, L., Mota, C. R. & Davenport, R. (2021). Occurrence and removal of micropollutants in full-scale aerobic, anaerobic and facultative wastewater treatment plants in Brazil. Journal of Environmental Management, 287, 112286. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112286>.

Santos, S. A.; Trovó, G. A.; Bautitz, R. I.; Nogueira, F. Degradation of residual drugs by advanced oxidative processes. 2009. 10 p. Literature review. São Paulo State University, 2009.

MARCO-URREA, E. *et al.* Biodegradation of the analgesic naproxen by *trametes versicolor* and identification of intermediates using hplc-dad-ms and nmr. Bioresource Technology, Essex, v. 101, n. 7, p. 2159-2166, 2010.

PETRIELLO, M. C.; NEWSOME, B. J.; DZIUBLA, T. D.; HILT, J. Z.; BHATTACHARYYA, D.; HENNING, B. Modulation of persistent organic pollutant toxicity through nutritional intervention: Emerging opportunities in biomedicine and environmental remediation. *Science of the Total Environment*, v.491-492, p.11–16, 2014.

Souza, C. N. Evaluation of micropollutants in sewage and surface waters. 2011. 183 p. Doctoral thesis in Civil Engineering. Federal University of Ceará, UFC, 2011.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Pharmaceuticals in Drinking-water. Geneva : World Health Organization., v. 50, p. 600–3, 2011.

PANIAGUA, C. E.S.; BORGES, S. S. O.; COELHO, N. M. M. Estudo de caracterização da farinha da casca de banana na forma in natura e quimicamente modificada com tiosemicarbazida como biossorvente paraas (III). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 55., 2015. Goiânia. Anais. Goiânia/Goiás, 2015.

Freitas, Fernanda Beatriz Aires de; Câmara, Myrelle Yasmine de Freitas; Freire, Martins Daniel Freitas; "Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas", p. 610-618 . In: Anais do V Encontro Regional de Química & IV Encontro Nacional de Química [=Blucher Chemistry Proceedings].. São Paulo: Blucher, 2015.

Silva, S. L.; Bueno, P. G. R.; Freitas, M. R.; Maciel, P. S. M.; Marcelino, P. T. Incidence of self-medication in the indiscriminate use of steroidal and non-steroidal anti-inflammatories among university students in Imperatriz-MA. *Brazilian Journal of Health Review*. 2019. 27 p. Imperatriz College, 2019.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z.H.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S.; Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*. MOLLIQ 8676, S0167-7322 (17) 34636-6, v.1, 2018

Brasil lidera o consumo de medicamentos na América Latina. *Espaço Farmacêutico*, 2021. Disponível em: <https://www.espacofarmaceutico.com.br/blog/2021/05/03/brasil-lidera-o-consumo-de-medicamentos-na-america-latina>.

DOMINGUES, Eduardo. Anti-inflamatórios não esteróides. *Spreumatologia*, 2019. Disponível em: [https://spreumatologia.pt/wp-content/uploads/2020/02/29\\_AINEs\\_AF.pdf](https://spreumatologia.pt/wp-content/uploads/2020/02/29_AINEs_AF.pdf).

NÓBREGA, G. A. S. Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Engenharia de Processos e Processo de Separação, Natal/RN, Brasil, 2001.

Noz em casca. Frutaria Tavares, 2020. Disponível em: <https://frutariatavares.pt/produto/noz-com-casca/>

Beek, T., Weber, F. A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A. & Küster, A. (2016). Pharmaceuticals in the environment - global occurrences and perspectives. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(4), 823-835. <https://doi.org/10.1002/etc.3339>.

BRAUSCH, J. M.; RAND, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*, Oxford, v. 82, n. 11, p. 1518-32, 2011.

LILLICRAP, A.; LANGFORD, K.; TOLLEFSEN, K. E. Bioconcentration of the intense sweetener sucralose in a multitrophic battery of aquatic organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, New York, v. 30, n. 3, p. 673-681, 2011.

Alencar, T. O. S., Machado, C. S. R., Costa, S. C. C. & Alencar, B. R. (2014). Descarte de medicamentos: uma análise da prática no Programa Saúde da Família. *Ciência & Saúde Coletiva*, 19(7), 2157-2166. <https://doi.org/10.1590/1413-81232014197.09142013>.

Radjenovic, J., Petrovic, M. and Barceló, D. (2007) Analysis of Pharmaceuticals in Wastewater and Removal Using a Membrane Bioreactor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 1365-1377. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-006-0883-6>.

HARDMAN, J. G.; LIMBIRD, L. E.; GILMAN, A. G. Goodman & Gilman: As bases farmacológicas da terapêutica. 10ª ed. Rio de Janeiro: McGraw-Hill, 2003.

Vettorello, G., Brandt, V., Dallazen Maria, Kunh, D., Etgeton, H., Spellmeyer, J., ... Hoehne, L. (2017). Emergente Micropoluentes in Water - the New Emerging Challenge. *Revista Caderno Pedagógico*, Lajeado, 14(1).

BÉCKER, R. W. Determinação de anti-inflamatórios em efluente urbano na região de Porto Alegre-RS por SPE, Derivatização e CG-MS. 184 f. Tese (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. Á.; PRADOS-JOYA, G. Chemosphere Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water . A review. *Chemosphere*, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013.

Fahelbom, Khairi Mustafa, Saleh, Abdullah, Al-Tabakha, Moawia M. A. and Ashames, Akram A.. "Recent applications of quantitative analytical FTIR spectroscopy in pharmaceutical, biomedical, and clinical fields: A brief review" *Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 41, no. 1, 2022, pp. 21-33. <https://doi.org/10.1515/revac-2022-0030>

Ioannidou, O., Zabaniotou, A., 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11, 2005.

KUMMERER, K. Review: The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*. v. 90, p. 2354-2366, 2009.

Gayathiri, M., *et al.* (2022). Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. *Chemosphere*. 294.

Madikizela, LM, Tavengwa, NT e Chimuka, L. (2017) Situação dos Produtos Farmacêuticos em Corpos de Água Africanos: Ocorrência, Remoção e Métodos Analíticos. *Jornal de Gestão Ambiental*, 193, 211-220.

LEAL, Ingrid Cristina Soares. Quality control assessment of pharmaceuticals using HPLC technique: an integrative review on paracetamol. 2022. 47 p., ill. Undergraduate thesis (Bachelor's in Pharmacy) — University of Brasília, Brasília, 2022.

NIETO, E.; CORADA-FERNÁNDEZ, C.; HAMPEL, M.; LARA-MARTÍN, P. A.; SÁNCHEZARGÜELLO, P.; BLASCO, J. Effects of exposure to pharmaceuticals (diclofenac and carbamazepine) spiked sediments in the midge, *Chironomus riparius* (Diptera, Chironomidae). *Science of the Total Environment*, v. 609, p. 715–723, 2017.

OLIVEIRA, Juliana Blume. Avaliação da degradação térmica da biomassa vegetal pau ferro por análise termogravimétrica (TGA). 2021. 39 p., Trabalho de Conclusão de graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Curso de Química Industrial. Porto Alegre/Brasil, 2021.

SOUSA, Laison. Estudo cinético da adsorção de óleo diesel por bioadsorventes de fibras in natura de coco *Cocos nucifera*. 2021. 66 p., Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Maranhão. São Luís/Brasil, 2021.

MELO, GMPC; do Bomfim, KS; da Silva, PB; Nóbrega, MMG; Negreiros, JK da S.; de Oliveira, BF; Leite, ACN; Cavalcante, J. de A. Estudo Das Isotermas De adsorção Do Pó Obtido Da Folha Da Graviola. *OLEL* **2023** , 21 , 14609-14629.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>.

Tolentino Brandão, A. C.; Queiroz, V.; Campos Silva, R. G. Síntese E caracterização De carvão Ativado Quimicamente Com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> E NaOH à Partir Da Casca De Pequi (*Caryocar Brasiliense*) /

Synthesis and Characterization of Chemically Activated Carbon With H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and NaOH from the Pequi Bark (Caryocar Brasiliense). *Braz. J. Develop.* **2020**, *6*, 60945-60962.

BARBOSA, T. M. Avaliação Comparativa de Tratamentos Térmicos e Químicos na preparação de Carvão Ativado a partir de Torta Prensada de Raphanus Sativus para remoção de Azul de Metileno. 159 f. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

ALMEIDA, MC de.; SÁ, FP de.; PEREIRA, J.; OLIVEIRA, TF de. Adsorção de ftalato de dietila (DEP) em carvão ativado (CA) de casca de coco verde: caracterização físico-química e influência de parâmetros operacionais. **Pesquisa, Sociedade e Desenvolvimento**, [S. l.], v. 14, pág. e289101421966, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i14.21966. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/21966>. Acesso em: 2 maio. 2024.

OLIVEIRA, Elvio Nascimento de. Adsorção da cafeína em carvão ativado da folha de coqueiro (Cocos nucifera L.). 2020. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2021.

MARCO, Catusa de. Preparação, caracterização e aplicação de um compósito ferromagnético na remoção do corante verde de malaquita em meio aquoso. 2015. 81 f. Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

Hussain, S., Kamran, M., Khan, S. A., Shaheen, K., Shah, Z., Suo, H., Ghani, U. (2021). Adsorption, kinetics and thermodynamics studies of methyl orange dye sequestration through chitosan composites films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 168: 383-394.

Alvarez, Silvia & Ovejero, Gabriel & García-Lovera, R. & Rodríguez, Araceli & García, J.. (2016). Synthesis of a mesoporous carbon from peach stones for adsorption of basic dyes from wastewater: kinetics, modeling, and thermodynamic studies. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 18. 10.1007/s10098-016-1098-y.

Wei, M., Marrakchi, F., Yuan, C., Cheng, X., Jiang, D., Zafar, F. F., Wang, S. (2022). Adsorption modeling, thermodynamics, and DFT simulation of tetracycline onto mesoporous and high-surface-area NaOH-activated macroalgae carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 425: 127887.

ALVES, A.C.F., ANTERO, R.V.P., de OLIVEIRA, S.B., OJALA, S. A., SCALIZE, P. S. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 24, p. 24850–24862, aug. 2019.

Andrade, M.P., Piazza, D., Poletto, M., 2021. Pecan nutshell: morphological, chemical and thermal characterization. *J. Mater. Res. Technol.* 13, 2229–2238. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.05.106>.

Lionetti, V., Bonaventura, P.C., Conte, G., Luca, O., Policicchio, A., Caruso, T., Desiderio G., 2024. Production and physical-chemical characterization of walnut shell-derived activated carbons for hydrogen storage application. Pages 639-649. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.213>.

A.M. Hussein, Y. Kar, O.E. Kok, " Co-Pyrolysis of walnut shell and waste tire with a focus on bio-oil yield quantity and quality, *J. Energy Inst.* 112 (2024) 101494.

M. Zaheer, M.S. Ali, N. Huang, M.A. Ashraf, Using walnut shells as low-cost adsorbent materials in an anaerobic filter medium of a De-centralized wastewater treatment system (DEWATS), *Chemosphere* 341 (2023) 140080.

A.N.A. El-Hendawy, Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization, and oxidation conditions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 75 (2) (2006) 159–166.

Fadzail, F., Hasan, M., Mokhtar, Z., Ibrahim, N. (2022). Removal of naproxen using low-cost *Dillenia Indica* peels as an activated carbon. *Materials Today: Proceedings*. 57: 1108-1115.

Amirreza, S., Pourabadeh, A., Alishiri, M., Sodagarto, A. (2024). Modeling and optimization of efficient removal of diclofenac and naproxen based on chemometric approaches, *Water Resources and Industry*. Volume 31, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2023.100238>.

Erba, C., Tangerino, E., Carvalho, S., Isique, W., 2012. Remoção de diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno e paracetamol em filtro ecológico seguido por filtro de carvão granular biologicamente ativado. 2012, 6f. Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP).

Rovani, S., Rodrigues, A. G., Medeiros, L. F., Cataluña, R., Lima, É. C., Fernandes, A. N. (2016). Synthesis and characterisation of activated carbon from agroindustrial waste-Preliminary study of 17 $\beta$ -estradiol removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4(2): 2128-2137.

N.M. Jabbar, S.D. Salman, I.M. Rashid, Y.S. Mahdi, Removal of an anionic Eosin dye from aqueous solution using modified activated carbon prepared from date palm fronds, *Chemical Data Collections* 42 (October) (2022) 100965, <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2022.100965>.

Dilekoglu, M., Yapici, M., Adsorption of naproxen pharmaceutical micropollutant from aqueous solutions on superior activated carbon synthesized from sheep manure: Kinetics, thermodynamics, and mechanism, *Journal of Molecular Liquids*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121839>.

Carvalho, M., Desenvolvimento de Mn-Porfirinas à base de N-alquilpiridilporfirinas e N-alquilquinolilporfirinas como candidatos a agentes terapêuticos redox-ativos. 2023. Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN) - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba – PB/ Brasil.

#### UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS

FARMACÊUTICOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA: UMA REVISÃO. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental, [S. l.]*, v. 11, p. 292–305, 2022. DOI: 10.19177/rgsa.v11e02022292-305. Disponível em:

[https://portaldeperiodicos.animaeducacao.com.br/index.php/gestao\\_ambiental/article/view/12407..](https://portaldeperiodicos.animaeducacao.com.br/index.php/gestao_ambiental/article/view/12407..)

Acesso em: 14 maio. 2024.

MARQUES, R. D. O., MARQUES, W. D. O., SCHIRRMESTER, N. I. D. S., SOARES, J. C., & SOUSA, L. P. D. (2023). Uso de esferas de alginato para remoção dos micropoluentes cafeína e cobre da água.

DA SILVA FONSECA, Keli; DE ANDRADE, Leonardo Guimaraes. O descarte incorreto de fármacos e seus impactos no meio ambiente. *Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação*, 2022, 8.5: 443-450.

CARVALHO, Virgínia M., *et al.* Quantificação de canabinoides em extratos medicinais de cannabis por cromatografia líquida de alta eficiência. *Química nova*, 2020, 43: 90-97.

DUARTE-NETO, J. F., *et al.* Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2014, 9.1: 51-59.

SANTOS, Valderi Pacheco dos; TREMILIOSI FILHO, Germano. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt (111), Pt (100) e Pt (110). *Química Nova*, 2001, 24: 856-863.

H.M. Nassef, G.A.A.M. Al-Hazmi, A.A. Alayyafi, M.G. El-Desouky, A.A. ElBindary, Synthesis and characterization of new composite sponge combining of metal-organic framework and chitosan for the elimination of Pb(II), Cu(II) and Cd (II) ions from aqueous solutions: batch adsorption and optimization using BoxBehnken design, *J. Mol. Liq.* 394 (2024).

T. Bohli, A. Ouederni, N. Fiol, and I. Villaescusa, “Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 18, no. 1, pp. 88–99, 2015, doi: 10.1016/j.crci.2014.05.009.

M. Ashrafi, G. Bagherian, and N. Goudarzi, “Removal of Brilliant Green and Crystal violet from Mono-and Bi-component Aqueous Solutions Using NaOH-modified Walnut Shell,” 2018

S. Hajialigol and S. Masoum, “Optimization of biosorption potential of nano biomass derived from walnut shell for the removal of Malachite Green from liquids solution: Experimental design approaches,” *J Mol Liq*, vol. 286, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.110904.

SILVA, Gizele Damaceno. Avaliação do efeito de ligantes orgânicos na degradação de naproxeno pelo processo foto-Fenton em condições neutras. 2020. 110f. Dissertação (Mestrado em Química)

- Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.191>.

NADHDI, E., MALSCHE, W., Overloading behavior of fenoprofen and naproxen as two model compounds on a non-porous silicon pillar array column. *Journal of Chromatography A*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462332>.

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



