

Universidade Federal de Pelotas
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Tese de Doutorado



**Estruturas a Base de Carbono como Adsorventes para Remoção de Contaminantes de
Preocupação Emergente**

Cristiane Ferraz de Azevedo

Pelotas, 2022.

Cristiane Ferraz de Azevedo

**Estruturas a Base de Carbono como Adsorventes para Remoção de Contaminantes de
Preocupação Emergente**

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais, da
Universidade Federal de Pelotas
como requisito parcial à obtenção
de título de Doutora em Ciência e
Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Machado Machado

Co-orientador: Prof. Dr. Robson Andreazza

Pelotas, 2022.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

A663e Azevedo, Cristiane Ferraz de

Estruturas a base de carbono como adsorventes para remoção de contaminantes de preocupação emergente / Cristiane Ferraz de Azevedo ; Fernando Machado Machado, orientador ; Robson Andreazza, coorientador. — Pelotas, 2022.

99 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2022.

1. Contaminantes de preocupação emergente. 2. Adsorção. 3. Compósitos magnéticos. 4. Nanotubos de carbono. 5. Ajustes cinéticos / Isotérmicos não-lineares. I. Machado, Fernando Machado, orient. II. Andreazza, Robson, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

Cristiane Ferraz de Azevedo
Estruturas a Base de Carbono como Adsorventes para Remoção de Contaminantes de
Preocupação Emergente

Tese aprovada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Fernando Machado Machado (Orientador) - Doutor em Ciência e Tecnologia dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Robson Andreazza (co-orientador) - Doutor em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof.^a Dra. Cristiane Wienke Raubach Ratmann - Doutora em Química pela Universidade Federal de São Carlos.

Prof. Dr. Éder Cláudio Lima - Doutor em Ciências pela Universidade Federal de São Carlos.

Prof. Dr. Alexandre Swarowsky - Doutor em Ciência dos Solos pela University of California at Davis (EUA).

Prof. Dr. Rafael Beltrame (Suplente) - Doutor em Ciência Florestal pela Universidade Federal de Santa Maria.

Prof. Dr. Rubens Camaratta (Suplente) - Doutor em Ciência e Tecnologia dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Agradecimentos

Aos meus pais, Ana Lúcia de Azevedo e Manoel Augusto de Azevedo por sempre me apoiarem na minha caminhada em busca de conhecimento e crescimento pessoal.

Ao meu orientador, prof. Dr. Fernando Machado Machado, pela oportunidade de realizar este trabalho, pelo conhecimento partilhado, compreensão, paciência e ajuda sempre que foi necessário.

A prof.^a Dra. Alice Gonçalves Osório, ao prof. Dr. Rubens Camaratta e ao prof. Dr. Tiago Volkmer pelos ensinamentos, pelo apoio e pela convivência.

Aos colegas que passaram pelo Lapem ao longo dos anos em que este estudo foi realizado. Obrigada pela convivência, amizade e cooperação.

Ao meu co-orientador, prof. Dr. Robson Andreazza pelo conhecimento compartilhado e por gentilmente disponibilizar a infraestrutura do Laboratório de Química Ambiental.

Ao prof. Dr. Éder Cláudio Lima e ao prof. Dr. Carlos Bergmann pelo conhecimento compartilhado e por terem contribuído na realização de análises de caracterização.

Ao prof. Dr. Cláudio Martin Pereira, por gentilmente ter permitido a realização de algumas análises junto ao Laboratório de Lipidômica e Bioorgânica.

A Universidade Federal de Pelotas e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

A Capes e a Fapergs pelo auxílio financeiro na concessão de bolsa de doutorado.

“Inteligência é a habilidade de se adaptar às mudanças”

Stephen Hawking

Resumo

Azevedo, Cristiane Ferraz de. Estruturas a base de carbono como adsorventes para remoção de contaminantes de preocupação emergente. Orientador: prof. Dr. Fernando Machado Machado. 2022. 99 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

Este trabalho teve como objetivo estudar o processo de adsorção de dois compostos farmacêuticos, frequentemente encontrados em meios aquosos, em diferentes estruturas de carbono. Para tanto, foram utilizados nanotubos de carbono (NTC) de parede simples (NTCPS) e múltiplas (NTCPM), e compósitos magnéticos (CM). Os NTC foram aplicados na remoção do anti-inflamatório diclofenaco de potássio (DP), fármaco amplamente utilizado no mundo, e frequentemente detectado em águas residuais. E, os CM (preparados via rota assistida por micro-ondas com proporções de 1:0,5:0,5 e 1:1:1 de biomassa de acácia, cloreto de zinco e cloreto de níquel, isto é, CM-0,5 e CM-1) na remoção do β -bloqueador metoprolol (MTP), que é largamente utilizado, porém pouco estudado no âmbito da adsorção. Ambos os adsorventes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e tiveram suas propriedades de textura determinadas por isothermas de adsorção/dessorção de N_2 . Nos estudos envolvendo os NTC foram utilizadas as técnicas espectroscópicas na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) e Raman para caracterizar os adsorventes, bem como para elucidar o processo de interação estabelecido entre o sistema adsorvente – adsorvato. Os CM, tiveram suas propriedades magnéticas avaliadas em um magnetômetro de amostra vibrante, e suas características estruturais via difração de raios X. A partir dessas análises verificou-se que as partículas de níquel presentes nos compósitos magnéticos exibem comportamento ferromagnético, e são nanoestruturadas (CM-0,5 e CM-1 apresentam tamanho médio de domínios cristalinos de 26,26 e 29,62 nm respectivamente). Nos estudos de adsorção em batelada foram avaliados os efeitos do pH da solução, do tempo de contato e da temperatura na capacidade de adsorção dos adsorventes. O tempo de equilíbrio foi estabelecido em 2h para os estudos envolvendo o DP e em 6h para o estudo de caso do MTP, os experimentos foram conduzidos a 25°C. Em ambos os estudos, os dados experimentais foram melhor ajustados ao modelo cinético da ordem fracionária de Avrami. Os NTC apresentaram rápida cinética de adsorção com $t_{0,95} = 27,22$ minutos para NTCPS quando a concentração inicial (C_0) foi de 160 mg L⁻¹. O valor equivalente para CM-0,5 ($t_{0,95}$) foi de 44,33 minutos quando $C_0 = 200$ mg L⁻¹. Nos estudos isotérmicos os melhores ajustes de dados experimentais foram obtidos com o modelo de isothermas de Liu para ambos os sistemas avaliados, com capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) de 150,3 mg g⁻¹ para NTCPS e $Q_{max} = 241,3$ mg g⁻¹ para CM-0,5. Os parâmetros termodinâmicos dos sistemas avaliados mostraram que os processos foram favoráveis e espontâneos em todas as temperaturas avaliadas, apresentando magnitudes características de interações físicas. Tendo por base os estudos espectroscópicos, os ensaios de adsorção e os parâmetros termodinâmicos foi possível propor um mecanismo de interação entre NTC e DP. Com esse estudo espera-se promover o uso de técnicas espectroscópicas como ferramentas principais no estudo da interação entre nanoadsorventes e contaminantes de preocupação emergente (CPE). Outrossim, apresenta-se um novo adsorvente produzido a partir de biomassa de acácia negra em uma rota assistida por micro-ondas em etapa única, com propriedades magnéticas e características favoráveis a aplicação na remoção de CPE.

Palavras-chave: contaminantes de preocupação emergente; adsorção; compósitos magnéticos; nanotubos de carbono; ajustes cinéticos e isotérmicos não-lineares, técnicas espectroscópicas.

Abstract

Azevedo, Cristiane Ferraz de. Carbon-based structures as adsorbents for removing contaminants of emerging concern. Advisor: prof. Dr. Fernando Machado Machado. 2022. 99 s. Thesis (Doctorate in Materials Science and Engineering) – Graduate Program in Materials Science and Engineering, Technological Development Center, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2022.

This work aimed to study the adsorption process of two pharmaceutical compounds, frequently found in solutions, on different carbon structures. For this purpose, single (SWCNT) and multi-walled (MWCNT) carbon nanotubes (CNT), and magnetic composites (MC) were used. SWCNT and MWCNT were applied in the removal of the diclofenac potassium (DP) anti-inflammatory, a medicine widely used worldwide, and frequently detected in wastewater. And the MC (prepared with proportions of 1:0.5:0.5 and 1:1:1 of acacia biomass, zinc chloride, and nickel chloride, i.e., MC-0,5 e MC-1) in the removal of the metoprolol (MTP) β -blocker, which is widely used, but little studied in the field of adsorption. Both adsorbents were characterized by scanning electron microscopy and had their textural properties determined by N_2 adsorption/desorption isotherms. In studies involving CNT, spectroscopy techniques in the infrared region with Fourier transform (FTIR) and Raman were used for adsorbents characterization, as well as to elucidate the interaction process between the adsorbent-adsorbate. The MC had their magnetic properties evaluated in a vibrating sample magnetometer, and their structural characteristics via X-ray diffraction. From these analyzes, it was possible to verify that the nickel particles present in the magnetic composites are nanostructured (MC-0.5 and MC-1 have an average crystallite size of 26.26 and 29.62 nm, respectively) and ferromagnetic behavior. In batch adsorption studies, the effects of solution pH, contact time, and temperature on the adsorption capacity of adsorbents were evaluated. The equilibrium time was set at 2h for the studies involving the DP and at 6h for the MTP case study, the experiments were conducted at 25°C. In the isothermal study, the best experimental data fit was obtained by for the Liu isotherm model for both evaluated systems, with a maximum adsorption capacity (Q_{max}) of 150.3 mg g⁻¹ for NTCPS and 241.3 mg g⁻¹ for MC-0.5. The thermodynamic parameters of the evaluated systems showed that the processes were favorable and spontaneous at all evaluated temperatures, presenting characteristic magnitudes of physical interactions. Based on spectroscopic studies, adsorption tests, and thermodynamic parameters, it was possible to propose an interaction mechanism between CNT and DP. This study is expected to promote the use of spectroscopic techniques as the main tools in the study of the interaction between nanoadsorbents and contaminants of emerging concern (CEC). Furthermore, a new adsorbent produced from black wattle biomass in a single-step microwave-assisted route, with magnetic properties and favorable characteristics for application in the removal of CEC is presented.

Keywords: contaminants of emerging concern; adsorption; magnetic composites; carbon nanotubes; non-linear kinetic and isothermal adjustments, spectroscopic techniques.

Lista de Figuras

Figura 1: Ciclo de propagação dos CPE.....	21
Figura 2: Ilustração do processo de adsorção.....	26
Figura 3: (A) NTCPS (B) NTCPM.	29
Figura 4: Fluxograma de etapas de ensaios realizados. Sistema 1: NTC e DP a esquerda e Sistema 2: CM e MTP a direita.	39
Figura 5: Etapas de produção dos CM.....	41
Figura 6: Micrografias dos adsorventes (A) NTCPS; (B) NTCPM; (C), (E) CM-0,5; (D), (F) CM-1; obtidas utilizando detector de SE. Micrografias do (G) CM-0,5 e; (H) CM-1 utilizando detector de BE. Mapeamento por EDS do (I) CM-0,5; e (J) CM-1.	50
Figura 7: pH no ponto de carga zero para (A) NTCPS e NTCPM e (B) CM-0,5 e CM-1.....	52
Figura 8: Espectros Raman para (A) NTCPS puro (linha preta) e após a adsorção de DP (linha vermelha); (B) NTCPM antes (linha preta) e depois da adsorção de DP (linha vermelha).	54
Figura 9: Espectro FTIR (A) NTCPS puro, (B) NTCPM puro, (C) NTCPS carregado com DP, e (D) NTCPM carregado com DP.	56
Figura 10: Espectro de FTIR para o diclofenaco de potássio.....	56
Figura 11: Difractogramas dos compósitos magnéticos.....	59
Figura 12: Curvas de histerese M-H para CM-0,5 (linha vermelha) e CM-1 (linha azul). Em destaque à amplificação da curva M-H.	60
Figura 13: Percentual de remoção de diclofenaco de potássio por NTCPS e NTCPM em função do pH.	61
Figura 14: Curvas cinética de adsorção de DP em NTCPS (A) C_0 de 80 mg L ⁻¹ ; (c) C_0 de 160 mg L ⁻¹ e NTCPM (B) C_0 de 80 mg L ⁻¹ ; (D) C_0 de 160 mg L ⁻¹	62
Figura 15: Isotermas de adsorção de DP em NTCPS (A) 20 °C; (B) 25°C; (C) 30°C; (D) 35°C e (E) 40 °C. Condições: pH 5,5; tempo de contato 2h e 20 mg de adsorvente.	68
Figura 16: Isotermas de adsorção de DP em NTCPM (A) 20 °C; (B) 25°C; (C) 30°C; (D) 35°C e (E) 40 °C. Condições: pH 5,5; tempo de contato 2h e 20 mg de adsorvente.	69
Figura 17: Mecanismo de interação das moléculas anti-inflamatórias de DP e CNT.....	73
Figura 18: Espectro de um efluente simulado antes de depois do processo de adsorção com (A) NTCPS e (B) NTCPM.	74
Figura 19: Percentual de remoção de Metoprolol por CM-0,5 e CM-1 em função do pH.....	75
Figura 20: Cinética de adsorção de MTP em CM-0,5 (A) C_0 = 100 mg L ⁻¹ ; (C) C_0 = 200 mg L ⁻¹ e CM-1 (B) C_0 = 100 mg L ⁻¹ ; (D) C_0 = 200 mg L ⁻¹	78

Figura 21: Isotermas de adsorção de MT em CM-0,5 (A) 15 °C; (B) 20 °C; (C) 25 °C; (D) 30 °C e (E) 35 °C. Condições: pH 8, tempo de contato 6h e 20 mg de adsorvente.	80
Figura 22: Isotermas de adsorção de MTP em CM-1 (A) 15 °C; (B) 20 °C; (C) 25 °C; (D) 30 °C e (E) 35 °C. Condições: pH 8, tempo de contato 6h e 20 mg de adsorvente.	81
Figura 23: Espectro de um efluente simulado antes de depois do processo de adsorção com (A) CM-0,5 e (B) CM-1.	84

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades do Diclofenaco de potássio.....	23
Tabela 2: Propriedades do hemitartrato de metoprolol.....	24
Tabela 3: Composição química do efluente simulado no tratamento com NTCPS e NTCPM.	46
Tabela 4: Composição química do efluente simulado no tratamento com CM-0,5 e CM-1....	47
Tabela 5: Propriedades de textura dos adsorventes.	48
Tabela 6: Propriedades magnéticas de CM-0,5 e CM-1.....	60
Tabela 7: Parâmetros cinéticos para adsorção de DP usando NTCPS e NTCPM como nanoadsorventes. Condições: Temperatura de 25°C, pH fixado em 5,5 e 20 mg de adsorvente.	63
Tabela 8: Adsorção de DP em diferentes adsorventes.	65
Tabela 9: Parâmetros isotérmicos da adsorção de DP em NTCPS e NTCPM.	70
Tabela 10: Parâmetros termodinâmicos das interações DP–CNT.....	71
Tabela 11: Parâmetros cinéticos da adsorção de MTP em CM-0,5 e CM-1. Condições: Temperatura de 25°C, pH fixado em 8 e 20 mg de adsorvente.....	77
Tabela 12: Parâmetros isotérmicos da adsorção de MTP em CM-0,5 e CM-1.....	82
Tabela 13: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de MTP em CM-0,5 e CM-1.....	83

Lista de Abreviaturas e Siglas

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AGEFLOR	Associação Gaúcha de Empresas Florestais
BE	<i>Backscattered electrons</i>
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CA	Carvão ativado
CM	Compósito magnético
CPE	Contaminantes de preocupação emergentes
DP	Diclofenaco de potássio
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
MTP	Metoprolol
NTC	Nanotubo de carbono
NTCPS	Nanotubo de carbono de parede simples
NTCPM	Nanotubo de carbono de parede múltipla
RBM	<i>Radial breathing mode</i>
SE	<i>Secondary electrons</i>
SEM	<i>Scanning electron microscope</i>
UV-VIS	Ultravioleta-visível
VSM	<i>Vibrating Sample Magnetometer</i>
XRD	<i>X-ray powder diffraction</i>

Lista de Símbolos

C_e	Concentração de adsorvato no equilíbrio (mg g ⁻¹)
C_f	Concentração final após a adsorção (mg g ⁻¹)
C_0	Concentração inicial do adsorvato (mg L ⁻¹)
D	Diâmetro médio das partículas
H_C	Coercitividade
k_{AV}	Constante cinética de Avrami (min ⁻¹)
k_f	Constante da taxa de pseudo-primeira ordem (min ⁻¹)
k_s	Constante da taxa de pseudo-segunda ordem (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
K_e	Constante de equilíbrio de adsorção da isoterma ajustada
K_F	Constante de Freundlich [mg.g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F}]
K_g	Constante de equilíbrio de Liu (L mg ⁻¹)
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir (L mg ⁻¹)
m	Massa de adsorvente
M_R	Remanência
M_S	Magnetização de saturação
n_P	Número de pontos experimentais
n_{AV}	Ordem fracionária de adsorção relacionada ao mecanismo
n_F	Expoente de Freundlich
n_g	Expoente de Liu
O_e	Oersteds
p	Número de parâmetros do modelo
pH_f	pH final da solução
pH_i	pH inicial da solução
pH_{PCZ}	pH no ponto de carga zero
q	Quantidade de adsorvato adsorvida pelos adsorventes (mg g ⁻¹)
q_e	Quantidade de adsorvato removida no equilíbrio (mg g ⁻¹)
q_{modelo}	Capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente fornecida pelo modelo
$q_{i, experimental}$	Capacidade de adsorção experimental
q_t	Quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg g ⁻¹)
$\bar{q}_{i, experimental}$	Média de todos os valores de $q_{i, experimental}$
Q_{max}	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g ⁻¹)

R	Constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
R^2_{ajust}	Coefficiente de determinação ajustado
t	Tempo de contato
T	Temperatura absoluta (K)
α	Fração de adsorção
β	Largura na meia altura do pico de maior intensidade
λ	Comprimento de onda da radiação incidente
θ	Ângulo
ΔG°	Variação da energia livre de Gibbs (J mol^{-1})
ΔH°	Variação da entalpia de ativação (J mol^{-1})
ΔS°	Variação da entropia ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

Sumário

1 Introdução	16
2 Objetivos	19
2.1 Objetivo geral:	19
2.2 Objetivos específicos:	19
3 Revisão da Literatura	20
3.1 Contaminantes de preocupação emergente	20
3.1.1 Produtos Farmacêuticos e de cuidado pessoal	21
3.1.2 Adsorvatos para estudo de caso	22
3.1.2.1 Diclofenaco de potássio	22
3.1.2.2 Hemitartarato de metoprolol	23
3.2 Legislação e parâmetros de qualidade da água	24
3.3 Técnicas avançadas de tratamento de águas residuais	25
3.4 Adsorção	25
3.5 Adsorventes	27
3.5.1 Carvão Ativado	28
3.5.2 Nanotubos de carbono	28
3.5.3 Compósitos magnéticos	30
3.6 Precursores para produção de adsorventes	31
3.7 Estudo de adsorção	32
3.7.1 Isotermas de adsorção	32
3.8.2 Cinética de adsorção	34
3.9 Estudo termodinâmico	36
4. Materiais e métodos	38
4.1 Materiais	38
4.2 Métodos	39
4.2.1 Preparação do compósito magnético	40

4.3 Caracterização dos adsorventes	41
4.4 Estudos de adsorção em batelada	43
4.4.1 Estudo cinético de adsorção	43
4.4.2 Isotermas de adsorção.....	44
4.4.3 Influência do pH da solução	44
4.4.3 Avaliação estatística dos parâmetros cinéticos e isotérmicos	45
4.4.4 Determinação dos parâmetros termodinâmicos.....	46
4.4.5 Teste em efluente sintético	46
5 Resultados e discussão	48
5.1 Caracterização dos adsorventes	48
5.1.1 Propriedades de textura	48
5.1.2 Análise morfológica	49
5.1.3 pH no ponto de carga zero	51
5.1.4 Estudos espectroscópicos da interação entre DP e NTC	53
5.1.5 Caracterização estrutural dos compósitos magnéticos	58
5.1.6 Caracterização magnética dos CM	59
5.2 Sistema 1: Adsorção de diclofenaco de potássio por NTCPS e NTCPM	60
5.2.1 Efeito do pH no percentual de remoção de DP	60
5.2.2 Estudos cinéticos de adsorção de DP	61
5.2.3 Estudos de equilíbrio de adsorção de DP	66
5.2.4 Termodinâmica da adsorção de DP	71
5.2.5 Mecanismo de adsorção de NTC–DP.....	71
5.2.4 Tratamento de efluente sintético utilizando NTCPS e NTCPM.....	73
5.3 Sistema 2: Adsorção de Metoprolol em CM	75
5.3.1 Efeito do pH no percentual de remoção de MTP	75
5.3.2 Estudos cinéticos de adsorção de MTP	76
5.3.3 Estudos de equilíbrio de adsorção de MTP	79

5.3.4 Termodinâmica da adsorção de MTP	83
5.3.5 Tratamento de efluente sintético utilizando CM-0,5 e CM-1.....	83
6. Conclusão	85
7 Sugestões para trabalhos futuros	87
8 Limitações de trabalho de pesquisa	88
9 Referências Bibliográficas	89
Apêndices.....	98
Apêndice A: Produção textual desenvolvida durante o doutoramento.....	99

1 Introdução

Diversos problemas ambientais decorrentes da atividade humana vêm sendo motivo de atenção no cenário global. A água é um dos recursos mais importantes do universo, e atender à crescente demanda por água potável é uma das prioridades básicas mais importantes e desafiadoras do século XXI (RATHI; KUMAR, 2021). Em um mundo cada vez mais globalizado, os impactos da política relacionados a água atravessam fronteiras e afetam a todos. Degradação ambiental, mudanças climáticas, crescimento populacional, rápida urbanização, padrões de consumo insustentáveis, conflitos - agitação social e fluxos migratórios sem precedentes estão entre as pressões interconectadas enfrentadas pela humanidade, muitas vezes atingindo aqueles que estão em situação de vulnerabilidade no que diz respeito ao abastecimento de água potável. Em 2018, as Nações Unidas estimaram que cerca de 3,6 bilhões de pessoas viviam em áreas com escassez de água potável e esse número poderá chegar a 5,7 bilhões em 2050 (CRS, 2022).

A deterioração da qualidade da água provocada pela liberação contínua de uma ampla gama de contaminantes de preocupação emergente (CPE) é uma problema ambiental de nível mundial (KUMAR et al., 2022a; RATHI; KUMAR, 2021). Atualmente, estima-se que a produção mundial desses poluentes tenha aumentado de 1 milhão para 500 milhões de toneladas por ano (KHAN et al., 2022). Tais substâncias potencialmente tóxicas, cujos programas de monitoramento e regulação não abrangem, podem causar impactos ainda desconhecidos ao meio ambiente e a saúde humana (SOPHIA A.; LIMA, 2018). A detecção de CPE em fontes de água tem alertado a comunidade científica para a necessidade de soluções urgentes para remediação do problema. Logo, o aprimoramento de materiais e tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes contaminados com CPE é fundamental para o fornecimento de água potável (MACHADO et al., 2015).

Nesse contexto, a adsorção se destaca por ser uma importante aliada no tratamento de águas residuais (DE AZEVEDO et al., 2023; ESCOBAR et al., 2021; PEDROSA et al., 2022), por ser uma técnica de fácil aplicação, rápido tempo de retenção e sem geração de subprodutos tóxicos (RODRIGUES et al., 2020; SOPHIA; LIMA, 2018). Ainda, permite a aplicação de uma ampla gama de adsorventes, que vão desde materiais tradicionais como o carvão ativado até materiais mais complexos como aqueles em escala nanométrica (SOPHIA; LIMA, 2018), ou materiais inteligentes.

Os nanomateriais têm sido aliados importantes quando aplicados como adsorventes na remoção de CPE de efluentes domésticos e industriais. O interesse nesse tipo de material se

deve ao fato de que esses apresentam elevada área superficial e distribuição e tamanho de poros favoráveis aos processos adsorptivos (DE AZEVEDO et al., 2023; SOPHIA A.; LIMA, 2018). Além disso suas características superficiais fornecem diferentes possibilidades de interação com as moléculas de CPE - forças de *van der Waals*, ligações de hidrogênio, interações π - π , dentre outras (MACHADO et al., 2015).

Técnicas espectroscópicas, como aquelas na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) e Raman, são ferramentas valiosas para caracterização de estruturas a base de carbono, especialmente aqueles em escala nanométrica (DE AZEVEDO et al., 2023). No entanto, poucos estudos abordam a combinação dessas técnicas com estudos de adsorção para elucidar os processos de interação entre adsorvato – adsorvente (NGUYEN et al., 2020).

Recentemente, adsorventes advindos de biomassa (como aquelas de origem agroindustrial) se tornaram populares, sendo considerados uma alternativa economicamente favorável e ambientalmente amigável para o tratamento de efluentes (CARVALHO et al., 2019; QIU et al., 2022; RODRIGUES et al., 2020). Ainda, podem ser preparados de forma rápida em uma única etapa utilizando técnicas assistidas por micro-ondas (AWITDRUS et al., 2020; KHELFA et al., 2020; RODRIGUES et al., 2020; THUE et al., 2020; YANG et al., 2017).

Esses materiais apresentam propriedades de textura apropriadas para aplicação como adsorventes (THUE et al., 2022; YI et al., 2020). Além disso, esses podem ser produzidos com adição de partículas magnéticas, o que os torna materiais inteligentes (GADORE; AHMARUZZAMAN, 2021), essas propriedades facilitam a remoção do adsorvente do meio aquoso após o processo de adsorção, deixando a rota mais vantajosa e menos onerosa (CAZETTA et al., 2016; YI et al., 2020). A acácia negra é frequentemente encontrada no Rio Grande do Sul, o estado é o único exportador de taninos do Brasil (AGEFLOR, 2020). Logo, o resíduo decorrente do fracionamento da madeira, isto é, a serragem, é abundante e apesar de nossos esforços não foram encontrados relatos, até o momento, de sua utilização na produção de adsorventes ou adsorventes com propriedades magnéticas.

Nessa esteira, compósitos magnéticos produzidos em micro-ondas são candidatos promissores no tratamento de águas residuais (YIN et al., 2018), possibilitando que materiais alternativos, como os resíduos de corte da acácia negra possam ser empregados para produção de adsorventes mais tecnológicos.

Mediante o contexto apresentado, a presente tese teve como foco avaliar o processo de adsorção de contaminantes de preocupação emergente em diferentes estruturas de carbono. Para o primeiro sistema, foi avaliada a adsorção de diclofenaco de potássio em nanotubos de carbono a partir do processo de adsorção em batelada, e propor um mecanismo para descrever as

interações adsorvato – adsorvente baseando-se nos estudos de espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier*. Para o segundo sistema, foi verificada a eficiência de adsorção de compósitos magnéticos, produzido a partir de biomassa de acácia negra utilizando rota assistida por micro-ondas, e suas aplicações na remoção do β -bloqueador hemitartarato de metoprolol do meio aquoso.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral:

Essa tese teve por objetivo investigar processos de adsorção de dois sistemas: No primeiro caso, foi avaliada a adsorção de diclofenaco de potássio em NTCPS e NTCPM; e no segundo caso, o processo de adsorção de hemitartarato de metoprolol em compósitos magnéticos preparados utilizando serragem de acácia negra.

2.2 Objetivos específicos:

- preparar compósitos com propriedades magnéticas empregando rota assistida por micro-ondas;
- verificar a influência dos parâmetros processuais (proporção de agente de ativação) nas propriedades finais dos compósitos magnéticos preparados;
- caracterizar os adsorventes quanto as suas propriedades estruturais, morfológicas e de textura;
- verificar a capacidade de adsorção do anti-inflamatório diclofenaco em potássio em NTC;
- avaliar a capacidade de adsorção de metoprolol em compósitos magnéticos;
- realizar estudos cinéticos de adsorção dos diferentes sistemas adsorvato – adsorvente, contrapondo os resultados experimentais aos modelos teóricos não-lineares;
- realizar estudos de equilíbrio de adsorção dos diferentes sistemas adsorvato – adsorvente, contrapondo os resultados experimentais aos modelos teóricos não-lineares;
- realizar estudos termodinâmicos de adsorção dos sistemas avaliados; e,
- avaliar a capacidade de adsorção dos diferentes adsorventes quando submetidos em situação simulada de um tratamento de efluente.

3 Revisão da Literatura

3.1 Contaminantes de preocupação emergente

O termo CPE é utilizado para se referir a substâncias naturais ou sintéticas presentes no solo, água ou atmosfera. Pertencem a esse grupo produtos como defensivos agrícolas, compostos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, interferentes endócrinos, aditivos poliméricos e alimentares, drogas ilícitas, microplásticos, protetor solar/filtro UV, dentre outros (MARSON et al., 2022). Os CPE são substâncias potencialmente tóxicas, cuja presença e os efeitos no meio ambiente são pouco conhecidos (MARSON et al., 2022; SHER et al., 2021; SOPHIA; LIMA, 2018).

O impacto exercido pela atividade humana devido a mudança no padrão de vida, preocupação com a saúde, rápida urbanização e industrialização, fizeram com que uma grande quantidade de resíduos de CPE fossem liberados em fontes de águas receptoras (AHMAD et al., 2022). Estudos indicam que eles podem contribuir com o desenvolvimento de efeitos adversos para a vida aquática e a saúde pública, como resistência bacteriana, distúrbios endócrinos, toxicidade e carcinogenicidade (MARSON et al., 2022; QIU et al., 2022).

Na Figura 1, um ciclo de propagação de CPE é mostrado. Como pode ser observado nessa Figura, eles apresentam origem diversificada, podem ser provenientes de indústrias, residências, plantas de tratamento de efluentes, criação de animais, agricultura, dentre outros. Mas, independentemente da fonte, acabam por chegar a algum ambiente aquático e consequentemente retornam ao ponto de origem (SOPHIA; LIMA, 2018).

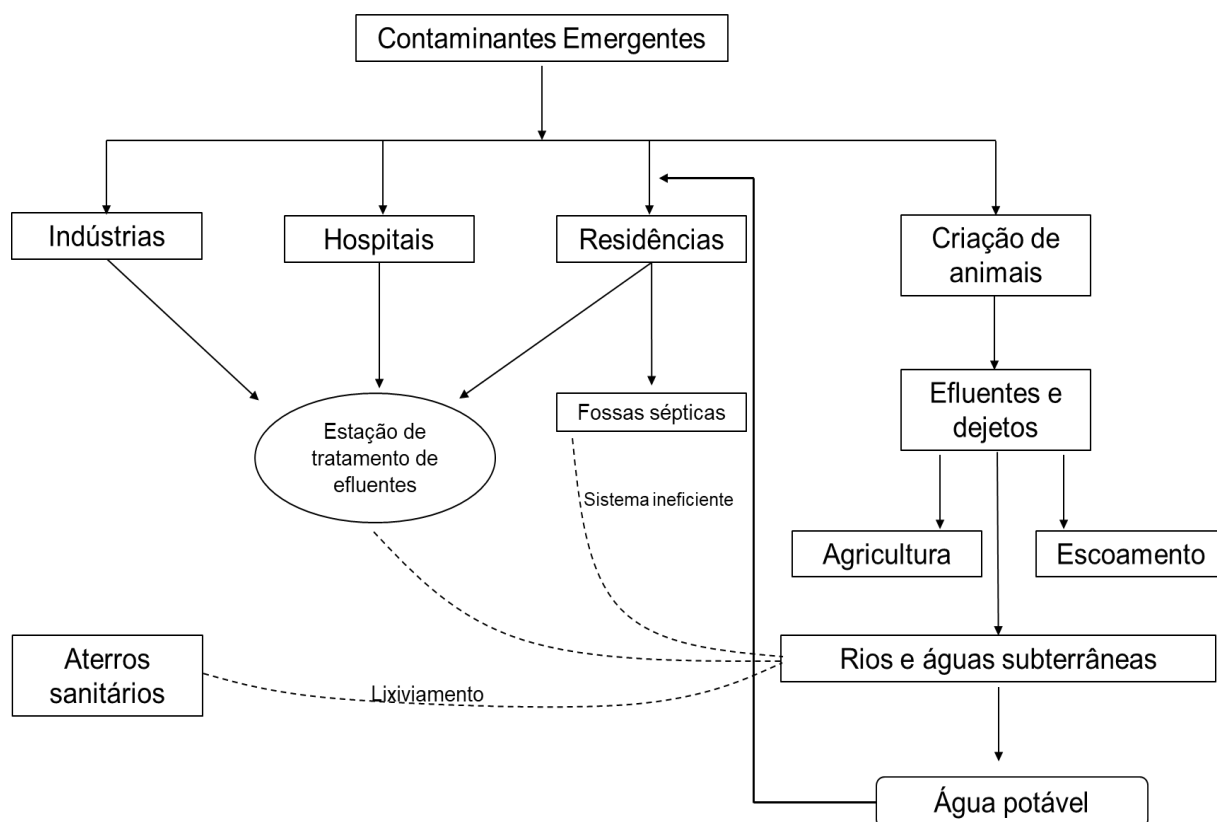


Figura 1: Ciclo de propagação dos CPE
 Fonte: SOPHIA; LIMA, 2018 (Adaptado).

Atualmente, esses contaminantes não estão incluídos na maioria dos programas de monitoramento de rotina pelos órgãos de meio ambiente e saúde, e tampouco estão inseridos em normativas ou legislações de controle ambiental (MARSON et al., 2022; SHER et al., 2021; SOPHIA; LIMA, 2018). E, quando inseridos em programas de monitoramento ainda enfrentam problemas relacionados a infraestrutura das plantas de tratamento de efluentes (MARSON et al., 2022).

3.1.1 Produtos Farmacêuticos e de cuidado pessoal

Desde a pandemia de Covid-19 um aumento considerável no uso de produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal foi registrado (DE AZEVEDO et al., 2023). Após o consumo de fármacos, uma grande quantidade desses compostos ou seus metabólitos acabam por ser excretados no meio hídrico.

Uma vez que as estações de tratamento de efluentes convencionais não são projetadas para remover medicamentos do meio aquoso, o resultado tem sido o lançamento de efluentes não tratados no entorno de corpos d'água, como rios, lagoas e córregos (KUMAR et al., 2022b).

A descarga incessante de efluentes contendo fármacos não tratados resultará em um aumento na concentração de CPE nos corpos hídricos bem como em plantas receptoras, podendo levar a uma bioacumulação. A acumulação de medicamentos em ambientes aquáticos pode representar risco para os organismos subadjacentes através da transferência da cadeia alimentar, e, isso pode ocorrer mesmo em baixas concentrações (KUMAR et al., 2022b). Estudos apontam que a exposição mesmo em doses da ordem de ng L^{-1} podem causar repercussões prejudiciais na vida selvagem ou nos seres humanos (KHAN et al., 2022).

Recentemente Marson e colaboradores (MARSON et al., 2022) demonstraram dados sobre a ocorrência de CPE na última década no Brasil, apontando a presença desses em matrizes de águas. Nesse estudo, foram identificados 87 compostos farmacêuticos (fármacos e produtos de higiene pessoal) 58 pesticidas, 8 hormônios, 2 drogas ilícitas, além de cafeína e bisfenol A. Sendo que, a concentração dessas substâncias no meio aquoso varia na faixa de $\text{ng-}\mu\text{g L}^{-1}$.

3.1.2 Adsorvatos para estudo de caso

3.1.2.1 Diclofenaco de potássio

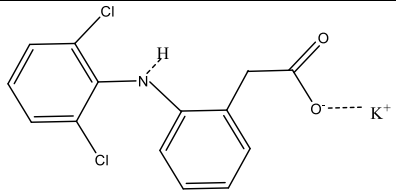
O Diclofenaco de potássio (DP, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{KNO}_2$) é um anti-inflamatório não esteroidal, amplamente comercializado para o tratamento da dor de várias condições, de leves a moderadas, que pode ser administrado para uso humano e animal (ALESSANDRETTI et al., 2021; JUNG et al., 2015; PIRES et al., 2019). A utilização recorrente fez com que quantidades expressivas desse fármaco no intervalo de $\mu\text{g} - \text{ng dm}^3$ fossem detectada em águas residuais e superficiais (OUMABADY et al., 2022; RIGUETO et al., 2021). Nas concentrações frequentemente relatadas o diclofenaco não causa efeitos tóxicos aos organismos, porém, a exposição crônica pode causar danos severos à órgãos e tecidos de organismos aquáticos, podendo afetar inclusive seu crescimento. Como resultado, o diclofenaco é um dos compostos mais estudados dentre a relação de substâncias que podem representar risco para/ou via ambiente aquático (RIGUETO et al., 2021).

O consumo global de diclofenaco foi estimado em cerca de 940 toneladas por ano. Após a ingestão, aproximadamente 65% da dosagem oral ingerida é liberada através da urina com seus metabólitos ativos, que são encaminhados para as estações de tratamento de águas residuais (ALESSANDRETTI et al., 2021). O caráter hidrofílico da molécula impede a remoção nas plantas de tratamento de efluentes convencionais, resultando na sua liberação para

as superfícies aquáticas. Logo, sua remoção do meio aquático é essencial (RIGUETO et al., 2021).

A molécula de DP e algumas informações adicionais sobre o fármaco são apresentadas na Tabela 1 (ALESSANDRETTI et al., 2021).

Tabela 1: Propriedades do Diclofenaco de potássio.

Fórmula estrutural	
CAS Diclofenaco de potássio	15307 - 81 - 0
Massa molecular (g mol⁻¹)	334,2
pK_a	4,10
Solubilidade em água (mg mL⁻¹)	2,34

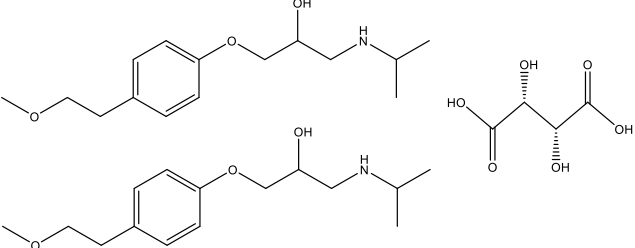
3.1.2.2 Hemitartarato de metoprolol

O hemitartarato de metoprolol (MTP, (C₁₅H₂₅NO₃)₂·C₄H₆O₆) pertence a classe de fármacos denominada β-bloqueadores, frequentemente são indicados para o tratamento da hipertensão e outras doenças cardíacas. Pode ser apresentado na forma de hemitartarato ou succinato de metoprolol. O hemitartarato é geralmente altamente absorvido após a administração oral (LI et al., 2019). No entanto, devido ao uso recorrente, o MTP tem sido detectado em efluentes de águas superficiais com alta frequência e em concentrações expressivas (DANESHKHAH; HOSSAINI; MALAKOOTIAN, 2017; MOHAMED; MAHMOUD, 2020).

A elevada frequência de detecção de MTP pode ser atribuída a fatores como alta solubilidade em água (DANESHKHAH; HOSSAINI; MALAKOOTIAN, 2017), estabilidade da molécula, taxa de remoção reduzida e baixa biodegradabilidade (LI et al., 2015). Essas características fazem com que o fármaco seja um dos micropoluentes mais detectados em efluentes das estações de tratamento, estando presente inclusive em águas superficiais e na água destinada ao consumo humano (NAGHIPOUR et al., 2019).

Estudos demonstram que o MTP pode causar efeitos adversos a organismos aquáticos, no entanto sua toxicidade ainda não é bem conhecida. Devido à sua ocorrência generalizada e potencial impacto, ele deve ser removido da água tratada (ROMERO et al., 2015). A molécula do hemitartarato de metoprolol e algumas informações adicionais sobre ela são apresentadas na Tabela 2 (LI et al., 2019).

Tabela 2: Propriedades do hemitartarato de metoprolol.

Fórmula estrutural	
CAS Hemitartarato de metoprolol	56392-17-7
Massa molecular (g mol⁻¹)	684,82
pKa	9,27
Solubilidade em água (g L⁻¹)	587,35

3.2 Legislação e parâmetros de qualidade da água

No Brasil, os padrões de controle de qualidade de água são estabelecidos pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), através das portarias administrativas 2914/2011, 5/2017 e 888/2021. Elas dispõem sobre valores máximos aceitáveis de substâncias químicas como sais inorgânicos, moléculas orgânicas de pesticidas e desinfetantes e outros compostos que podem representar risco a saúde humana (ANVISA, 2011; 2017; 2021).

Porém, apesar da definição de alguns parâmetros para tratamento de águas a falta de infraestrutura ainda impede muitos avanços. Apenas 55% do esgoto gerado no Brasil recebe tratamento, 18% é coletado, mas não tratado e 27% não é tratado nem coletado. Sendo que, as plantas convencionais de tratamento de águas residuais municipais não foram projetadas para a remoção de moléculas persistentes, logo, mesmo o esgoto tratado continua sendo uma fonte de CPE. Assim, a remoção de CPE vai continuar sendo um assunto necessário no futuro (MARSON et al., 2022).

A dificuldade de remoção dos CPE do meio aquoso é um problema enfrentado por diversas regiões no mundo, a natureza complexa desses compostos acaba resultando em ineficiência das plantas de tratamento (KUMAR et al., 2022a).

3.3 Técnicas avançadas de tratamento de águas residuais

Devido ao grande volume de efluentes lançados em água, diversas técnicas de tratamento foram aprimoradas para remediar os impactos causados por esses contaminantes, devido principalmente ao aumento da conscientização e da rigidez do controle ambiental (KHAN et al., 2022; MACHADO et al., 2015).

Tais métodos podem ser classificados em quatro grupos principais:

- (i) métodos de oxidação: método de oxidação eletroquímica, peróxidos e ozônio;
- (ii) físico-químicas: adsorção, troca iônica, coagulação/floculação e precipitação químicas;
- (iii) aplicação de membranas: nanofiltração, osmose reversa;
- (iv) métodos biológicos: descoloração enzimática.

No entanto, a maioria dos métodos apresenta limitações que podem estar associadas a alto consumo de energia, geração de subprodutos, adição de produtos químicos, entre outros (SELVARAJ et al., 2020). Dentre esses, a adsorção se apresenta como uma tecnologia eficiente e sustentável para purificação - tratamento de água (ESCOBAR et al., 2021; LIMA et al., 2021b).

3.4 Adsorção

A adsorção em fase líquida é um fenômeno de interfaces, que envolve dois tipos de componentes: o adsorvente, onde ocorre a adsorção, e o adsorvato (elemento - composto que sofre a adsorção). Em materiais porosos a adsorção pode acontecer na superfície externa do adsorvente ou na sua estrutura interna de poros (TRAN et al., 2017). A Figura 2, ilustra o processo impregnação de moléculas de adsorvato em um adsorvente poroso e os termos comumente utilizados para descrevê-lo.

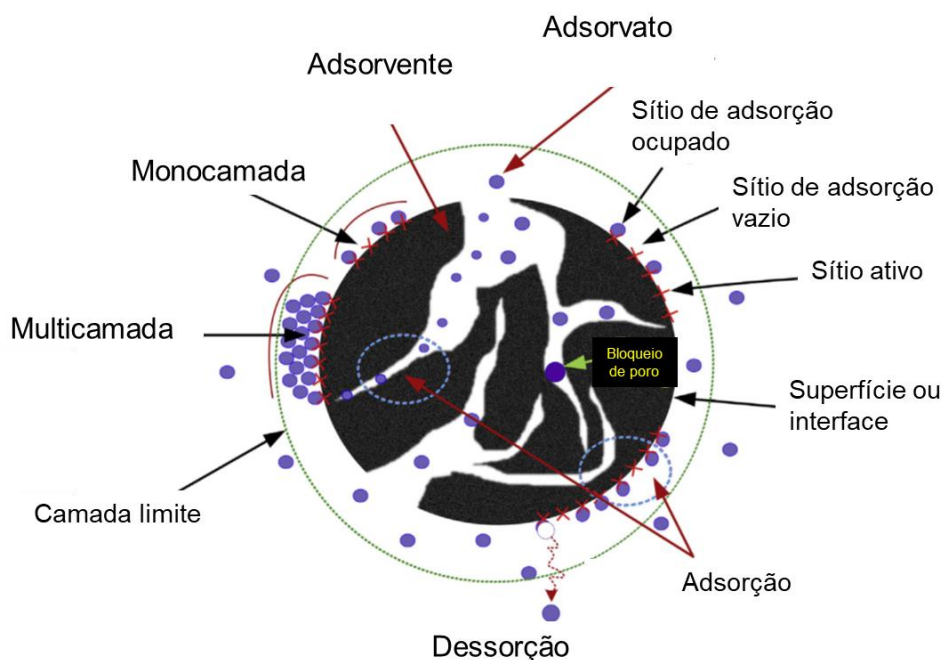


Figura 2: Ilustração do processo de adsorção.
Fonte: TRAN et al., 2017 (Adaptado).

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a porosidade total de um material pode ser classificada de acordo com o diâmetro dos poros, e estes podem ser classificados em (i) microporos, quando o diâmetro do poro é inferior a 2 nm; (ii) mesoporos, quando o diâmetro do poro varia entre 2 e 50 nm; e, (iii) macroporos, quando apresentam diâmetro de poro superior a 50 nm (BERGMANN; MACHADO, 2015).

Dentre as vantagens que destacam esse método promissor e eficaz para o tratamento de efluentes contendo CPE podemos citar à sua facilidade de operação, baixo custo de implementação, capacidade para tratar efluentes em elevada gama de concentração (DE AZEVEDO et al., 2023; MARSON et al., 2022; SHER et al., 2021) e baixo consumo de energia (QIU et al., 2022). Além disso, a adsorção não gera subprodutos tóxicos, o que a torna ainda mais atrativa quando comparada às outras técnicas (RATHI; KUMAR, 2021), sendo considerada uma tecnologia verde para remoção de contaminantes emergentes (SOPHIA A.; LIMA, 2018).

A adsorção pode ser classificada, de uma forma generalizada, como física ou química, o que define a natureza do processo é o tipo de interação entre adsorvato e adsorvente. Na adsorção física ou fisissorção o adsorvato se liga a superfície do adsorvente através de forças intermoleculares fracas (*van der Waals*), na adsorção química ou quimissorção, o adsorvato se

liga a superfície do adsorvente por uma ligação química. A quimissorção é mais lenta e normalmente há formação de monocamada. A fisissorção pode ser monocamada ou multicamada (mais comum) e é reversível (AHMAD et al., 2022; BERGMANN; MACHADO, 2015).

Essa técnica pode ser otimizada a partir do ajuste de parâmetros experimentais, como dose de adsorvente, natureza de adsorvato e adsorvente, pH, tempo de contato, temperatura, dentre outros (BASHEER, 2018; RATHI; KUMAR, 2021).

Entretanto, o fator determinante para um processo de adsorção eficiente é a escolha adequado do adsorvente a ser empregado, devido a importância desse item ele será tratado na próxima subseção.

3.5 Adsorventes

Dentre os vários adsorventes sugeridos ao longo dos anos, aqueles a base de carbono, tais como carvão ativado (CA) (THUE et al., 2020), nanotubos de carbono (NTC), grafeno e sua família (óxido de grafeno - GO e óxido de grafeno reduzido - rGO, por exemplo) ganham destaque devido a sua alta eficiência e possibilidade de regeneração de suas propriedades de adsorção (BERGMANN; MACHADO, 2015). Ainda, a utilização de biomassas e resíduos orgânicos para preparação de adsorventes tornam esses materiais ambientalmente amigáveis. (RODRIGUES et al., 2020; THUE et al., 2020).

A escolha de um adsorvente deve atender critérios fundamentais como alta disponibilidade, eficiência, resistência mecânica e alta capacidade de adsorção. Materiais consolidados como carvão ativado, alumina, resinas poliméricas, zeólitas de sílica e outros são amplamente relatados como adsorventes no tratamento de águas residuais (QIU et al., 2022). Além dos materiais tradicionais, diversos estudos tem demonstrado a aplicação de uma grande variedade de adsorventes visando remediar os custos de produção e maximizar a eficiência do processo de adsorção (SOPHIA; LIMA, 2018). Resultados surpreendentes também tem sido reportados no tangente a produção de carvões ativados tendo biomassa de resíduos industriais como precursores (RODRIGUES et al., 2020).

3.5.1 Carvão Ativado

O carvão ativado é o adsorvente mais comumente empregado em escala industrial, tendo sido utilizado no tratamento de água em décadas (QIU et al., 2022). É um adsorvente altamente poroso, sendo indicado para remoção de uma ampla gama de CPE (RATHI; KUMAR, 2021). Segundo dados disponíveis na *Fortune Business insights*, o mercado global em torno do carvão ativado foi de US\$ 2,96 bilhões em 2020 e esse mercado deve alcançar US\$ 4,50 bilhões até 2028 (*Fortune Business*, 2021).

Visando remediar o custo de produção e tornar a aplicação de CA mais atrativa diversos materiais alternativos foram desenvolvidos, no entanto, devido às limitações poucos desses materiais se transformaram em tecnologias viáveis (QIU et al., 2022). Além disso, a aplicação de carvão ativado em larga escala é limitada porque exige uma etapa de filtração e centrifugação para separação do material do meio aquoso (YI et al., 2020).

3.5.2 Nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono foram elucidados por Iijima em 1991 (IIJIMA, 1991). Esses são formas alotrópicas de carbono com estrutura aromática e hibridização sp^2 , interligados entre si de modo a formar uma estrutura tubular (Sistema 1D) (MACHADO et al., 2015; MISHRA et al., 2018; SELVARAJ et al., 2020). Conforme o número de tubos concêntricos, os NTC podem ser classificados como nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS), quando apresentam apenas uma folha como apresentados na Figura 3A (MISHRA et al., 2018; SELVARAJ et al., 2020), com diâmetro de ~ 1 nm (RATHINAVEL; PRIYADHARSHINI; PANDA, 2021) ou nanotubos de carbono de parede múltiplas (NTCPM) quando são compostos por duas ou mais camadas, conforme mostrado na Figura 3B (MISHRA et al., 2018; SELVARAJ et al., 2020). Esses últimos podem apresentar diâmetro que varia de 2 até algumas dezenas de nanômetros dependendo da quantidade de camadas (MACHADO et al., 2015).

A nanotecnologia é frequente reportada nos estudos de adsorção, uma vez que as propriedades de textura dos nanomateriais são favoráveis para aplicação em fenômenos de superfície (MISHRA et al., 2018; RATHI; KUMAR, 2021), fazendo com que esses apresentem grande capacidade de remoção de compostos orgânicos e inorgânicos do meio aquoso. Fatores como boa estabilidade química, diversidade estrutural, aliados a excelentes propriedades de textura, como elevada área superficial e volume de poros, impulsionam a investigação de uma ampla gama de aplicações (BASHEER, 2018; MACHADO et al., 2015; SELVARAJ et al.,

2020). A aplicação no tratamento de águas residuais pode ocorrer a partir de processos adsorptivos, catálise ou aplicação de membranas (SELVARAJ et al., 2020).

Devido às interações da superfície, o NTCPS está presente na forma de *bundles* (feixes), em outras palavras, feixes formados por dezenas de centenas de nanotubos. Essa configuração permite que quatro sítios distintos estejam disponíveis para possibilitar a adsorção, são eles: canais intersticiais formados pelos feixes de NTC, dentro dos NTCPS (*with open-ends*- poros com a extremidade aberta), na superfície externa das estruturas; e nos canais criados no contato entre NTCPS adjacente e a superfície externa- sulcos (MACHADO et al., 2015, 2016). Esses sítios são demonstrados na Figura 3A.

Por outro lado, NTCPM não se apresentam na forma de feixes, e seus locais de adsorção disponíveis são as cavidades internas dos tubos (com extremidades abertas), agregados de poros (desenvolvidos pelo emaranhado de NTCPM) e paredes externas (MACHADO et al., 2016),. Esses sítios são demonstrados na Figura 3B.

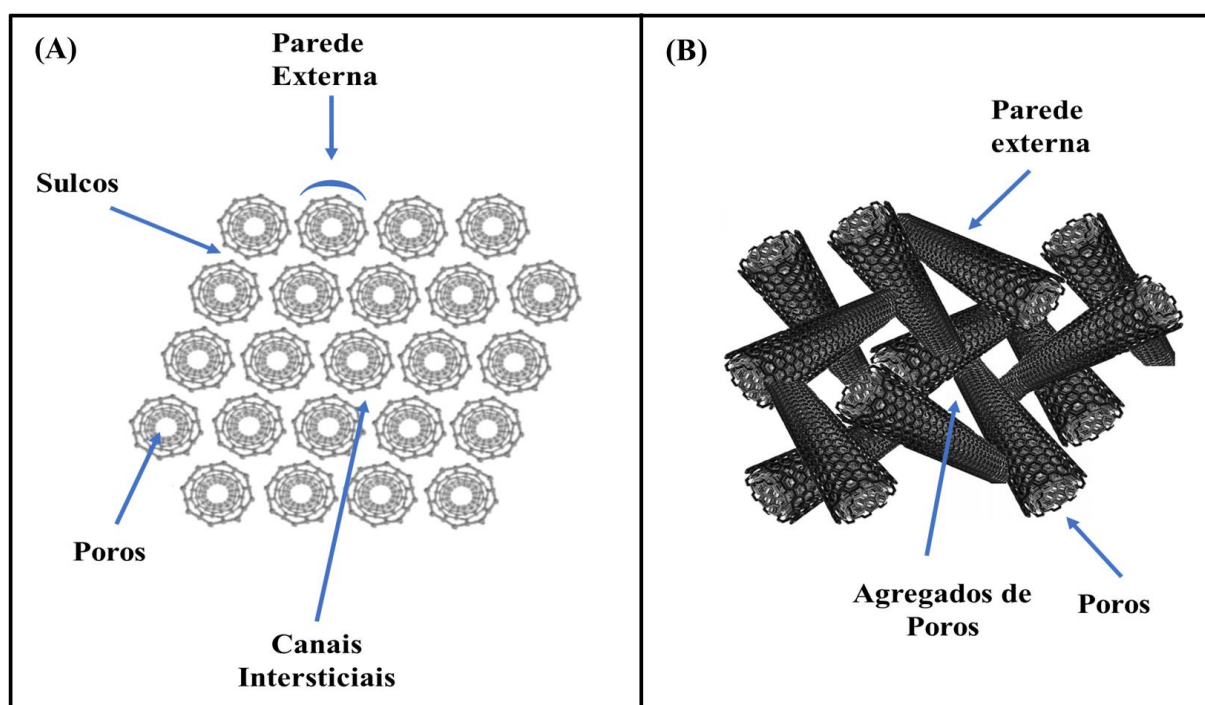


Figura 3: (A) NTCPS (B) NTCPM.
Fonte: Adaptado de (MACHADO et al., 2015).

3.5.3 Compósitos magnéticos

Entende-se por compósitos magnéticos (também conhecidos como *biochars*), adsorventes que possuem partículas magnéticas dispersas em sua estrutura, caracterizando-os assim como material inteligentes (GADORE; AHMARUZZAMAN, 2021).

Biochars derivados de precursores alternativos (como biomassas, resíduos agroindustriais, alimentícios), são materiais ricos em carbonos, produzidos por pirólise em atmosfera controlada, que apresentam elevada área superficial e volume de poros, além de diversidade de grupos funcionais que lhe conferem estabilidade química e biológica quando comparados a outras fontes de carbono. Tais características o fazem candidatos ideais para aplicações ambientais, como por exemplo na adsorção de CPE (AHMAD et al., 2022; QIU et al., 2022).

Esses adsorventes podem ser preparados a partir de diferentes rotas como pirólise, co-precipitação, co-precipitação redutiva, carbonização hidrotermal, (ZHAO et al., 2021), pirólise convencional e assistida por micro-ondas (QIU et al., 2022), dentre outras. A produção de adsorventes com propriedades magnéticas permite processos mais rápidos, uma vez que a separação magnética elimina a etapa de centrifugação e/ou filtração para remoção do adsorvente da fase aquosa (THUE et al., 2020; YI et al., 2020; YIN et al., 2018), que é uma limitação para aplicação em larga escala que impede a consolidação de vários adsorventes (YI et al., 2020; YIN et al., 2018).

A produção de *biochars* magnéticos assistida por micro-ondas em apenas uma etapa é pouco discutida na literatura. Neste procedimento, as etapas de pirólise, ativação e magnetização ocorrem simultaneamente (THUE et al., 2020). A redução de etapas resulta em um adsorvente mais atrativo para aplicação na remoção de CPE (YIN et al., 2018). A utilização de micro-ondas para produção desses materiais apresenta vantagens em relação a rota tradicional em forno tubular, como por exemplo menor tempo de processo e consequentemente menor consumo de energia e maior rendimento de amostra (SOUSA et al., 2021; THUE et al., 2016). Além disso, o aquecimento por micro-ondas é rápido, uniforme e volumétrico (SOUSA et al., 2021). Alguns autores tem relatado a utilização de micro-ondas para produção de adsorventes na remoção de CPE (DEJANG; SOMPRASIT; CHINDARUKSA, 2015; SOUSA et al., 2021; THUE et al., 2016; YIN et al., 2018). No entanto, a produção de materiais com propriedades magnéticas a partir dessa rota ainda é pouco explorada (GÓMEZ-AVILÉS et al., 2022; MUBARAK et al., 2014). Dentre os materiais mais comumente empregados na magnetização podemos citar o ferro (GÓMEZ-AVILÉS et al., 2022; MUBARAK et al., 2014,

2016), cobalto (THUE et al., 2017; WANG et al., 2013) e o níquel (LIMA et al., 2021a; THUE et al., 2020).

3.6 Precursores para produção de adsorventes

Diferentes biomassas tem sido aplicadas na produção de adsorventes, dentre elas fibra/casca de coco (CAZETTA et al., 2016; SAUCIER et al., 2015a), bagaço de oliva (RODRIGUES et al., 2020), caroço de pêssgo (ÁLVAREZ-TORRELLAS et al., 2016), pinhas de pinheiro (NAGHIPOUR et al., 2019), bagaço de cana (ABO EL NAGA et al., 2019). Sendo que as biomassas derivadas da madeira também são frequentemente empregadas como precursores, (DANISH; AHMAD, 2018; KHELFA et al., 2020; TEIXEIRA et al., 2021).

A *Acacia mearnsii* De Wild, popularmente conhecida como acácia negra, é uma espécie florestal de importância econômica no Brasil. No Rio Grande do Sul, ela é plantada para fins comerciais e representa uma parcela significativa das espécies de reflorestamento presentes no Estado (HIGA et al., 2009). A casca é uma fonte importante de taninos para a indústria. A madeira é usada na produção de celulose, carvão e na geração de energia (AGEFLOR, 2020). O cultivo de florestas de acácia negra também desempenha um papel social importante, considerando que grande parte das plantações está em posse de pequenos e médios produtores independentes, que tem a planta como sua principal fonte de renda (AGEFLOR, 2020).

A espécie também tem caráter conservacionista, pois pode ser cultivada para recuperar áreas degradadas. Segundo dados da Ageflor (Associação Gaúcha de Empresas Florestais), em 2019 o Rio Grande do Sul foi responsável por 100% do volume de taninos exportados pelo Brasil (AGEFLOR, 2020).

A produção de *biochar* utilizando acácia negra como precursor é pouco explorada na literatura. Ainda, a produção de adsorventes é restrita a utilização da casca exaurida dessa planta após a extração dos taninos. Essa biomassa exaurida é aplicada na remoção de corantes (SILVA et al., 2018), pesticidas (MATOS et al., 2017) e fenol (LÜTKE et al., 2019). Apesar dos nossos melhores esforços não foram encontrados, até o momento, estudos utilizando serragem de acácia negra na produção de adsorventes e/ou adsorventes magnéticos.

3.7 Estudo de adsorção

As isotermas e a cinética de adsorção fornecem informações sobre o mecanismo e a dinâmica do processo de adsorção (BERGMANN; MACHADO, 2015).

3.7.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de adsorvato que foi removida pelo adsorvente (q_e) e a concentração de adsorvato remanescente na solução (C_e) após o equilíbrio ser atingido. O processo é avaliado em temperatura constante. Os parâmetros dos modelos de equilíbrio fornecem informações sobre as propriedades de superfície, mecanismos de adsorção e interações adsorvente – adsorvato (BERGMANN; MACHADO, 2015).

Diversos modelos empíricos são utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção de um adsorvato em um determinado adsorvente (BERGMANN; MACHADO, 2015). Dentre eles destacam-se as isotermas de Langmuir, Freundlich e Liu. Tais modelos foram escolhidos por serem os mais relatados na literatura e possuírem ajustes adequados ao tipo de estudo (sistema adsorvato – adsorvente) proposto nessa pesquisa.

Modelo de isoterma de Langmuir

O modelo de isotermas de Langmuir (LANGMUIR, 1918). descreve a formação de uma monocamada na superfície do adsorvente, admitindo que:

- I - As moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios de localização definida;
- II - Cada sítio absorve somente uma molécula;
- III - Todos os sítios são energeticamente equivalentes; e
- IV - Não há interação entre moléculas adsorvidas.

A expressão matemática que descreve o modelo é apresentada na equação 1.

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde, q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato em solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}), K_L é a constante de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}), e Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}).

Modelo de isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich foi uma das primeiras equações empíricas utilizadas para descrever dados de equilíbrio e características da adsorção de sistemas heterogêneos. O modelo de isotermas de Freundlich assume que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta infinitamente com a concentração do adsorvato (FREUNDLICH, 1906), ou seja, ela não descreve o comportamento de saturação de um adsorvente (TRAN et al., 2017). Matematicamente, o modelo é descrito pela equação 2.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde, q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato em solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}), K_F é a constante de Freundlich [$\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$], n_F é o expoente de Freundlich (adimensional).

É empregado para descrever sistemas heterogêneas e assume que a adsorção é multicamadas (RATHI; KUMAR, 2021).

Modelo de isoterma de Liu

O modelo proposto por Liu é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Porém, são descartados os conceitos de monocamadas do modelo de Langmuir e de adsorção infinita do modelo de Freundlich (LIU et al., 2003). O modelo de Liu assume que os sítios ativos do adsorvente não podem ter a mesma energia. Assim, a adsorção pode ocorrer em sítios ativos preferências. E, em algum momento haverá saturação desses sítios. O modelo é descrito pela equação 3.

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot (K_g \cdot C_e)^{n_L}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{n_L}} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde, q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato em solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}), K_g é a constante de Liu (L mg^{-1}), n_L é o expoente adimensional da equação de Liu.

3.8.2 Cinética de adsorção

A cinética do processo de adsorção fornece informações sobre a taxa de adsorção do soluto, determinando o tempo necessário para a realização do processo. A velocidade com que o processo progride caracteriza o comportamento cinético de um sistema. Esse dado é fundamental para definir o mecanismo de adsorção, tendo em vista que fatores como temperatura, concentração, pH, concentração inicial de adsorvato e tamanho das partículas do adsorvente influenciam diretamente o comportamento cinético de um sistema (HO; MCKAY, 1999). Muitos modelos foram desenvolvidos para se encontrar as constantes intrínsecas de adsorção. Os resultados deste trabalho serão comparados com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem Fracionária de Avrami

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem (PPO) foi descrito por Lagergren (1989), para descrever a adsorção de adsorvatos em fase aquosa. No entanto, a forma mais utilizada desta equação foi proposta por Ho e McKay (1999), sendo descrita pela equação 4.

$$\frac{dq}{dt} = k_f (q_e - q_t) \quad (\text{Eq. 4})$$

onde, k_f é a constante da taxa de pseudo- primeira ordem (min^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida em qualquer tempo t (mg g^{-1}) e t é o tempo de contato (min) entre adsorvente e adsorvato. A integração nas condições de contorno ($q_t = 0$ em $t = 0$; e $q_t = q_t$ em $t = t$); leva a equação 5.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_f \cdot t \quad (\text{Eq. 5})$$

Rearranjando para uma forma não linear, temos a equação 6.

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_f \cdot t)] \quad (\text{Eq. 6})$$

Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

A equação de pseudo-segunda ordem (PSO) descreve a capacidade de adsorção do adsorvente, onde essa capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos do adsorvente que foram ocupados (HO; MCKAY, 1999). Matematicamente o modelo é descrito pela equação 7.

$$\frac{dq}{dt} = k_s (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 7})$$

onde, k_s é a constante da taxa de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida em qualquer tempo t (mg g^{-1}). A integração nas condições de contorno ($t = 0$; $q_t = 0$ e $t = t$; $q_t = q_t$), leva a equação 8.

$$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \cdot t}{(1 + k_s \cdot q_e \cdot t)} \quad (\text{Eq. 8})$$

Então, a taxa inicial de adsorção pode ser obtida quando t se aproxima de zero, gerando a equação 9.

$$h_0 = k_s \cdot q_e^2 \quad (\text{Eq. 9})$$

onde, h_0 é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}).

Modelo de ordem Fracionária de Avrami

O modelo de ordem fracionária de Avrami (OFA), propõe a determinação de alguns parâmetros cinéticos, como possíveis alterações das taxas de adsorção em função da concentração inicial e do tempo de adsorção, bem como a determinação de ordens cinéticas fracionárias (LOPES et al., 2003). Seu modelo é matematicamente descrito pela equação 10.

$$\alpha = 1 - \exp[(-k_{AV} \cdot t)]^{n_{AV}} \quad (\text{Eq. 10})$$

onde, α é a fração de adsorção (q_t/q_e) no tempo t , k_{AV} é a constante cinética de Avrami (min^{-1}) e n_{AV} é a ordem fracionária de adsorção relacionada ao mecanismo. Substituindo o valor de α na equação (10), a equação de cinética de Avrami é mostrada na equação 11.

$$q_t = q_e \cdot \{1 - \exp[-(k_{AV} \cdot t)]^n\} \quad (\text{Eq. 11})$$

3.9 Estudo termodinâmico

O estudo dos parâmetros termodinâmicos no processo de adsorção ajuda a prever os mecanismos de adsorção, definindo por exemplo se os processos são químicos ou físicos. A aplicação das leis da termodinâmica permite o cálculo de tais parâmetros (TRAN et al., 2017).

A energia livre de Gibbs (ΔG° , J mol^{-1}), a variação da entalpia (ΔH° , J mol^{-1}) e a variação da entropia (ΔS° , J mol^{-1}) podem ser definidas pelas equações 12, 13 e 14 (MACHADO et al., 2012).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Eq.12})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) \quad (\text{Eq.13})$$

A combinação das equações 12 e 13 resulta na equação 14, a equação de Van't Hoff.

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{Eq.14})$$

onde, R é a constante universal dos gases ($8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura absoluta em Kelvin e K é a constante de equilíbrio proveniente da isoterma de adsorção (diferentes constantes de equilíbrio são obtidas a partir de diferentes modelos de isotermas).

A partir da definição dos parâmetros termodinâmicos pode-se definir se o processo é favorável ou não do ponto de vista termodinâmico, conhecer a espontaneidade do sistema e saber se a adsorção vai ocorrer com absorção ou liberação de energia (MACHADO et al., 2016).

Um valor de ΔH° positivo indica que o processo é endotérmico, ou seja, ocorre mediante absorção de energia. Quando ΔH° assume valores negativos o processo é exotérmico, ou seja, com liberação de energia (MACHADO et al., 2011). Os processos nos quais ΔH° resulta em valores inferiores a 20 kJ mol^{-1} caracterizam-se como processos de adsorção física, como as interações do tipo *van der Waals*. Quando ΔH° assume valores maiores, entre 80 e 450 kJ mol^{-1}

¹, são indicativos de adsorção química. Interações eletrostáticas são intermediárias e caracterizadas por assumirem valores de ΔH° na faixa de 20 até 80 kJ mol⁻¹ (MACHADO et al., 2011).

Os valores de ΔG° determinam se o processo é ou não espontâneo. Quando ΔG° é negativo o processo é espontâneo, indicando que o adsorvato tem alta afinidade com o adsorvente (MACHADO et al., 2015). Um valor positivo de ΔS° indica que há afinidade entre adsorvato e adsorvente, ele também sugere maior aleatoriedade na interface sólido/líquido com algumas mudanças estruturais no adsorvente e no adsorvato (EBELEGI; AYAWEI; WANKASI, 2020).

4. Materiais e métodos

4.1 Materiais

Diclofenaco de potássio e hemitartrato de metoprolol foram obtidos junto a farmácia Khautz (Pelotas – RS). Uma solução estoque de 500 mg L⁻¹ de DP foi preparada pela dissolução do fármaco em água destilada, para o metoprolol foi preparada uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹. A partir dessas soluções foram realizadas diluições para todos os experimentos. NaOH (Dinâmica) e HCl (dinâmica) foram utilizados para o preparo de soluções de concentração 0,1 M que posteriormente foram empregadas para ajuste de pH, para tanto foi utilizado um pHmetro Gehaka (PG – 2000). A solução de HCl também foi utilizada para lavagem ácida.

Os fármacos utilizados nos ensaios de efluentes foram obtidos junto a farmácia Khautz – Ureia (NH₂CONH₂, CAS: 57-13-6), ciprofloxacino (C₁₇H₁₈FN₃O₃, CAS: 85721-33-1), paracetamol (C₈H₉NO₂, CAS: 103-90-2), cafeína (C₈H₁₀N₄O₂, CAS: 58-08-2) e nicotinamida (C₆H₆N₂O, CAS: 98-92-0). O cloreto de sódio (NaCl, CAS: 7647-14-5) foi adquirido na Dinâmica.

A serragem de acácia negra usada como precursora para produção dos compósitos magnéticos foi obtida em uma madeireira local. Os sais empregados para ativação foram cloreto de zinco – ZnCl₂ (Dinâmica) e cloreto de níquel – NiCl₂ (Dinâmica).

Os nanotubos empregados nos ensaios de adsorção apresentados neste trabalho foram obtidos pela técnica de deposição química de vapor catalisado (DQVC) sendo adquiridos junto a NanoAmor (NanoAmor, 2022). Os NTCPM também foram obtidos pela técnica de DQVC e foram adquiridos na Bayer (Baytubes® C150P) (BIERDEL et al., 2007). Ambos foram utilizados sem purificação prévia.

4.2 Métodos

A Figura 4 mostra de forma simplificada o fluxograma das etapas que serão discutidas nessa seção.

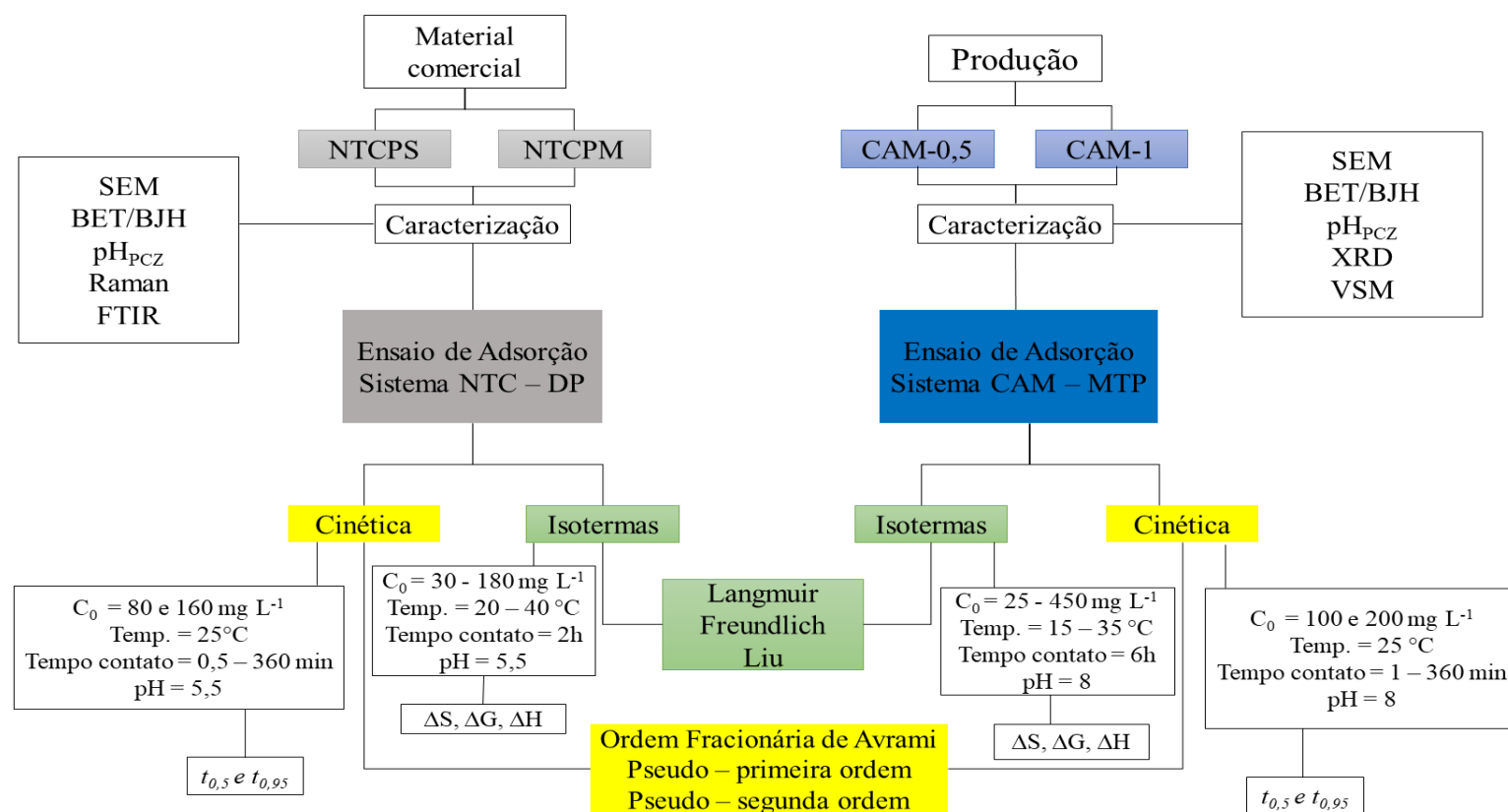


Figura 4: Fluxograma de etapas de ensaios realizados. Sistema 1: NTC e DP a esquerda e Sistema 2: CM e MTP a direita.

Observação: SEM: Microscopia eletrônica de varredura; BET: método multiponto BET – Brunauer, Emmett e Teller; BJH: método BJH – Barret, Joyner e Halenda; pH_{pzc} : pH no ponto de carga zero; XRD: Difração de raios X; VSM: Magnetômetro de amostra vibrante.

4.2.1 Preparação do compósito magnético

Os compósitos magnéticos foram produzidos, através de rota assistida por forno micro-ondas (RODRIGUES et al., 2020; THUE et al., 2016). Na primeira etapa do processo, a serragem de acácia negra, utilizada como biomassa precursora, foi lavada com água destilada e seca em estufa a 100°C por 24h. Posteriormente, foi moída em um moinho de facas, para a seguir passar pelo processo de ativação com ZnCl_2 (Dinâmica) e NiCl_2 (Dinâmica). O cloreto de zinco foi utilizado como agente de ativação porque sua aplicação leva a formação de materiais com distribuição de poros favoráveis aos processos de adsorção (THUE et al., 2022). Enquanto o cloreto de níquel foi empregado pela capacidade que o material apresenta em conferir propriedades magnéticas ao adsorvente.

Foram utilizadas duas proporções de sais e biomassa, as pastas foram homogeneizadas com água destilada e aquecidas a 80°C por 30 min, sendo secas em estufa após esse estágio. No primeiro caso, 50g de biomassa foram misturadas com 25 g de ZnCl_2 e 25g de NiCl_2 , formando um adsorvente de proporções (1: 0,5: 0,5), aqui chamado CM-0,5. No segundo caso, foram utilizadas proporções iguais de biomassa e sais (1:1:1), resultando na formação do adsorvente CM-1. A pirólise, etapa onde ocorre a formação de anéis aromáticos condensados, foi realizada em um forno de micro-ondas usando um reator de quartzo, as pastas secas foram submetidas a radiação a uma potência de 1400 W por 5 minutos. O argônio foi usado como atmosfera para ambos os materiais.

Após a pirólise, os compósitos foram lavados com HCl 0,1M a 80°C durante 1h e depois com H_2O destilada até a neutralização. Em seguida, eles foram secos em estufa e peneirados em uma peneira de malha #140, para posterior aplicação. Um esquema da rota de produção é mostrado na Figura 5.

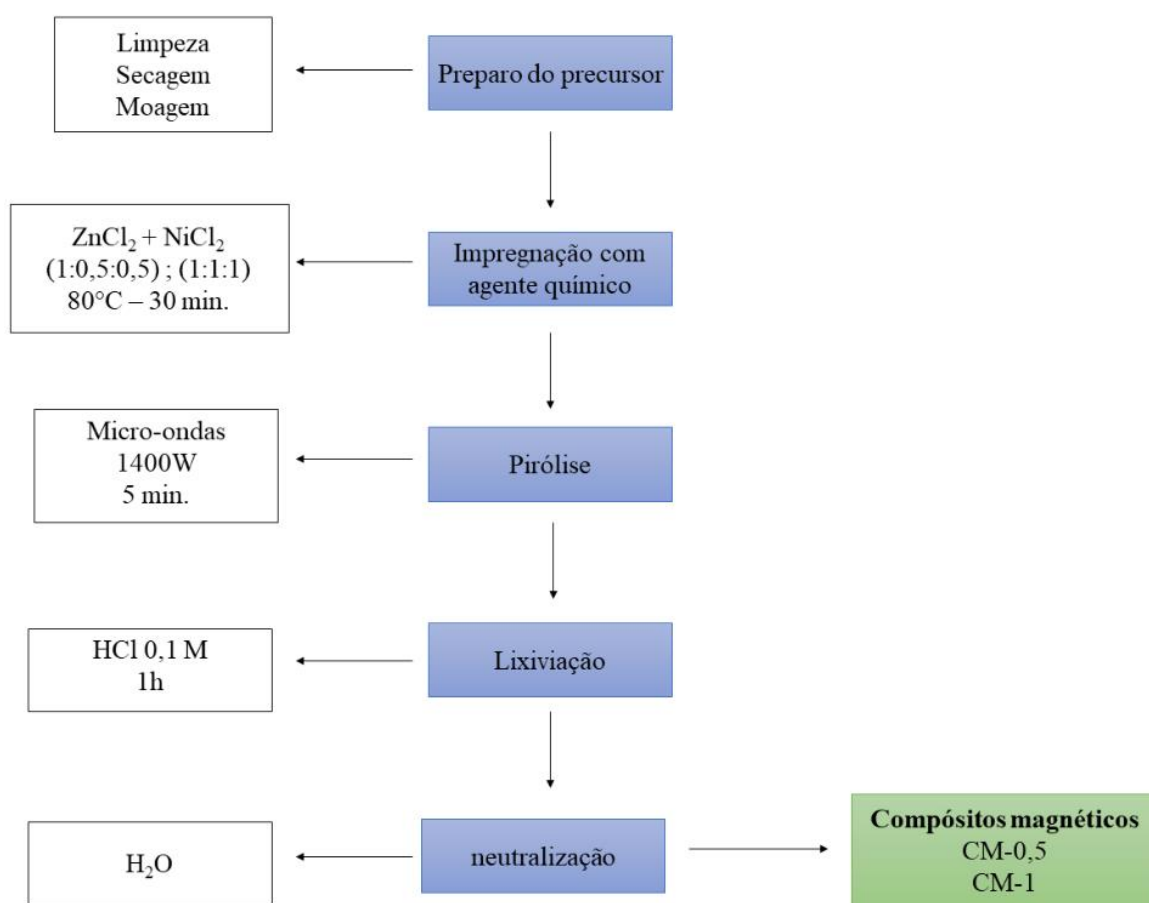


Figura 5: Etapas de produção dos CM.

4.3 Caracterização dos adsorventes

A análise morfológica dos adsorventes foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (do inglês – *scanning electron microscope* – SEM) em um microscópio JEOL JSM – 6610LV. Foram aplicadas tensões de 20 kV e magnificações entre 30.000 e 45.000 para caracterização dos NTC e para os CM os parâmetros foram de 15 kV e magnificação de 2.500 x a 5.000 x. As análises morfológicas foram realizadas utilizando um detector de elétrons secundários (do inglês – *secondary electrons* – SE). O detector de elétrons retroespalhados (do inglês *backscattering electrons*- BE) foi utilizado para identificar as áreas de concentração das partículas de níquel presentes nos compósitos. A técnica de espectroscopia por energia dispersiva (do inglês *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* – EDS) foi aplicada para verificar a composição química elementar na superfície dos adsorventes.

A área superficial, o volume total de poros, e a distribuição de tamanho de poros para os NTC foi determinada utilizando um analisador volumétrico Quantachrome (NOVA 2200e

model). Os parâmetros de textura dos CM foram determinados em um analisador volumétrico – Micromeritics (Gemini VII 2390^a) para ambos os adsorventes foi empregado o modelo de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K. A área superficial específica foi calculada usando o método multiponto BET (Brunauer, Emmett e Teller) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), e o diâmetro dos poros foi quantificado pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

Os NTCPS e NTCPM foram caracterizados por espectroscopia Raman. Foi utilizado um espectrofotômetro Renishaw inVia, foi aplicada uma linha *laser* com comprimento de onda de 785 nm. Foram obtidos espectros com resolução de 1cm^{-1} com varredura de 100 a 3000 cm^{-1} . Com o intuito de avaliar mudanças estruturais nos nanoadsorventes após a adsorção, bem como elucidar os processos de interação adsorvato – adsorvente, espectros foram obtidos antes e depois do processo de adsorção (ou seja, nanotubos carregados com diclofenaco NTC+DP). Com o mesmo objetivo, esses sistemas também foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy* – FTIR) antes e depois do processo de adsorção (NTC+DP) utilizando um espectrofotômetro Shimadzu IRSpirit, no intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} .

Para determinar o pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos adsorventes, 20 mL de uma solução de NaCl $0,050\text{ mol L}^{-1}$ com pH inicial (pH_i) previamente ajustado na faixa de 2 – 10 (esse ajuste de pH é feito mediante a adição de HCl ou NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$) foram acondicionados em tubos *Falcon*. Após, em cada tubo (com pH diferente) foram adicionados 50 mg de adsorvente. Esse sistema foi agitado a 150 rpm durante 24h, na temperatura de 25°C em mesa agitadora *shaker* (NT-715). Ao fim deste tempo, as soluções foram centrifugadas e o valor de pH final (pH_f) das soluções foi quantificado (CARVALHO et al., 2019). O valor de pH_{PCZ} é o ponto em que a curva de ΔpH ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) em função do pH_i intercepta a linha do zero (CARVALHO et al., 2019; TRAN et al., 2017).

A estrutura dos compósitos magnéticos foi analisada usando difração de raios X (do inglês *X-ray powder diffraction* – XRD) em um difratômetro X Phillips, Modelo MDP (equipado com ânodo de Cu), operando a 40 kV e 40 Ma. As medidas foram realizadas na faixa de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ e tempo de varredura de 1 s. Além disso, o tamanho médio de domínios cristalinos (D) das partículas de níquel de ambas as amostras de CM foi calculado usando a equação de *Scherrer* (equação 15) (THUE et al., 2020; WAMBA et al., 2019).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 15})$$

onde, D é o diâmetro médio das partículas; λ é o comprimento de onda da radiação incidente; β é a largura na meia altura do pico de maior intensidade e θ é o ângulo obtido do valor 2θ correspondente (THUE et al., 2020; WAMBA et al., 2019).

Os adsorventes magnéticos tiveram suas propriedades magnéticas quantificadas em um magnetômetro de amostra vibrante (do inglês *Vibrating Sample Magnetometer* – VSM) modelo EZ9 da MicroSense. Com campo magnético variando de -20kOe a +20kOe (CAZETTA et al., 2016; THUE et al., 2020).

4.4 Estudos de adsorção em batelada

Para os estudos de adsorção, 20 mg de adsorventes (NTC ou CM) foram acondicionadas em tubos tipo *Falcon* (50 mL) contendo 20 mL de solução de fármaco “ou DP ou MTP” com concentração adequadas.

Nas próximas subseções serão discutidos de forma detalhada os estudos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos.

4.4.1 Estudo cinético de adsorção

Para os experimentos cinéticos de adsorção de DP em NTC foram avaliadas as concentrações de 80 e 160 mg L⁻¹ em pH 5,5. E, para o estudo de adsorção de MTP em CM foram utilizadas soluções de 100 e 200 mg L⁻¹ em pH 8. Os tubos foram agitados em incubadora *shaker* (NT-715), em temperaturas de 25 °C com agitação recíprocante de 150 rpm, no intervalo de tempo de 0,5 a 360 minutos. Os frascos foram protegidos da claridade para evitar a fotodegradação dos fármacos.

Posteriormente, foram recolhidas alíquotas de 1 mL após cada intervalo de tempo. Os NTCPS foram filtrados em membranas de acetato de celulose com porosidade de 0,2 µm, e os NTCPM em membrana com porosidade de 0,45 µm. Os CM foram separados com auxílio de um ímã e as partículas não magnéticas foram filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 µm.

A concentração final dos fármacos em solução foi determinada utilizando um espectrofotômetro BEL (modelo UV-M51). Para o DP foi utilizado o comprimento de onda de 276 nm, já para o MTP a absorvância foi quantificada em 221 nm. A quantidade e o percentual de fármaco removidas do meio aquoso foram obtidos aplicando as equações 16 e 17:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} v \quad (\text{Eq. 16})$$

$$\% \text{ remoção} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 17})$$

onde, q_e (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvido; C_0 (mg L^{-1}) e C_f (mg L^{-1}) são respectivamente a concentração inicial e a concentração final do adsorvato; m (g) é a massa de adsorvente utilizado e V (L) é o volume da solução de adsorvato

Os ajustes não-lineares de dados experimentais no estudo cinético foram realizados para os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e ordem fracionária de Avrami (OFA).

4.4.2 Isotermas de adsorção

As isotermas que descrevem o equilíbrio da adsorção de DP em NTC foram quantificadas para concentrações na faixa de 30 – 180 mg L^{-1} , nas temperaturas de 20, 25, 30, 35 e 40 °C, em pH 5,5 e tempo de contato de 120 minutos. No caso das isotermas de equilíbrio para a adsorção de MTP em CM a faixa de concentração considerada ficou no intervalo de 25 – 450 mg L^{-1} , as temperaturas estudadas foram de 15, 20, 25, 30 e 35 °C, os experimentos foram realizados em pH 8, com tempo de contato de 360 minutos. Após cada experimento foram recolhidas alíquotas e quantificada a concentração remanescente de fármaco conforme descrição prévia.

Os ajustes não-lineares de dados experimentais no estudos de equilíbrio foram realizados aos modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Liu (LIU et al., 2003), as equações 1 – 3 descrevem a forma matemática desses modelos.

4.4.3 Influência do pH da solução

Para otimizar os resultados, foi feito um estudo para definir o pH ideal para realização dos experimentos. Para tanto, foram preparadas soluções de fármaco (na concentração de 100 mg L^{-1} para o estudo com DP e 200 mg L^{-1} no estudo com MTP) com pH variando de 2 até 10. As soluções foram agitadas a 150 rpm em um *shaker* durante 6h para ambos os estudos, na temperatura de 25°C. Ao final do processo, alíquotas foram recolhidas e o percentual de remoção de cada fármaco definido a partir da aplicação da equação 16.

4.4.3 Avaliação estatística dos parâmetros cinéticos e isotérmicos

Os modelos cinéticos e isotérmicos foram ajustados a partir do emprego de métodos não-lineares, com interações sucessivas. Para tanto, foi utilizado o software Microcal Origin 2016. As interações não-lineares foram obtidas pelo método *Simplex*. Além disso, foram definidos os valores de coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}), mostrado na equação 17 e desvio padrão (SD), apresentado na equação 19 (CARVALHO et al., 2019).

Para determinação da função R^2_{adj} (equação 18) necessita-se conhecer o valor de R^2 (equação 19).

$$R^2_{adj} = \left[1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \right] \quad (\text{Eq. 18})$$

$$R^2 = \left[\frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,modelo})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2} \right] \quad (\text{Eq. 19})$$

onde, $q_{i,exp}$ é a capacidade de adsorção experimental, $\bar{q}_{exp}$ é a média de todos os valores de $q_{i,exp}$, $q_{i,modelo}$ representa a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente fornecida pelo modelo pré-definido e ajustado e p é o número de pontos experimentais.

O desvio padrão, apresentado na equação 20, determina a diferenças entre a quantidade de adsorvato adsorvida, prevista no modelo teórico e a quantidade medida experimentalmente (MACHADO et al., 2011).

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p} \right) \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,modelo})^2} \quad (\text{Eq.20})$$

onde, $q_{i,exp}$ é a capacidade de adsorção experimental, $q_{i,modelo}$ é a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente fornecida pelo modelo pré-definido e ajustado e p é o número de pontos experimentais.

Os modelos que apresentaram menores valores de SD e valores de R^2 e R^2_{adj} mais próximos de 1 (um) foram os mais adequados para descrever o comportamento experimental (MACHADO et al., 2012).

4.4.4 Determinação dos parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos, ou seja, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG° , J mol⁻¹), variação de entropia (ΔS° , J mol⁻¹ K⁻¹), e entalpia (ΔH° , J mol⁻¹), que descrevem a adsorção de DP em NTC, bem como a adsorção de MTP em CM, foram quantificadas através das equações 12, 13 e 14 (CARVALHO et al., 2019).

A conversão dos valores de constantes de equilíbrio, obtidas a partir do modelo que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, foi realizada conforme a metodologia descrita por Lima e colaboradores (LIMA et al., 2021c). Ainda, os valores de ΔH° e ΔS° podem ser obtidos a partir da inclinação e interceptação da reta resultante do gráfico de relação de $\ln(K)$ versus $1/T$ (MACHADO et al., 2011).

4.4.5 Teste em efluente sintético

Efluentes simulados contendo fármacos e substâncias orgânicas e inorgânicas frequentemente detectadas em águas residuais foram preparados. Cada adsorvente foi testado em um efluente diferente no qual a composição majoritária foi definida pelo fármaco que foi objeto de estudo.

Na Tabela 3, é apresentada a composição do efluente utilizado para os NTC, esse efluente teve seu pH ajustado a 5,5. Na Tabela 4 é apresentada a composição do efluente utilizado no estudo com os compósitos magnéticos, neste caso o pH foi ajustado para 8. Para os NTC o tempo de contato foi de 2h e para os CM de 6h. Após os testes foram recolhidas amostras, conforme descrição prévia e o percentual de remoção foi determinado.

Tabela 3: Composição química do efluente simulado no tratamento com NTCPS e NTCPM.

Compostos	Concentração (mg L ⁻¹)
Diclofenaco de potássio	80
Ciprofloxacino	20
Paracetamol	20
Metoprolol	20
Ureia	20
Cafeína	20
Cloreto de sódio	20

Tabela 4: Composição química do efluente simulado no tratamento com CM-0,5 e CM-1.

Compostos	Concentração (mg L⁻¹)
Hemitartarato de metoprolol	100
Ureia	50
Cloreto de sódio	50
Cafeína	50
Paracetamol	20
Diclofenaco de potássio	20
Ciprofloxacino	20
Nicotinamida	20

5. Resultados e discussão

5.1 Caracterização dos adsorventes

5.1.1 Propriedades de textura

A definição das propriedades da textura a partir da quantificação da área superficial e do volume dos poros nos trazem informações relevantes para entender o processo de adsorção de contaminantes de preocupação emergentes em diferentes adsorventes (CARVALHO et al., 2019). Essas propriedades são apresentadas na Tabela 5. A área superficial específica determinada pelo método BET para NTCPM e NTCPS foi de 180 e 415 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. O diâmetro médio de poros de NTCPM e NTCPS foi de 7,62 e 3,06 nm com um volume total de poros de 0,345 e 0,786 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectivamente. Embora o NTCPM tenha o diâmetro médio dos poros 149,02 % maior que o NTCPS, este último apresenta S_{BET} e o volume total de poros 129,57 % e 127,82 % mais altos que os nanotubos de carbono com paredes múltiplas. O maior diâmetro médio de poros de NTCPM é atribuído à sua disposição na forma de agregado de poros (DE AZEVEDO et al., 2023).

Para os compósitos magnéticos CM-0,5 e CM-1 a área superficial foi de 764 e 664 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. A maior área de superfície do CM-0,5 reflete em maior volume (0,4651 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) e diâmetro dos poros (4,625 nm). Para CM-1, os valores correspondentes dessas propriedades foram de 0,4277 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ e 4,082 nm. O aumento da quantidade de sais durante o processo de ativação levou a diminuição da área superficial e do volume total de poros, o que pode ser atribuído à maior dispersão da massa de sal nas amostras (THUE et al., 2020).

A área superficial dos CM aqui apresentados, é superior à dos adsorventes magnéticos produzidos a partir de serragem de Sapelli, utilizando NiCl_2 e rota assistida por micro-ondas apresentados por Thue e colaboradores (THUE et al., 2017), que apresentaram área superficial na faixa de 260 – 381 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, variando de acordo com a proporção de NiCl_2 empregada.

Tabela 5: Propriedades de textura dos adsorventes.

Adsorvente	Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (nm)
NTCPS	415	0,786	3,06
NTCPM	180	0,345	7,62
CM-0,5	764	0,4652	4,625
CM-1	664	0,4277	4,082

5.1.2 Análise morfológica

As micrografias dos adsorventes utilizados neste trabalho são apresentadas na Figura 6. Na Figura 6A é possível observar os feixes de NTCPS por outro lado, na Figura 6B, são observados emaranhados aleatoriamente dispersos formados pelos NTCPM (de AZEVEDO et al., 2023).

A morfologia do compósito magnético CM-0,5 é apresentada na Figura 6C, E, G, I e do CM-1 nas Figuras 6D, F, H, J. Ambos os adsorventes apresentam superfície heterogênea e irregular, com a formação de um vasto número de canais e cavidades. Essa morfologia irregular é resultado do processo de ativação (CARVALHO et al., 2019). E, a formação de canais e cavidades é atribuída à remoção das partículas de sais durante a etapa de lavagem com HCl (THUE et al., 2020). Além disso, é possível observar que em CM-0,5 (Figura 6C, E) as cavidades formadas são um pouco maiores quando comparadas ao CM-1 (Figura 6D, F), o que resulta em uma área superficial maior, conforme observado na Tabela 5.

A partir da aplicação da técnica de difração de elétrons retroespalhados observa-se que CM-0,5 (Figura 6G, I) apresenta pequenas partículas de níquel distribuídas uniformemente em sua superfície, enquanto em CM-1 (Figura 6H, J) as partículas de níquel aparecem na forma de pequenos aglomerados, a distribuição das partículas de níquel foi obtida a partir da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Esses aglomerados inibem o desenvolvimento de cavidades resultando em menor número de sítios ativos para possibilitar a ocorrência de fenômenos de superfície.

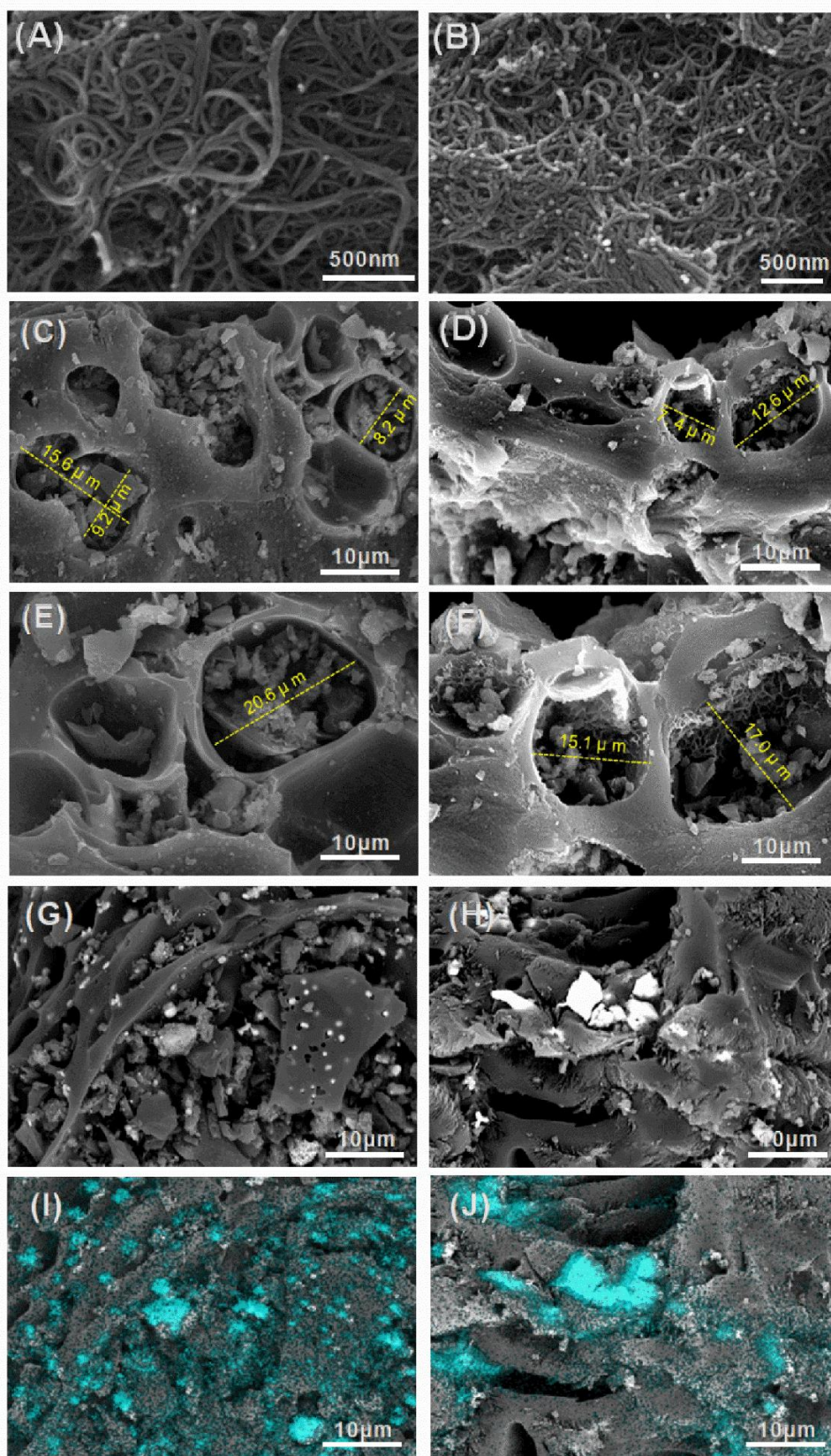


Figura 6: Micrografias dos adsorventes (A) NTCPS; (B) NTCPM; (C), (E) CM-0,5; (D), (F) CM-1; obtidas utilizando detector de SE. Micrografias do (G) CM-0,5; e (H) CM-1 utilizando detector de BE. Mapeamento por EDS do (I) CM-0,5; e (J) CM-1.

5.1.3 pH no ponto de carga zero

A variação do pH resulta na modificação da superfície dos adsorventes e afeta a adsorção de fármacos (EL-SHEIKH; QAWARIQ; ABDELGHANI, 2019; GIL; SANTAMARÍA; KORILI, 2018). É possível saber se a superfície de um adsorvente é negativa ou positivamente carregada em um pH determinado com base no pH_{PCZ} . Esse ponto descreve o valor de pH no qual a carga superficial está em equilíbrio (EL-SHEIKH; QAWARIQ; ABDELGHANI, 2019; RIGUETO et al., 2021).

Na Figura 7A é possível ver que NTCPS e NTCPM apresentam, respectivamente pH_{PCZ} de 5,96 e 9,36. A análise da Figura 7B mostra que para CM-0,5 o valor de pH_{PCZ} encontrado foi de 7,24 e para CM-1 foi de 7,54.

Portanto, quando $pH < pH_{PCZ}$, os adsorventes apresentam carga superficial positiva. Em contraste, quando o pH da solução é maior que o pH_{PCZ} a superfície dos adsorventes apresenta carga superficial negativa (ALESSANDRETTI et al., 2021; DÍAZ-FLORES et al., 2017; HIEW et al., 2019a).

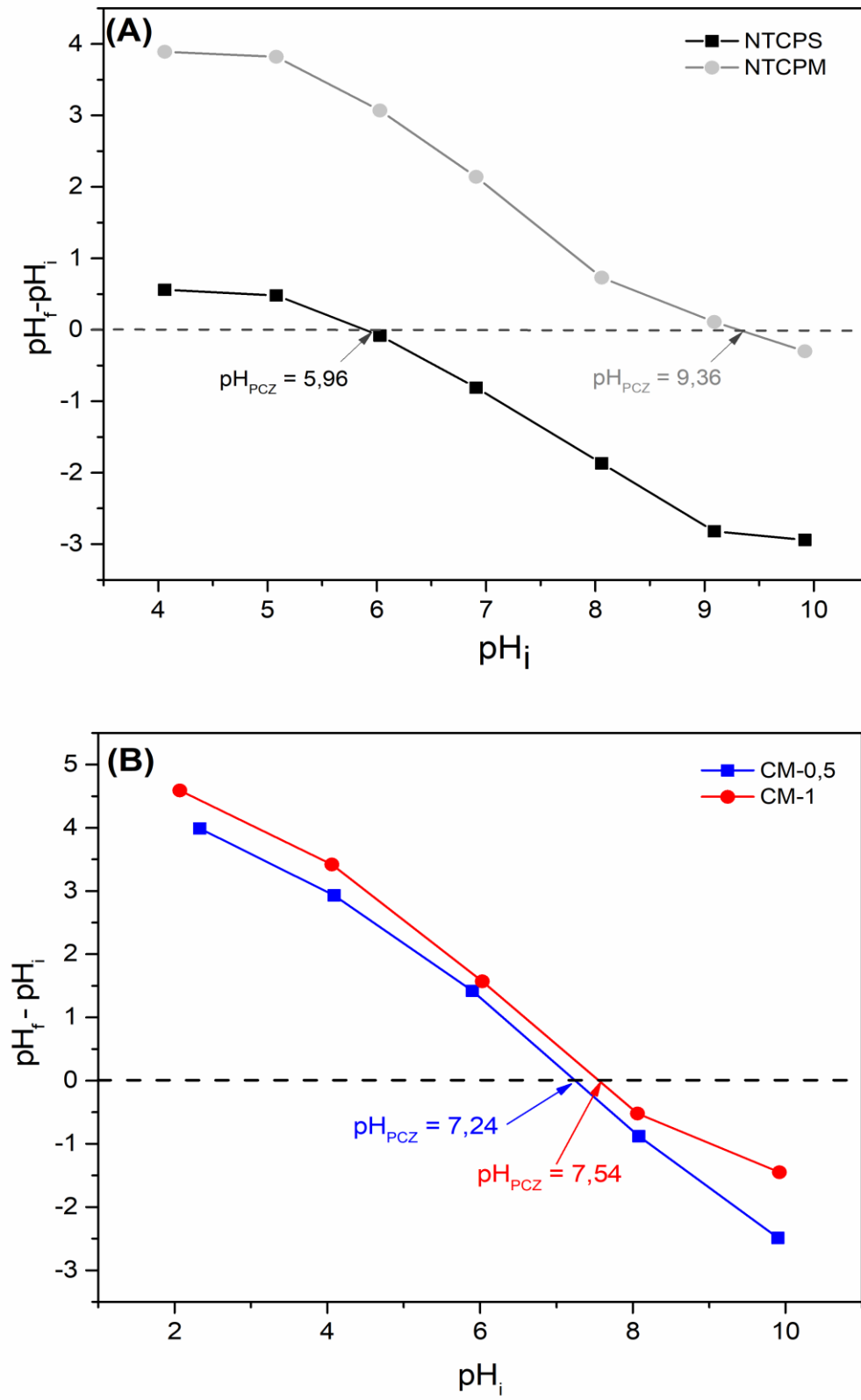


Figura 7: pH no ponto de carga zero para (A) NTCPS e NTCPM e (B) CM-0,5 e CM-1.

5.1.4 Estudos espectroscópicos da interação entre DP e NTC

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar as estruturas dos NTC e estudar as interações entre esses nanoadsorventes e o anti-inflamatório DP. A Figura 8 mostra os espectros Raman de NTCPS e NTCPM antes e depois da adsorção de DP (NTC+DP). Em todos os espectros, são observadas bandas características de materiais carbonáceos: banda D (banda associada a desordem no material $\sim 1305 \text{ cm}^{-1}$), banda G (banda de grafite, associada às vibrações tangenciais de carbonos sp^2 , a $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) e a banda 2D (processos de segunda ordem ou sobretom da banda D $\sim 2640 \text{ cm}^{-1}$) (FANG et al., 2022; LEHMAN et al., 2011). Além disso, para o NTCPS, é possível observar a banda RBM (*radial breathing mode*) entre $100 - 300 \text{ cm}^{-1}$ característico desse tipo de NTC.:

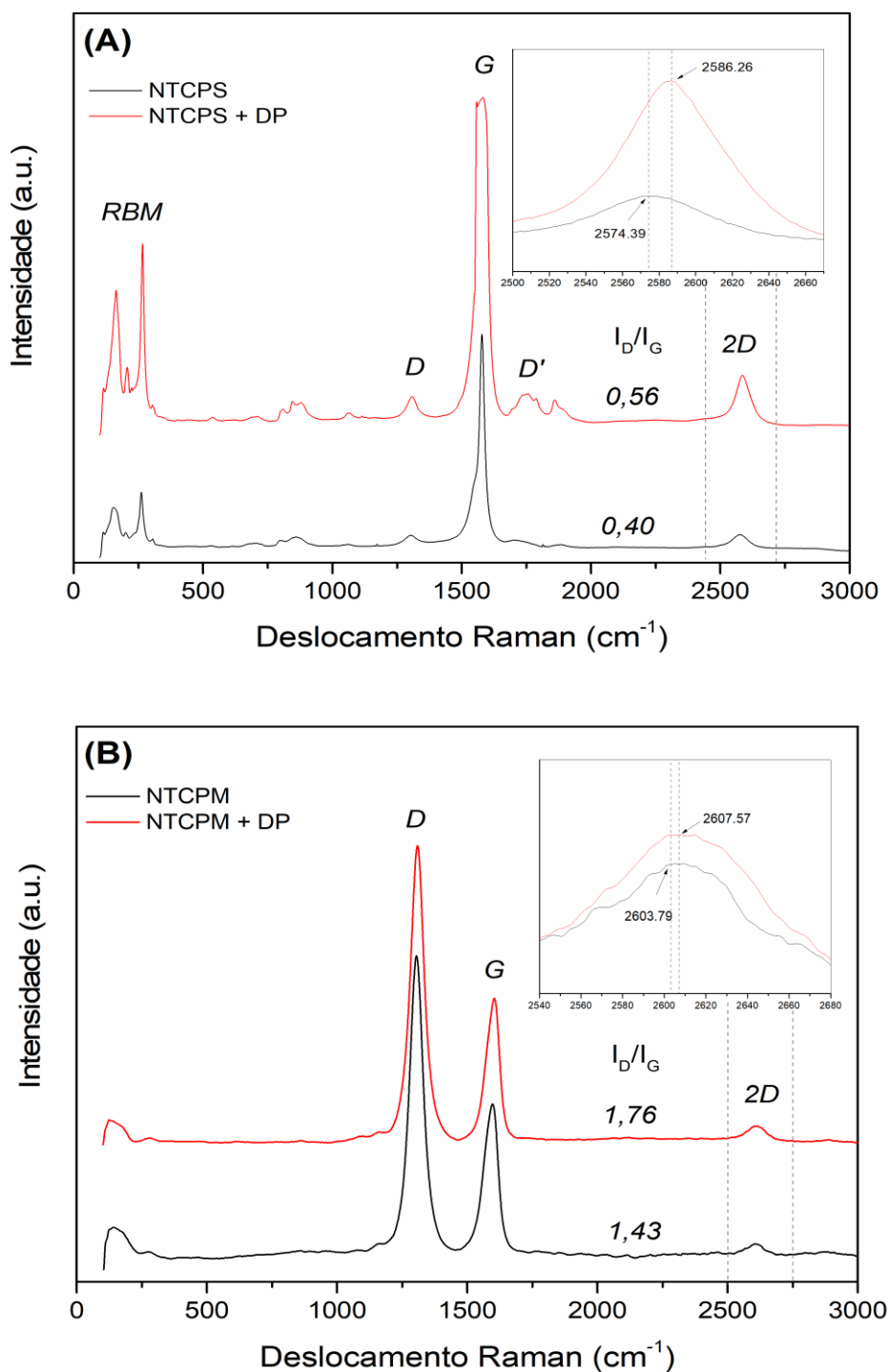


Figura 8: Espectros Raman para (A) NTCPS puro (linha preta) e após a adsorção de DP (linha vermelha); (B) NTCPM antes (linha preta) e depois da adsorção de DP (linha vermelha).

Os espectros das amostras carregadas com DP mostram modificações importantes, como a razão do índice I_D/I_G e o número de onda das bandas características de materiais à base de carbono (Figura 8, linhas vermelhas). A presença de DP junto as nanoestruturas faz a relação I_D/I_G aumentar de 0,4 no NTCPS puro para 0,56 na forma NTCPS+DP (Figura 8A). Da mesma forma, o índice I_D/I_G de NTCPM puro aumenta de 1,46 para 1,76 após a adsorção de DP (NTCPM+DP) (Figura 8B). Esse aumento no índice I_D/I_G foi associado a presença de DP nos NTC (DÍAZ-FLORES et al., 2017; NGUYEN et al., 2020).

Um *upshift* (deslocamento para maiores números de onda) foi observado em todas as bandas características do material carbonáceo (incluindo o modo RBM para NTCPS) quando esses estavam carregados com DP, o que evidência a presença de moléculas do fármaco na superfície dos nanoadsorventes (CUNHA et al., 2018). Além disso, o *upshift* está diretamente relacionado à transferência de carga entre o sistema formado por estruturas de carbono e moléculas de adsorvato (BARROS et al., 2005). Particularmente, o deslocamento observado na banda 2D para ambos os adsorventes carregados com DP (de 2574,39 à 2586,26 cm^{-1} para NTCPS e de 2603,79 à 2607,57 cm^{-1} para NTCPM) indica uma interação consistente entre adsorvente – adsorvato, e o caráter predominante doador de elétrons dos NTC (DAS et al., 2011).

O papel dos grupos funcionais da superfície dos nanoadsorventes e as características estruturais do DP no processo de adsorção foram esclarecidos através da análise por FTIR. Conforme descrito anteriormente, após o processo de adsorção, o pico/banda (atribuído a algum grupo funcional ou ligação química do adsorvente) envolvida no processo de adsorção apresenta um *shift* (deslocamento do número de onda) (MACHADO et al., 2011). A posição de pico/banda dos grupos funcionais que interagem com o adsorvato apresenta um *redshift* (deslocamento para menor número de onda) quando os NTC doam elétrons para o adsorvato. Em contraste, quando o adsorvato doa elétrons para os NTC, a localização das bandas de vibração apresenta um *blueshift* (deslocamento para maiores números de onda). Além disso quanto mais forte o caráter doador ou retirador de elétrons da molécula, mais intenso o *shift* (CHOI et al., 2021).

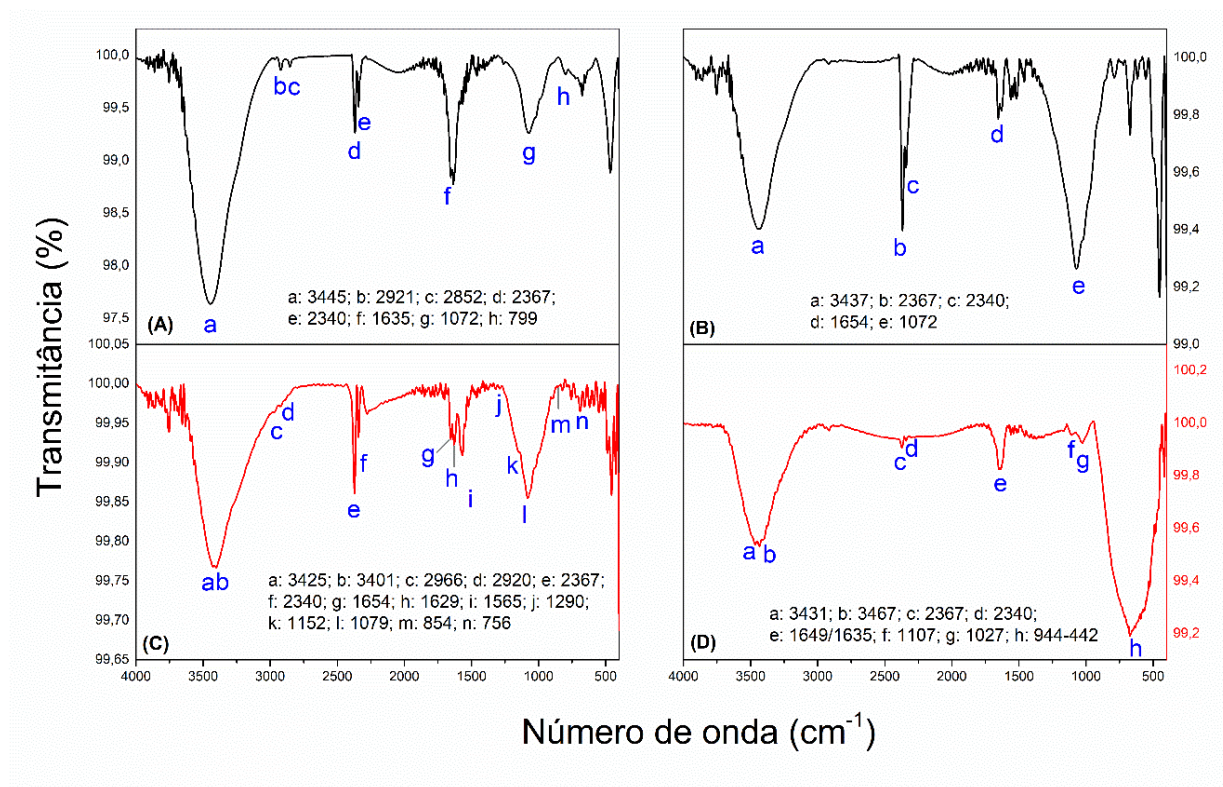


Figura 9: Espectro FTIR (A) NTCPS puro, (B) NTCPM puro, (C) NTCPS carregado com DP, e (D) NTCPM carregado com DP.

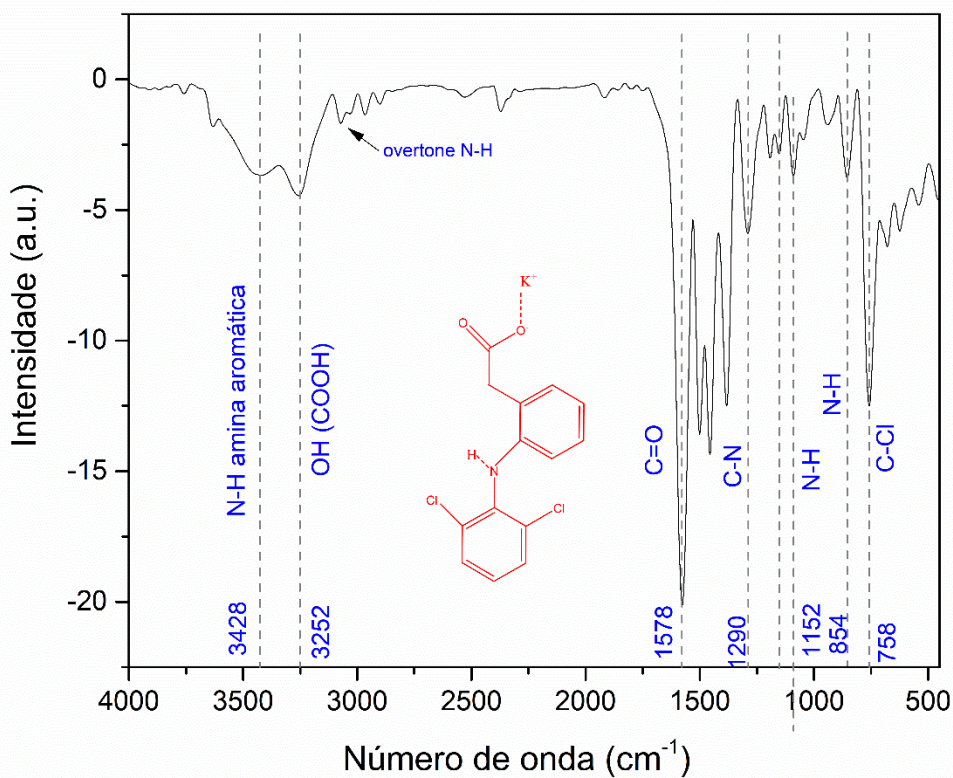


Figura 10: Espectro de FTIR para o diclofenaco de potássio.

As Figuras 9A e 9C exibem o espectro FTIR para NTCPS antes e depois da adsorção do DP, respectivamente. Bandas intensas em 3445 cm^{-1} e 3425 cm^{-1} (*redshift* de 20 cm^{-1}) atribuídas a ligações O–H foram observadas antes e depois da interação de DP com os NTC (EL-SHEIKH; QAWARIQ; ABDELGHANI, 2019; MACHADO et al., 2011; SHAMSUDIN et al., 2022), indicando que este grupo tem um papel importante na adsorção do anti-inflamatório. Após a interação com o DP, a banda apresentou uma intensidade reduzida e aumento da largura em comparação com a banda do NTC puro. Além disso, foi observado um pico secundário em 3401 cm^{-1} . Esses fenômenos podem ser atribuídos à presença do grupo N–H de aminas aromáticas da molécula de DP (na região de $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ estiramentos de amina secundária são observados) (SMITH, 1999). Picos em 2921 cm^{-1} (estiramento C–H assimétrico) e 2852 cm^{-1} (estiramentos C–H simétrico) antes da adsorção e picos em 2966 e 2920 cm^{-1} (estiramento assimétrico de C–H) após a adsorção de medicamentos também são observados (MACHADO et al., 2011). Bandas intensas em 2367 e 2340 cm^{-1} indicam a presença de ligações C–H (hibridização sp^2 e sp^3) (HIEW et al., 2019b). Esses grupos não exibem uma mudança no comprimento de onda, isto é, eles não participam do processo de adsorção (MACHADO et al., 2011).

Picos fortes e intensos em 1635 e 1654 cm^{-1} antes e após a adsorção são atribuídos a interações C=O (EL-SHEIKH; QAWARIQ; ABDELGHANI, 2019; HIEW et al., 2019a; MACHADO et al., 2011). Após a adsorção (Figura 9C), picos característicos da molécula DP são observados em 1629 e 1565 cm^{-1} , eles são atribuídos a ligações C=O e C=C, respectivamente, presentes na molécula DP (HIEW et al., 2019a). Em 1072 e 1079 cm^{-1} (*blueshift* de 7 cm^{-1}), um pico forte no espectro indica a presença de ligações C–O antes e depois do NTCPS estar carregado com a molécula de DP (EL-SHEIKH; QAWARIQ; ABDELGHANI, 2019; FANG et al., 2022; HIEW et al., 2019a), após a adsorção, é observada uma amplificação nesse pico; isso porque os estiramentos característicos dos grupos C–N em 1290 cm^{-1} e N–H em 1152 e 854 cm^{-1} são visualizados (SMITH, 1999). Esses picos são identificados no espectro DP na Figura 10. Finalmente, um pico em 756 cm^{-1} indica a presença da ligação C–Cl característica da molécula DP (FENG et al., 2018; HIGGINS; SIDDIQUI; KUMAR, 2022).

A Figura 9B mostram os espectros FTIR para NTCPM puro e a Figura 9D o espectro de NTCPM carregados com moléculas DP. Em 3437 e 3431 cm^{-1} (*redshift* de 6 cm^{-1}), bandas características de ligações de O–H são observadas antes e depois da adsorção (MACHADO et al., 2011; SHAMSUDIN et al., 2022). Além disso, após a adsorção, observa-se que nessa região a banda N–H do DP se sobrepõe à do OH (3467 cm^{-1}) (SMITH, 1999). Picos em 2367 e 2340 cm^{-1} , são atribuídos a estiramentos de ligações C–H com hibridização sp^2 e sp^3 respectivamente,

e são observadas antes e depois da adsorção de DP (HIEW et al., 2019b). Da mesma forma como foi observado para o NTCPS, esses grupos não participaram do processo de adsorção (MACHADO et al., 2011). Em 1654 e 1649 cm^{-1} , um pico característico de ligação C=O é observado (HIGGINS; SIDDIQUI; KUMAR, 2022). Após a adsorção, na faixa de 1721 a 1587 cm^{-1} , uma banda de absorção atribuída à sobreposição de grupos C=O de NTCPM e das moléculas de DP foi observada. Na região de 1560 a 1516 cm^{-1} antes e depois da adsorção, estiramentos característicos de ligação dupla C=C presente no *backbone* do adsorvente (PIRES et al., 2019). Uma banda característica de ligação C–O aparece em 1072 e 1107 cm^{-1} antes e depois da interação de DP e CNT, respectivamente (*blueshift* de 35 cm^{-1}), sugerindo que esse grupo contribui significativamente para a interação entre as moléculas do nanoadsorvente (NTCPM) e DP. Além disso, na Figura 9D, a 1027 cm^{-1} picos característicos de grupos C–N são observados (HIEW et al., 2019b; SMITH, 1999). Finalmente, uma banda larga na região de 944 a 442 cm^{-1} indica fortemente a presença de ligações C–Cl da molécula do fármaco (HIGGINS; SIDDIQUI; KUMAR, 2022).

Com base nas análises de FTIR, concluiu-se que a adsorção de moléculas de DP em ambos os NTC ocorrer de forma significativa através das interações OH, C=O, C–O e interações de ligações π – π do anel aromático. Além disso, o *redshift* observado para o grupo OH em NTCPS+DP e NTCPM+DP pode ser atribuído ao forte caráter retirados de elétrons da molécula de DP (CHOI et al., 2021), que vai de encontro aos resultados apresentados na espectroscopia Raman (Figura 8).

5.1.5 Caracterização estrutural dos compósitos magnéticos

A Figura 11, mostra os difratogramas para os adsorventes magnéticos, ambos compósitos apresentam picos característicos de níquel metálico (*crystal system: cubic*; JCPDS card 00-004-0850) em 44,5; 51,83 e 76,36° e hidróxido de níquel (*Theophrastite, magnesian* $\text{H}_2\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_2$; *crystal system: hexagonal*; JCPDS card 00-035-0526) em 19, 33, 38,5 e 59°, independentemente da quantidade de NiCl_2 utilizado no preparo de amostras. Pela equação de Scherrer verificou-se que com uma rota de produção no micro-ondas em uma única etapa é possível obter partículas de níquel nanoestruturadas com tamanho médio de domínios cristalinos de 26,26 nm para CM-0,5 e 29,62 nm para CM-1 (THUE et al., 2020; WANG et al., 2016).

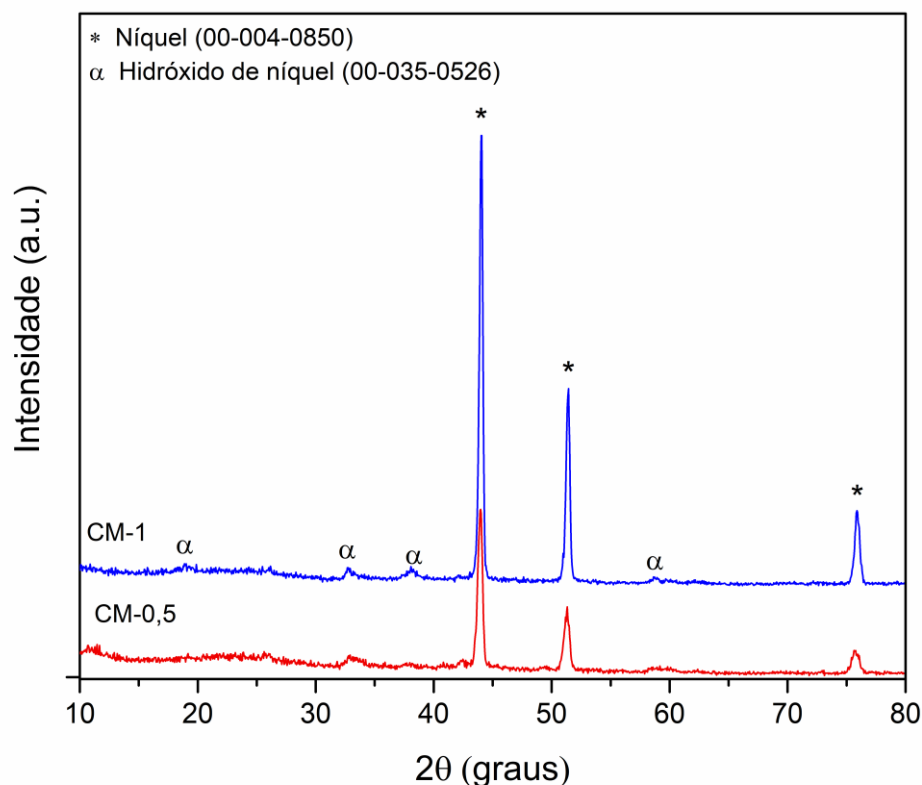


Figura 11: Difratogramas dos compósitos magnéticos.

5.1.6 Caracterização magnética dos CM

Com o intuito de verificar as propriedades magnéticas dos compósitos preparados com cloreto de níquel foi utilizada a técnica VSM. As histereses para os adsorventes bem como os dados extraídos dessas são apresentados na Figura 12, e na Tabela 6, respectivamente. Ambos os materiais apresentam características magnéticas atribuídas a presença de partículas de níquel, sendo que as curvas de histerese são características de materiais ferromagnéticos. A coercitividade (H_C) para CM-0,5 foi de 50,03 Oe enquanto o valor correspondente para CM-1 foi de 40,04 Oe. Enquanto a remanência (M_R) ou densidade de fluxo remanescente foi de 0,31 e 0,67 emu g⁻¹ para CM-0,5 e CM-1, respectivamente. Com relação a magnetização de saturação (M_S) o valor encontrado para CM-0,5 foi de 4,73 emu g⁻¹ e para CM-1 o valor correspondente foi de 13,49 emu g⁻¹, o aumento na quantidade de níquel presente na amostra resultou em uma maior magnetização de saturação (THUE et al., 2020).

Apesar de apresentarem baixos valores de M_S , ambos materiais podem ser facilmente movimentados em meio aquoso a partir da aplicação de um campo magnético externo. Esses

baixos valores podem estar atrelados ao tipo de lavagem do material, que visa a remoção parcial das partículas metálicas. No entanto, cabe ressaltar que a rota utilizada para preparação dos CMs prevê a produção de adsorventes com interessantes propriedades de textura (ver Tabela 5), e com propriedades magnéticas, ou seja, a preparação de materiais inteligentes.

Tabela 6: Propriedades magnéticas de CM-0,5 e CM-1.

Adsorvente	Coercitividade (H_c , Oe)	Magnetização de saturação (M_s emu g ⁻¹)	Remanência (M_R , emu g ⁻¹)
CM-0,5	50,03	4,73	0,31
CM-1	40,04	13,90	0,67

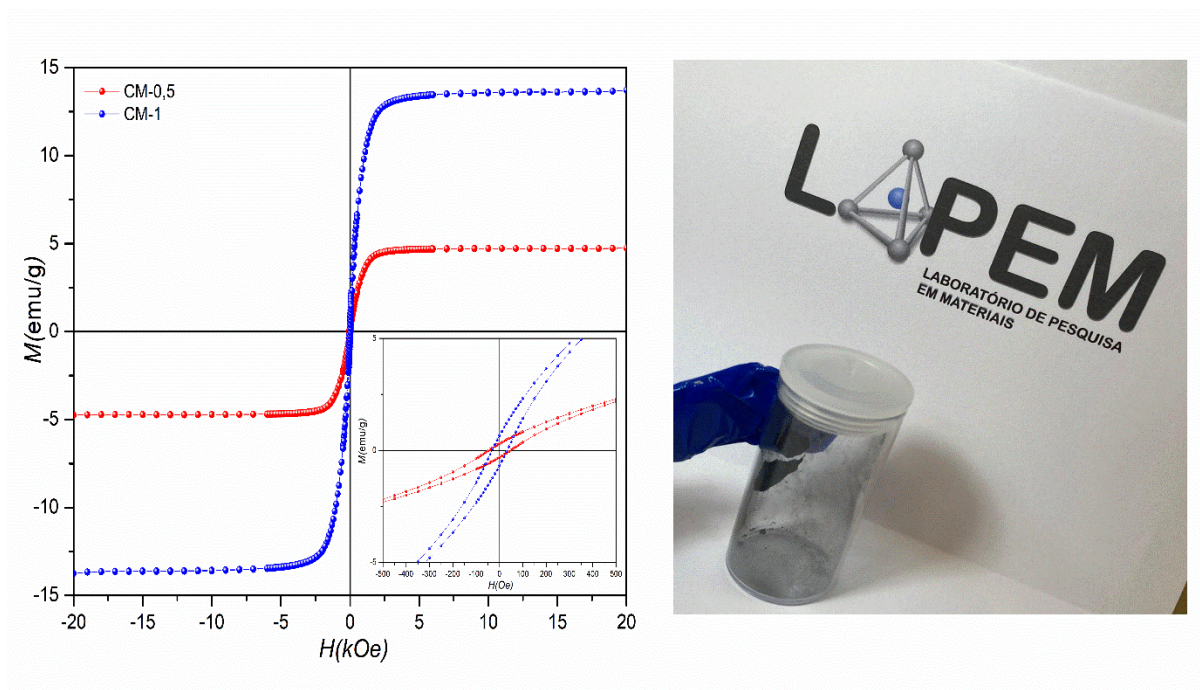


Figura 12: Curvas de histerese M-H para CM-0,5 (linha vermelha) e CM-1 (linha azul). Em destaque à amplificação da curva M-H.

5.2 Sistema 1: Adsorção de diclofenaco de potássio por NTCPS e NTCPM

5.2.1 Efeito do pH no percentual de remoção de DP

O efeito do pH inicial da solução no percentual de remoção de DP utilizando NTCPS e NTCPM foi estimado na faixa de 4 até 10 e pode ser observado na Figura 13. Em pH 4 o percentual de remoção de DP chega a 99% para NTCPS e 75% para NTCPM. Esses valores podem estar associados a adsorção de moléculas de DP pelos NTC, no entanto, uma possível precipitação do fármaco deve ser considerada porque esse valor de pH é muito próximo do pK_a

do DP (4,10) (ALESSANDRETTI et al., 2021; HIEW et al., 2019b). Além disso, para ambos NTC, o percentual de remoção de DP diminuiu de pH 4 para 6 permanecendo praticamente constante para valores mais altos (pH 6 para 10). Assim, nos estudos cinéticos e de equilíbrio subsequentes, o valor de pH inicial da solução de DP foi fixado em 5,5.

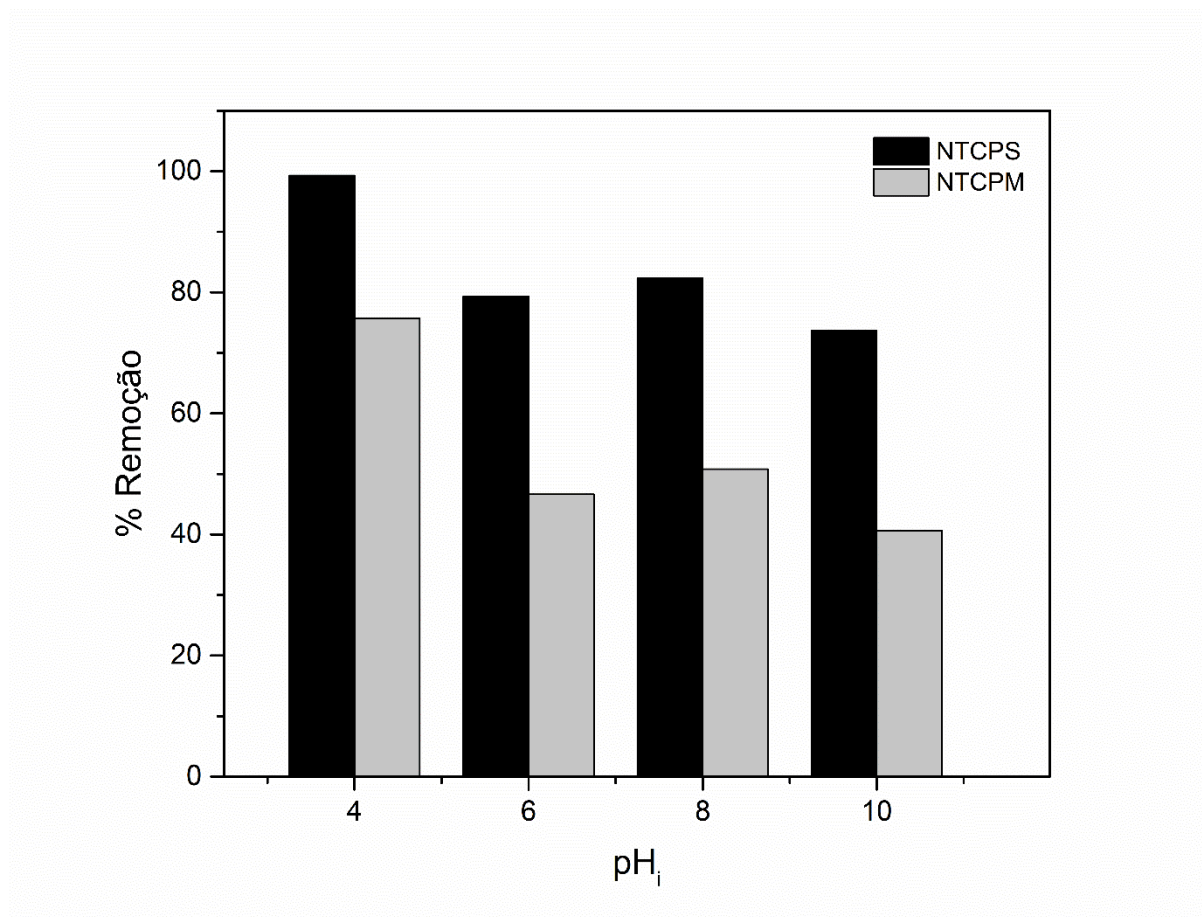


Figura 13: Percentual de remoção de diclofenaco de potássio por NTCPS e NTCPM em função do pH.

5.2.2 Estudos cinéticos de adsorção de DP

Para avaliar os dados cinético da adsorção de DP em NTC foram utilizados os modelos não-lineares de PPO, PSO e OFA, os dados são apresentados na Tabela 7 e Figura 14. A capacidade de adsorção de DP em ambos os NTC aumentou significativamente em tempos de contato curtos, mesmo para altas concentrações iniciais de medicamento (até 160,0 mg L⁻¹). Neste estudo de modelagem, a OFA apresenta menores valores de SD (NTCPS: 1,380 para C₀ = 80 mg L⁻¹ e 1,376 para C₀ = 160 mg L⁻¹; e NTCPM: 0,5016 para C₀ = 80 mg L⁻¹ e 0,6948 para C₀ = 160 mg L⁻¹) e valores de R²_{adj} mais próximos de 1 (NTCPS: 0,9955 para C₀ = 80 mg L⁻¹ e 0,9979 para C₀ = 160 mg L⁻¹; e para NTCPM: 0,9973 para C₀ = 80 mg L⁻¹ e 0,9983 quando C₀ = 160 mg L⁻¹) quando comparados com os modelos de PPO e PSO.

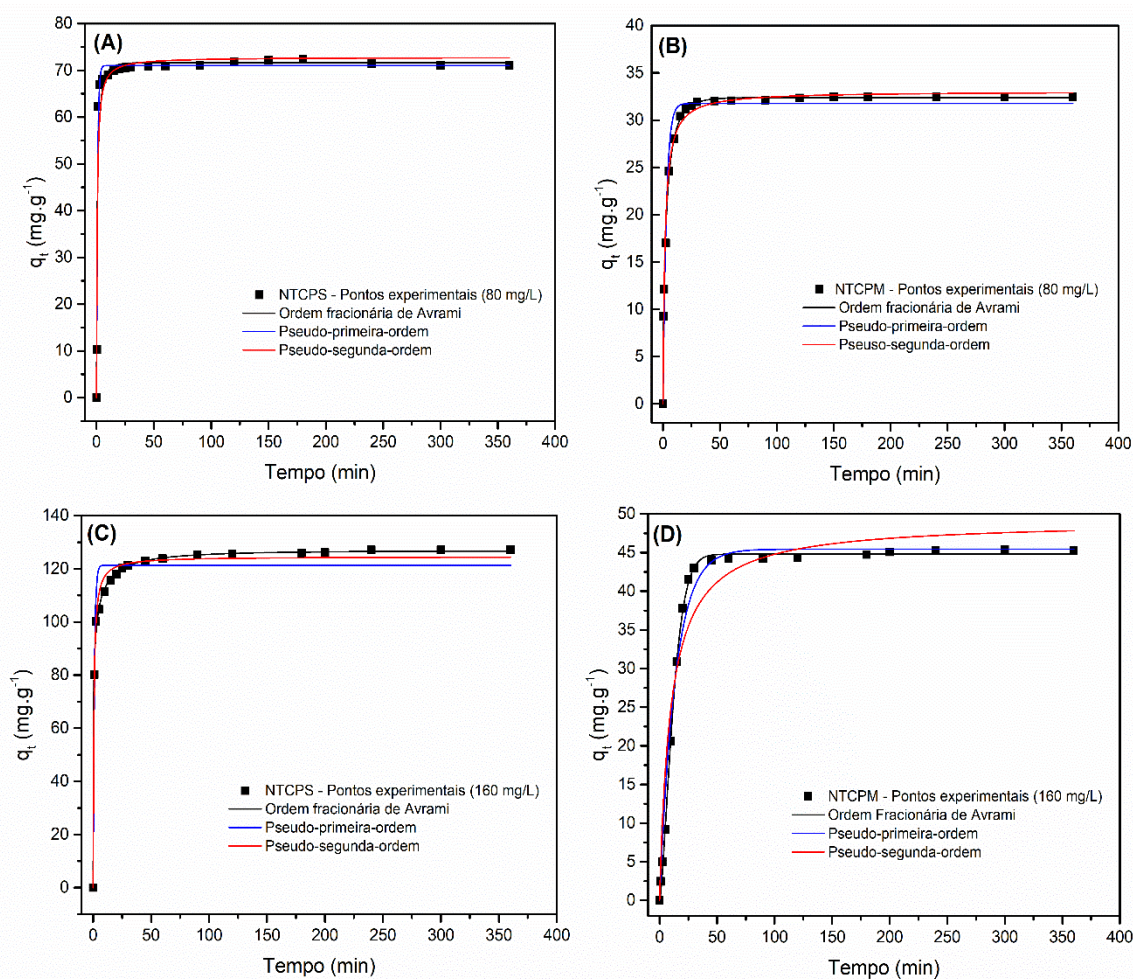


Figura 14: Curvas cinética de adsorção de DP em NTCPS (A) C_0 de 80 mg L⁻¹; (c) C_0 de 160 mg L⁻¹ e NTCPM (B) C_0 de 80 mg L⁻¹; (D) C_0 de 160 mg L⁻¹.

Tabela 7: Parâmetros cinéticos para adsorção de DP usando NTCPS e NTCPM como nanoadsorventes. Condições: Temperatura de 25°C, pH fixado em 5,5 e 20 mg de adsorvente.

	NTCPS		NTCPM	
	80 mg L ⁻¹	160 mg L ⁻¹	80 mg L ⁻¹	160 mg L ⁻¹
Ordem fracionária de Avrami				
q_t (mg g ⁻¹)	70,51	126,8	32,39	44,79
k_{AV} (min ⁻¹)	1,225	1,197	0,3062	0,07447
n_{AV}	3,768	0,3148	0,6384	1,457
SD	1,380	1,376	0,5016	0,6948
R^2	0,9960	0,9981	0,9976	0,9985
R^2_{adj}	0,9955	0,9979	0,9973	0,9983
$t_{0,95}$ (min)	1,091	27,22	18,20	28,51
$t_{0,5}$ (min)	0,7400	0,2607	1,838	10,44
Pseudo-primeira ordem				
q_t (mg g ⁻¹)	71,00	121,32	31,76	45,44
k_1 (min ⁻¹)	1,062	0,9148	0,3456	0,07339
SD	6,078	6,603	1,578	2,093
R^2	0,9182	0,9553	0,9874	0,9859
R^2_{adj}	0,9134	0,9525	0,9736	0,9850
Pseudo-segunda ordem				
q_t (mg g ⁻¹)	72,79	124,57	33,04	49,10
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,02259	0,01263	0,01720	0,002110
SD	7,246	3,010	0,8555	3,891
R^2	0,8837	0,9907	0,9963	0,9513
R^2_{adj}	0,8769	0,9901	0,9922	0,9482

Com base nesses parâmetros estatísticos, o modelo de ordem fracionária de Avrami é o melhor modelo não-linear para expressar a cinética de adsorção de DP em NTCPS e NTCPM. Os parâmetros demonstram que o modelo da OFA apresenta valores de q_t mais próximos dos valores experimentais de q_t (CARVALHO et al., 2019; MACHADO et al., 2011). Além disso, esse modelo assume que numerosas cinéticas podem ser experimentadas ao longo do processo de adsorção de DP em NTCPS e NTCPM (ESCOBAR et al., 2021).

Através dos dados obtidos pelo modelo cinético da OFA, podemos determinar o tempo necessário para que os NTC removam 50% ($t_{0,5}$) e 95% ($t_{0,95}$) das moléculas de DP das soluções (ESCOBAR et al., 2021; RODRIGUES et al., 2020). Os valores de $t_{0,5}$ e $t_{0,95}$ para a adsorção de DP em NTCPS quando a concentração inicial é de 80 mg L⁻¹ foram de 0,74 min e 1,091 min respectivamente. E, para NTCPM os valores equivalentes de $t_{0,5}$ e $t_{0,95}$ foram, 1,838 e 18,20

min. Ainda, para concentrações de até 160 mg L^{-1} , valores de $t_{0,5}$ e $t_{0,95}$ para NTCPS foram 0,2607 e 27,22 min e, para NTCPM, os tempos correspondentes foram 10,44 e 28,51 min, respectivamente.

Concentrações mais altas requerem tempos maiores para que o equilíbrio seja estabelecido. Essas condições resultam em q_t mais alto e k_{Av} menores, o que indica que a difusão ocorre em uma velocidade mais lenta e há maior competitividade entre os sítios de adsorção (MAIA et al., 2019). Os resultados apresentados demonstram que a cinética de adsorção de DP para ambos os nanoadsorventes é extremamente rápida (especialmente para NTCPS) em comparação com outros adsorventes; a Tabela 8 apresenta um estudo comparativo.

Tabela 8: Adsorção de DP em diferentes adsorventes.

Adsorvente	Modelo cinético e condições experimentais	Modelo de equilíbrio	Q_{max} (mg g ⁻¹)	Referência
Guazuma ulmifolia Lam. Fruit	PPO; $t_e = 1,440$ min; $C_0 = 100$ mg L ⁻¹	Langmuir	36,90	(ARAUJO et al., 2021)
Nanocomposito titanate nanosheet–pozzolan	Ordem-geral; $t_{0,95} = 41,77$ min; $C_0 = 200$ mg L ⁻¹	Liu	90,52	(WAMBA et al., 2019)
Argila orgânica Bentonita Spectrogel® tipo C	PPO; $t_e = 500$ min; $C_0 = 0,30$ mmol L ⁻¹	Langmuir	42,3	(MAIA et al., 2019)
Carvão ativado da casca de cacau	Ordem geral; $t_{0,95} = 223,14$ min; $C_0 = 150$ mg L ⁻¹	Liu	63,47	(SAUCIER et al., 2015b)
Filmes à base de alginato/carbono	PPO; $t_e = 360$; $C_0 = 30$ mg L ⁻¹	Temkin	29,9	(SHAMSUDIN et al., 2022)
Hidrochar ativado de lodo de fábrica de papelão	PPO; $t_e = 900$ min; $C_0 = 10$ mg L ⁻¹	Langmuir	37,23	(OUMABADY et al., 2022)
NTCPM	PSO; $t_e = 30$ min; $C_0 = 5.0 - 15$ mg L ⁻¹	Toth	8,5	(GIL; SANTAMARÍA; KORILI, 2018)
Lignita	PSO; $t_e = 30$ min; $C_0 = 35$ mg L ⁻¹	Freundlich	24,95	(WU et al., 2020)
Óxido de grafeno reduzido	Ordem-geral; $t_{0,95} = 175.8$ min; $C_0 = 40$ mg L ⁻¹	Liu	59,67	(JAURIS et al., 2016)
Nanoesferas de carbono de α -celulose	PSO; $t_e = 60$ min; $C_0 = 0,001$ mg mL ⁻¹	Langmuir	27,3	(FENG et al., 2018)
Resíduo de casca de batata	PSO; $t_e = 1,020$ min; $C_0 = 50$ mg L ⁻¹	Langmuir	68,5	(BERNARDO et al., 2016)
NTCPS	AFO; $t_{0,95} = 27,22$ min; $C_0 = 160$ mg L ⁻¹	Liu	150,3	Esse trabalho
NTCPM	AFO; $t_{0,95} = 28,51$ min; $C_0 = 160$ mg L ⁻¹	Liu	77,54	Esse trabalho

 t_e = tempo de equilíbrio

5.2.3 Estudos de equilíbrio de adsorção de DP

Em condições de equilíbrio, as isotermas de adsorção expressam (a uma determinada temperatura) a relação entre a quantidade de soluto adsorvida por massa de adsorvente e a concentração de adsorvato restante na solução. Os parâmetros dos modelos de equilíbrio de adsorção fornecem informações valiosas relacionadas ao mecanismo de adsorção, a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) do adsorvente, e possíveis interações entre adsorvato – adsorvente (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015).

Com base nos experimentos cinéticos, o tempo de contato entre os nanoadsorventes e a solução de DP foi fixado em 120 minutos para o estudo de equilíbrio. Esse período, quase 4 vezes maior que o valor de $t_{0,95}$ de ambos NTC, foi escolhido para garantir que o sistema formado pelo conjunto adsorvato – adsorvente alcance o equilíbrio.

Os modelos isotérmicos não-lineares de Liu, Freundlich e Langmuir foram ajustados aos dados experimentais obtidos para as diferentes temperaturas com a finalidade de verificar o efeito dessa no processo de adsorção de DP em NTC (CARVALHO et al., 2019; ESCOBAR et al., 2021; RODRIGUES et al., 2020). A Figura 15 mostra as isotermas para NTCPS nas diferentes temperaturas estudadas. E, a Figura 16 apresenta as curvas correspondentes quando são utilizados NTCPM. Além disso, os parâmetros de equilíbrio alcançados empregando as equações, são descritos na Tabela 9. De acordo com esses dados, é possível verificar que, para NTCPS, a melhor aproximação entre estudos de equilíbrio experimental e teórico foi encontrada pelo modelo Liu para todas as temperaturas utilizadas. Para este modelo, os valores de R^2_{adj} ($0,9943 < R^2_{adj} < 0,9971$) são mais próximos de 1 além disso, SD ($2,195 < SD < 3,377$) apresenta menor valor quando comparados com outros modelos (CARVALHO et al., 2019).

Na Figura 15 e na Tabela 9 é possível verificar o efeito da temperatura no processo de adsorção de DP por NTC. A capacidade de adsorção do fármaco pelas nanoestruturas aumenta com o aumento da temperatura de 20 até 40 °C. Conforme o modelo de Liu, a 20 °C, NTCPS apresentam Q_{max} de 134,3 mg g⁻¹, e esse valor aumentou para 150,3 mg g⁻¹ para o estudo realizado a 40 °C. Para NTCPM, o Q_{max} (calculado pelo modelo Liu) foi de 64,26 e 77,54 mg g⁻¹ a 20 e 40 °C, respectivamente. O aumento da temperatura melhora a mobilidade da molécula de DP no líquido e diminui a viscosidade da solução melhorando a difusão das moléculas de DP na superfície dos NTC (ABO EL NAGA et al., 2019; GIL; SANTAMARÍA; KORILI, 2018; LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015). Além disso, o aumento da temperatura pode induzir a desaglomeração dos NTC, que permite o desenvolvimento de novos sítios de adsorção (NCIBI; SILLANPÄÄ, 2015). Comparativamente, as capacidades de adsorção da DP foram de

117,4 % (a 25 ° C) a 93,8 % (a 40 ° C) mais altas para os NTCPS que os NTCPM. Tanto o *bulk* dos NTC quanto as propriedades de textura (Tabela 5) podem esclarecer esse fenômeno.

Conforme explicação prévia, NTCPS apresentam mais sítios ativos disponíveis para favorecer a adsorção do DP (Figura 3), sendo que os canais criados no contato entre NTCPS adjacentes e a superfície externa são eficientes para a adsorção de moléculas farmacêuticas (NCIBI; SILLANPÄÄ, 2015). Por outro lado, NTCPM apresentam apenas as cavidades internas dos tubos (com extremidades abertas), os agregados de poros (desenvolvidos pelo emaranhado de NTCPM), e paredes externas como sítios possíveis para adsorção. Consequentemente, o arranjo do NTCPS oferece mais locais de adsorção para interagir com moléculas de DP.

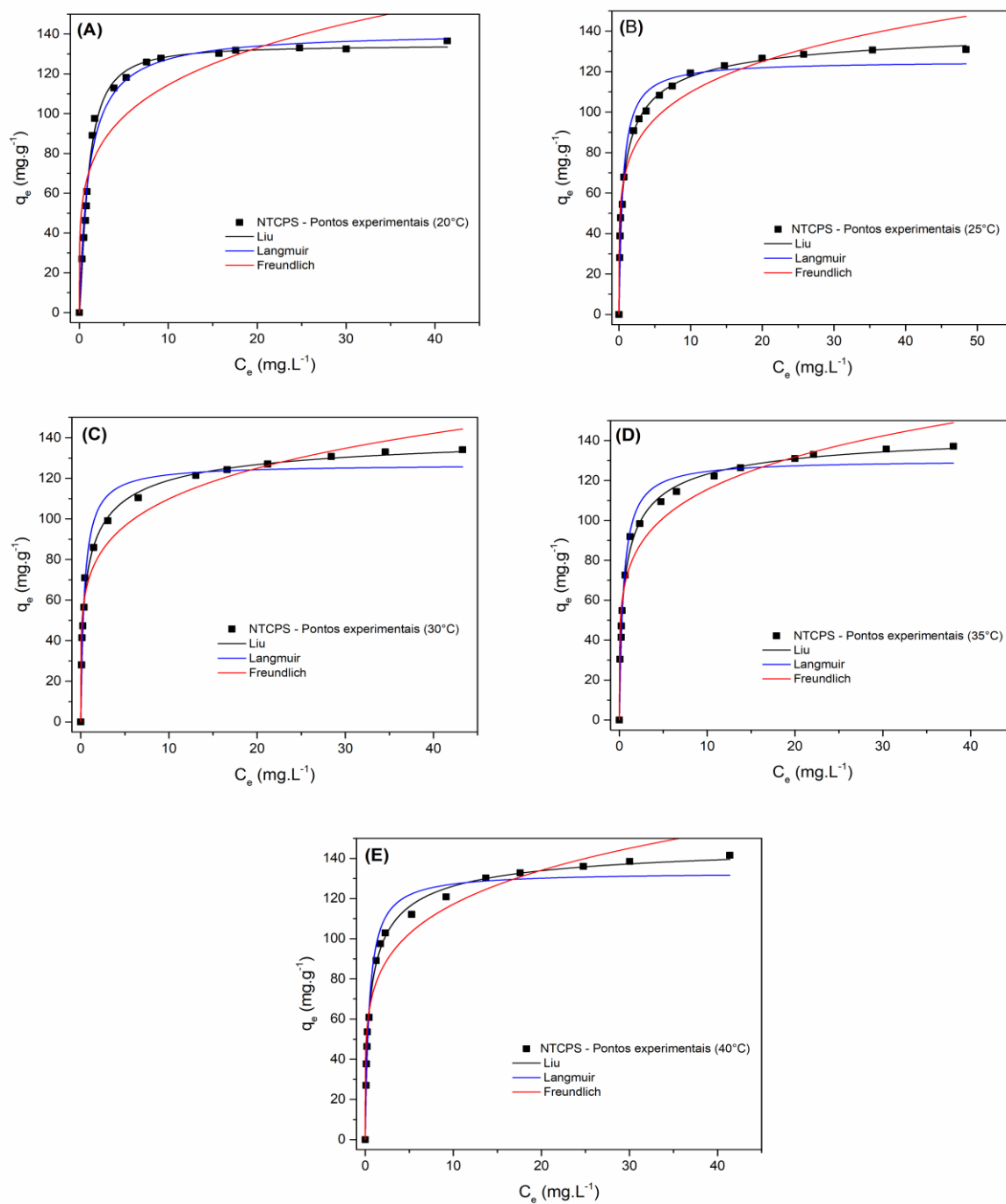


Figura 15: Isotermas de adsorção de DP em NTCPS (A) 20 °C; (B) 25°C; (C) 30°C; (D) 35°C e (E) 40 °C. Condições: pH 5,5; tempo de contato 2h e 20 mg de adsorvente.

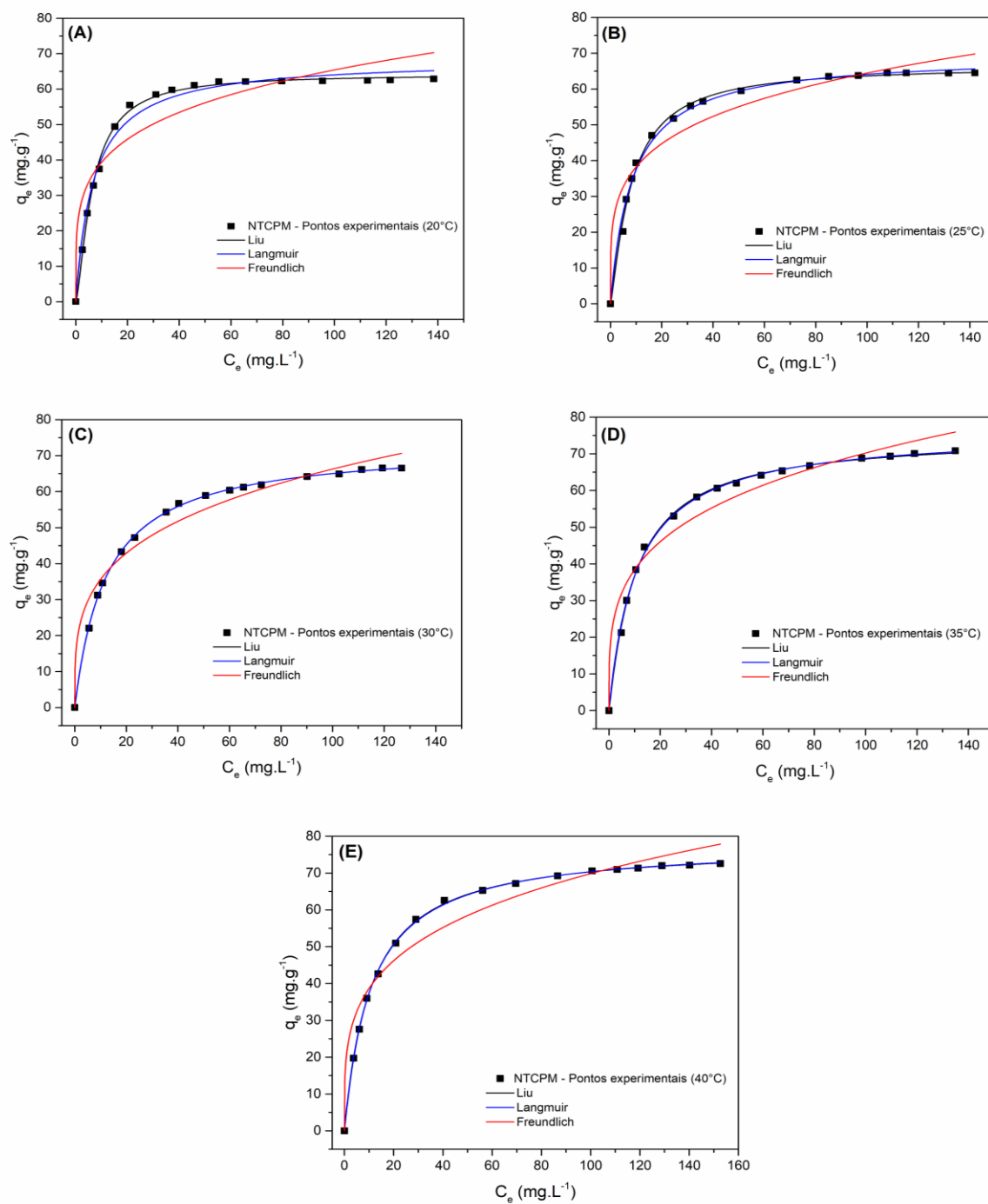


Figura 16: Isotermas de adsorção de DP em NTCPM (A) 20 °C; (B) 25°C; (C) 30°C; (D) 35°C e (E) 40 °C. Condições: pH 5,5; tempo de contato 2h e 20 mg de adsorvente.

Tabela 9: Parâmetros isotérmicos da adsorção de DP em NTCPS e NTCPM.

	NTCPS					NTCPM				
Temperatura	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
Langmuir										
K_L (L mg ⁻¹)	0,919	1,868	2,397	2,156	2,142	0,1440	0,1165	0,08153	0,09298	0,09208
Q_{max} (mg g ⁻¹)	141,2	125,2	126,8	130,3	133,2	68,48	69,60	72,99	76,17	78,00
R^2	0,9882	0,9713	0,9738	0,9780	0,9767	0,9875	0,9939	0,9995	0,9984	0,9996
R^2_{adj}	0,9874	0,9693	0,9718	0,9764	0,9750	0,9867	0,9935	0,9994	0,9983	0,9996
SD (mg g ⁻¹)	5,017	7,211	7,373	6,703	7,195	2,270	1,516	0,4337	0,8419	0,4349
Freundlich										
K_F ((mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	69,49	71,59	71,59	74,50	74,99	23,67	22,66	19,12	21,01	21,40
n_F	4,613	5,375	5,375	5,252	5,157	4,530	4,404	3,705	3,81	3,894
R^2	0,8719	0,9451	0,9628	0,9570	0,9497	0,8858	0,9362	0,9659	0,9564	0,9536
R^2_{adj}	0,8634	0,9414	0,96	0,954	0,9461	0,8782	0,9320	0,9636	0,9533	0,9506
SD (mg g ⁻¹)	16,55	9,972	8,783	9,374	10,56	6,872	4,920	3,589	4,456	4,884
Liu										
K_g (L mg ⁻¹)	1,035	1,075	1,165	1,200	1,216	0,07177	0,07686	0,08084	0,08431	0,08858
Q_{max} (mg g ⁻¹)	134,3	144,7	146,2	148,3	150,3	64,26	66,55	72,88	74,91	77,54
n_L	1,337	0,605	0,5742	0,6116	0,6335	1,412	1,228	1,004	1,055	1,021
R^2	0,9950	0,9975	0,9954	0,9966	0,9968	0,9979	0,9965	0,9995	0,9986	0,9996
R^2_{adj}	0,9943	0,9971	0,9947	0,9961	0,9963	0,9976	0,9960	0,9994	0,9984	0,9996
SD (mg g ⁻¹)	3,377	2,195	3,186	2,715	2,740	0,9603	1,185	0,4484	0,8259	0,4310

5.2.4 Termodinâmica da adsorção de DP

Os parâmetros ΔH° , ΔS° e ΔG° que descrevem a interação entre DP–NTC são apresentados na Tabela 10. Ambos os nanoadsorventes apresentaram valores negativos de ΔG° , o que indica que os processos de adsorção são espontâneos e favoráveis em todas as temperaturas estudadas (CARVALHO et al., 2019; ESCOBAR et al., 2021; TEIXEIRA et al., 2021). A partir do valor de ΔH° é possível definir o tipo de interação adsorvato – adsorvente. A magnitude do ΔH° ($6,59 \text{ kJ mol}^{-1}$ para NTCPS–DP e $7,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ para NTCPM–DP) indica características de processos de fisissorção e endotérmicos para ambos os casos (CARVALHO et al., 2019; ESCOBAR et al., 2021). Além disso, interações como ligações de hidrogênio ($4 - 60 \text{ kJ mol}^{-1}$), dispersão ($4 - 40 \text{ kJ mol}^{-1}$) e dipolo-dipolo ($0,5 - 15 \text{ kJ mol}^{-1}$) são esperadas nas interações NTC–DP (LIMA et al., 2021b).

Tabela 10: Parâmetros termodinâmicos das interações DP–CNT.

Temperatura (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)		ΔH° (kJ mol ⁻¹)		ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	
	NTCPS	NTCPM	NTCPS	NTCPM	NTCPS	NTCPM
20	-31,08	-24,58	6,59	7,84	128,56	110,65
25	-31,71	-25,17				
30	-32,44	-25,72				
35	-33,05	-26,25				
40	-33,62	-26,80				

5.2.5 Mecanismo de adsorção de NTC–DP

Com base em estudos termodinâmicos (Tabela 10) e espectroscópicos (Figuras 8 e 9), é possível propor um mecanismo para adsorção de DP em NTC. Alterações significativas nos espectros de FTIR de ambos NTC ocorreram após a adsorção de DP. A partir dessa análise, podemos esperar que os grupos funcionais C–O, OH e C=O, presentes na superfície dos NTC bem como os anéis aromáticos da cadeia do adsorvente, desempenham um papel importante na interação com as moléculas de DP (ver Figura 9).

Os *redshifts* do número de onda do grupo OH de 20 cm^{-1} para NTCPS+DP e 6 cm^{-1} para NTCPM+DP indicam que as ligações de hidrogênio predominam no mecanismo de adsorção de DP, uma vez que na solução de pH 5,5, o medicamento está na forma dissociada, isto é, apresenta-se na forma do ânion COO^- (WU et al., 2020). Esta informação vai ao encontro dos resultados obtidos por Raman, que indicam o caráter predominante retirador de elétrons da

molécula de DP frente aos NTC (DAS et al., 2011), além disso é compatível com a magnitude do ΔH° (Tabela 10).

O pico de absorção do grupo C=O no FTIR tem um *blueshift* de 19 cm^{-1} para NTCPS e um *redshift* de 5 cm^{-1} para NTCPM. Além disso, esses picos mostram intensidade reduzida, o que sugere que esse grupo pode formar uma ligação de hidrogênio com a amina da molécula DP ($-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$) (BHADRA; SEO; JHUNG, 2016; ZHENG et al., 2018).

A molécula de DP possui um grupo carboxila que pode produzir um forte efeito de retirada de elétrons no anel aromático dos NTC (um fenômeno visualizado pela análise Raman). Este efeito de retirada de elétrons permite que o anel aromático se ligue às superfícies doadoras de elétrons dos NTC estabelecendo interações $\pi-\pi$ (ABO EL NAGA et al., 2019; WEI et al., 2013). O pico característico da ligação C–O sofre um *blueshift* de 7 cm^{-1} (NTCPS+DP) e 35 cm^{-1} (NTCPM+DP). Nesse caso, duas condições podem ser esperadas: a repulsão entre a molécula DP e a superfície adsorvente, ou o estabelecimento de ligações de hidrogênio grupo N–H do DP. Como o sistema NTCPM–DP apresenta um alto *shift*, acredita-se que a primeira hipótese seja mais aceitável, dada a menor capacidade de adsorção desse nanoadsorvente.

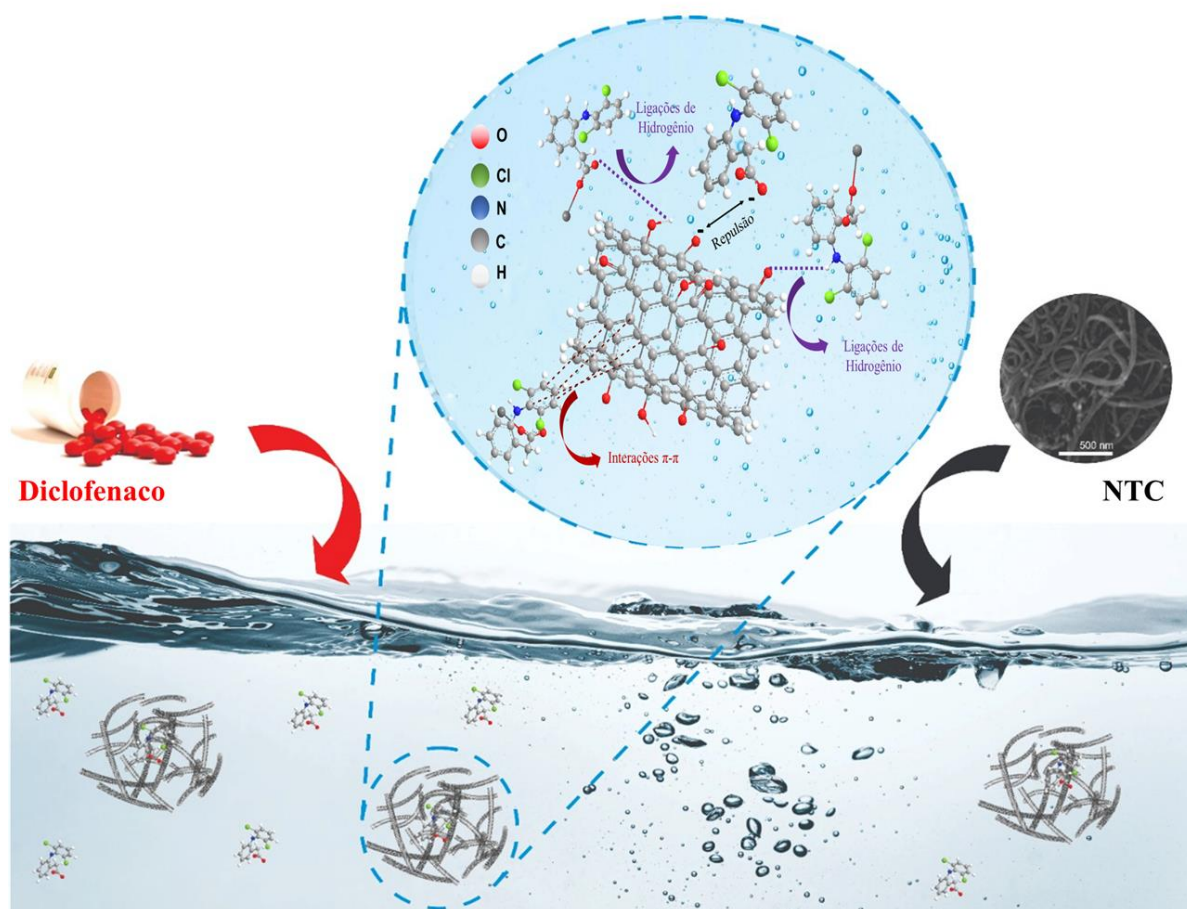


Figura 17: Mecanismo de interação das moléculas anti-inflamatórias de DP e CNT

5.2.4 Tratamento de efluente sintético utilizando NTCPS e NTCPM

Para fins de aplicações comerciais, NTCPS e NTCPM foram testados na purificação de um efluente simulado (Tabela 3). Conforme mostrado na Figura 18, os espectros do efluente simulado antes e depois da purificação com ambos NTC foram registrados de 200 a 350 nm em um espectrofotômetro UV-vis. As áreas sob as faixas de absorção fornecem as taxas de combinação de medicamentos e outras substâncias orgânicas e inorgânicas adsorvidas da solução pelos NTC. Nesta Figura, é possível ver a remoção completa de contaminantes. Portanto, verificou-se que ambos NTC têm uma alta capacidade de adsorção, mesmo quando há presença de íons dispersos no meio. Esses resultados indicam que os nanoadsorventes são promissores para tratamento de águas contaminadas por CPE.

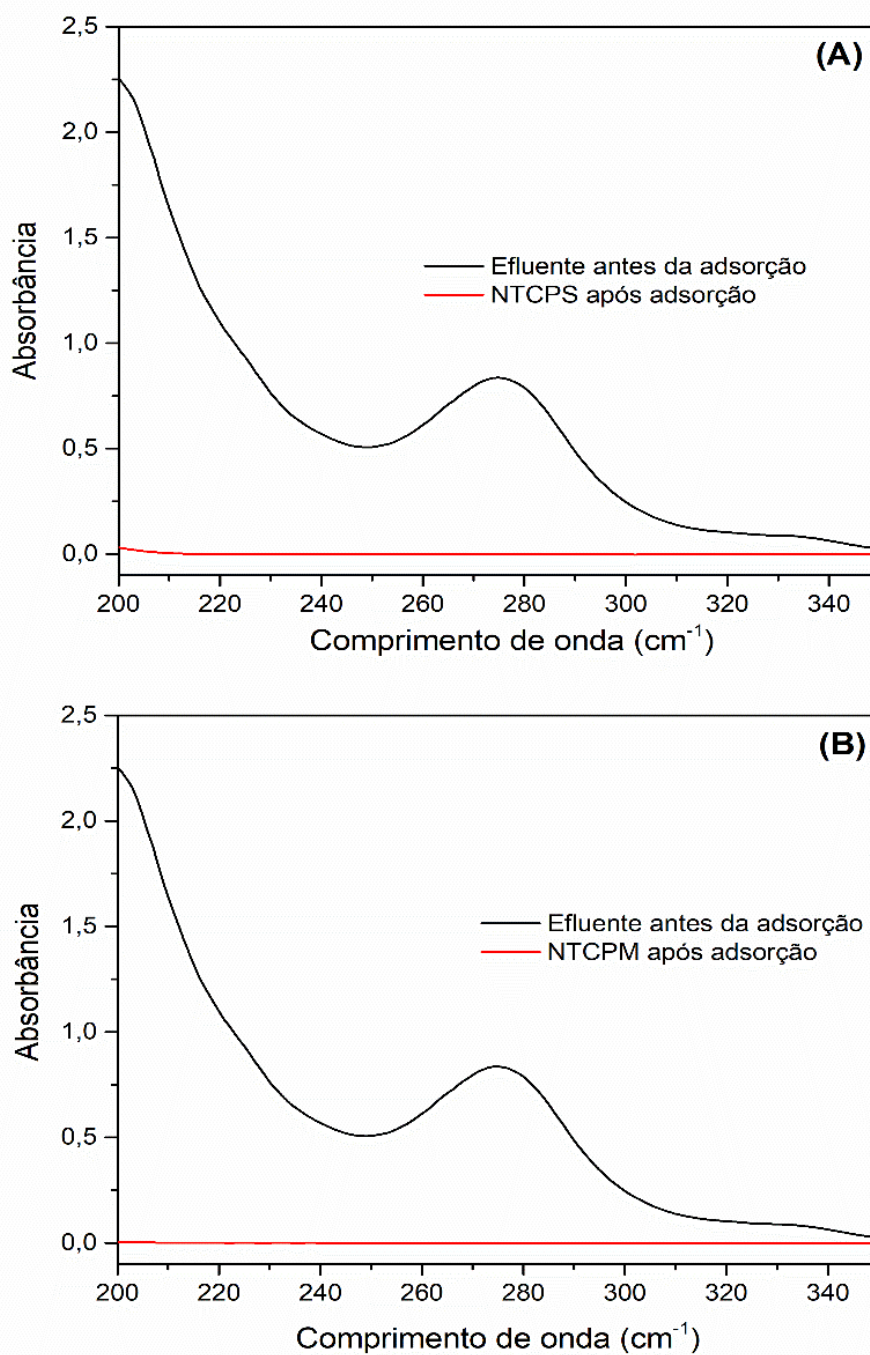


Figura 18: Espectro de um efluente simulado antes de depois do processo de adsorção com (A) NTCPS e (B) NTCPM.

5.3 Sistema 2: Adsorção de Metoprolol em CM

5.3.1 Efeito do pH no percentual de remoção de MTP

O efeito do pH inicial da solução de MTP foi avaliado na faixa de 2 – 10. Os resultados são apresentados na Figura 19. Em pH 8 CM-0,5 apresentam percentual de remoção de 96,77% e CM-1 de 79,48%. Em pH 10 esses percentuais passam para 97,41 e 81,84% respectivamente. A escolha do pH 8 para realização deste estudo foi influenciada pelo pK_a do fármaco ($pK_a = 9,7$), esse se encontra em sua forma protonada até pH 9,7 (LI, ZHAOHUI; CHANG, PO-HSIANG; JIANG, WEI-TEH; JEAN, 2019). Logo, em pH 8 a superfície do adsorvente se encontra negativamente carregada e o fármaco protonado, o que favorece as interações eletrostáticas e aumenta o percentual de remoção de fármaco do meio aquoso (LI et al., 2015).

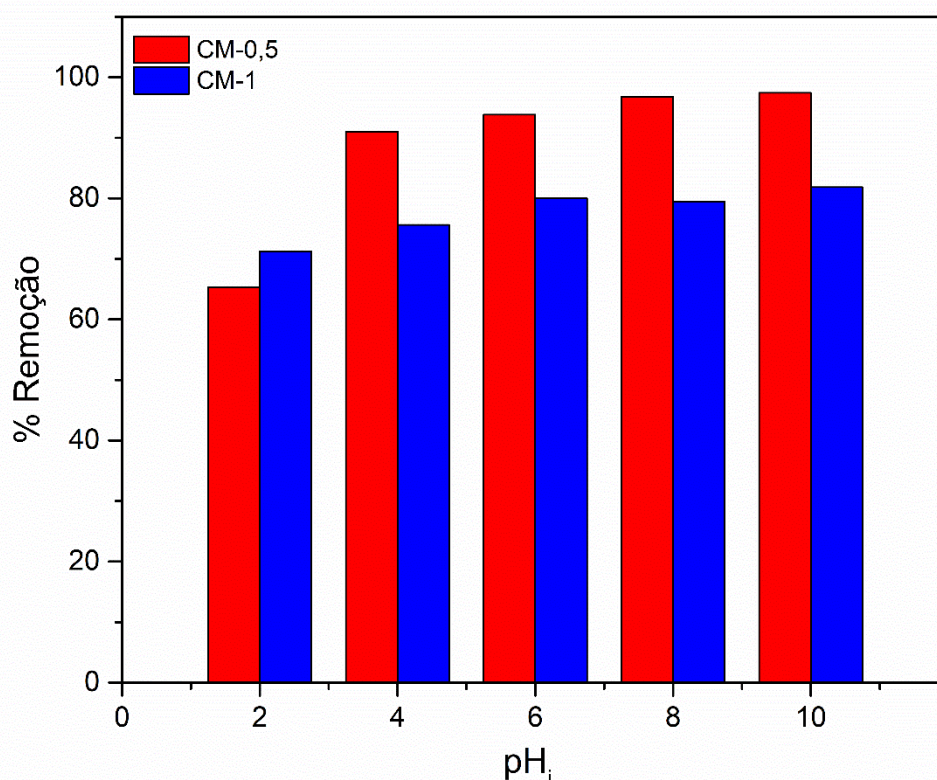


Figura 19: Percentual de remoção de Metoprolol por CM-0,5 e CM-1 em função do pH.

5.3.2 Estudos cinéticos de adsorção de MTP

Na Figura 20 são apresentados os pontos experimentais e o ajuste de dados aos modelos teóricos (OFA, PSO e PPO), que descrevem a adsorção de MTP em CM-0,5 e CM-1 em função do tempo de contato. O melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo teórico é definido a partir da análise de R^2_{adj} e SD .

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 11, é possível verificar que os dados experimentais são melhores descritos pelo modelo de ordem fracionária da Avrami. Neste estudo de modelagem, esse modelo apresentou o menor SD (CM-0,5: 0,6309 para $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e 2,271 para $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$; e CM-1: 1,223 quando $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e 1,1078 para $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$) e R^2_{adj} mais próximo de 1 (CM-0,5: 0,9960 para $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e 0,9983 quando $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$; e CM-1: 0,9963 para $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e 0,9992 se $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$) quando comparados aos modelos de PPO e PSO.

Com os dados fornecidos pelo modelo de Avrami, estimou-se o tempo necessário para que os adsorventes removam 50% ($t_{0,5}$) e 95% ($t_{0,95}$) das moléculas MTP do meio aquoso (ou seja, o tempo estimado para a saturação do adsorvente ocorrer) (ESCOBAR et al., 2021). A determinação de $t_{0,5}$ e $t_{0,95}$ para adsorção de MTP de acordo com o modelo OFA para CM-0,5 quando $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ foi de 0,168 min e 18,42 min, respectivamente, e para CM-1, os valores correspondentes para $t_{0,5}$ e $t_{0,95}$ foram 0,436 e 76,05 min. Quando $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $t_{0,5}$ e $t_{0,95}$ para CM-0,5 foram de 4,34 e 44,3 min, e para CM-1, os tempos equivalentes foram de 2,19 e 163,6 min.

Em concentrações elevadas, o tempo necessário para se atingir o equilíbrio é maior, o que resulta em q_t maiores e menores valores de k_{AV} , o que leva à uma difusão mais lenta com maior competitividade entre os sítios de adsorção (de AZEVEDO et al., 2023). Vale destacar, que esse fármaco ainda é pouco estudado e trabalhos abrangendo uma discussão mais ampla de cinética e isothermas de equilíbrio são pouco frequentes. Os resultados aqui apresentados são superiores àqueles encontrados na literatura para um material de origem semelhante aplicado na remoção de MTP como por exemplo o *biochar* de pinhas proposto por NAGHIPOUR e colaboradores (NAGHIPOUR et al., 2019), esse *biochar* apresenta Q_{max} de 179 mg g^{-1} segundo o modelo de isoterma de Langmuir. Ainda, o ajuste cinético é compatível com o modelo de PSO com tempo de equilíbrio de 60 minutos.

Tabela 11: Parâmetros cinéticos da adsorção de MTP em CM-0,5 e CM-1. Condições: Temperatura de 25°C, pH fixado em 8 e 20 mg de adsorvente.

	CM-0,5		CM-1	
	100 mg L ⁻¹	200 mg L ⁻¹	100 mg L ⁻¹	200 mg L ⁻¹
Ordem fracionária de Avrami				
q_t (mg g ⁻¹)	86,75	183,9	85,38	157,9
k_{AV} (min ⁻¹)	1,836	0,1326	0,6297	0,1549
n_{AV}	0,3116	0,6133	0,2836	0,3394
SD	0,6309	2,271	1,224	1,108
R^2	0,9991	0,9985	0,9968	0,9993
R^2_{adj}	0,9991	0,9983	0,9964	0,9992
$t_{9,5}$ (min)	18,42	44,33	76,05	163,6
$t_{0,5}$ (min)	0,1680	4,340	0,4360	2,192
Pseudo-primeira ordem				
q_t (mg g ⁻¹)	83,81	177,4	78,40	138,2
k_1 (min ⁻¹)	1,115	0,1474	0,7273	0,3147
SD	4,090	11,08	6,906	8,856
R^2	0,9627	0,9620	0,8911	0,8631
R^2_{adj}	0,9603	0,9596	0,8844	0,8545
Pseudo-segunda ordem				
q_t (mg g ⁻¹)	85,72	187,7	81, 57	146,4
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0013	0,00126	0,0138	0,0029
SD	3,566	3,538	4,099	15,19
R^2	0,9960	0,9962	0,9616	0,9535
R^2_{adj}	0,9958	0,9959	0,9592	0,9506

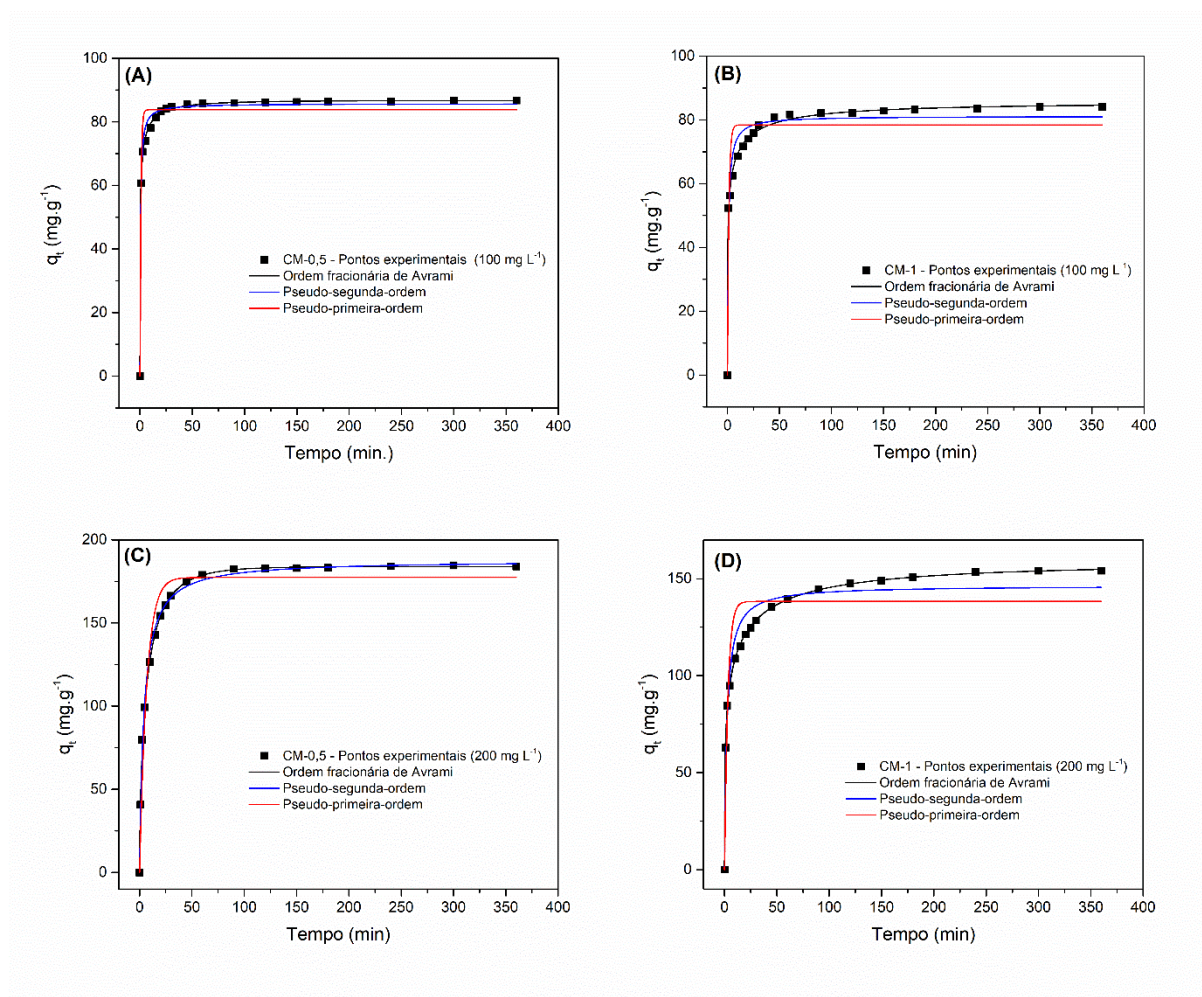


Figura 20: Cinética de adsorção de MTP em CM-0,5 (A) $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; (C) $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ e CM-1 (B) $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; (D) $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$.

5.3.3 Estudos de equilíbrio de adsorção de MTP

Os dados experimentais para o estudo de equilíbrio na faixa de temperatura de 15 a 35°C para adsorção de MTP em CM-0,5 e CM-1 são apresentados nas Figuras 21 e 22 e na Tabela 12. A análise dos gráficos e da Tabela mostra que o melhor ajuste entre dados experimentais e teóricos para CM-0,5 é obtido pelo modelo de Liu. Esse modelo apresenta valores $0,9944 < R^2_{Adj} < 0,9981$ mais próximo de 1 e menores valores de desvio padrão $3,764 < SD < 9,763$ quando comparado aos modelos de Langmuir e Liu. Ainda de acordo como o modelo de Liu $232,23 < Q_{max} < 242,09 \text{ mg g}^{-1}$.

O melhor ajuste de dados experimentais aos modelos teóricos para CM-1 também foi encontrado para o modelo de Liu, com $0.9829 < R^2_{adj} < 0.9986$ e $2.121 < SD < 8.075$, com $169,86 < Q_{max} < 199,58 \text{ mg g}^{-1}$.

A maior capacidade máxima de adsorção do CM-0,5 quando comparado ao CM-1 pode ser explicada pelas propriedades de textura dos materiais (ver Tabela 5). CM-0,5 possui área superficial específica e volume médio de poros 15% e 8,8% maiores que aquelas do CM-1. Portanto, a rota que utiliza menores percentuais de cloreto de níquel produziu carvões ativados magnéticos mais adequados para o processo de adsorção de MTP.

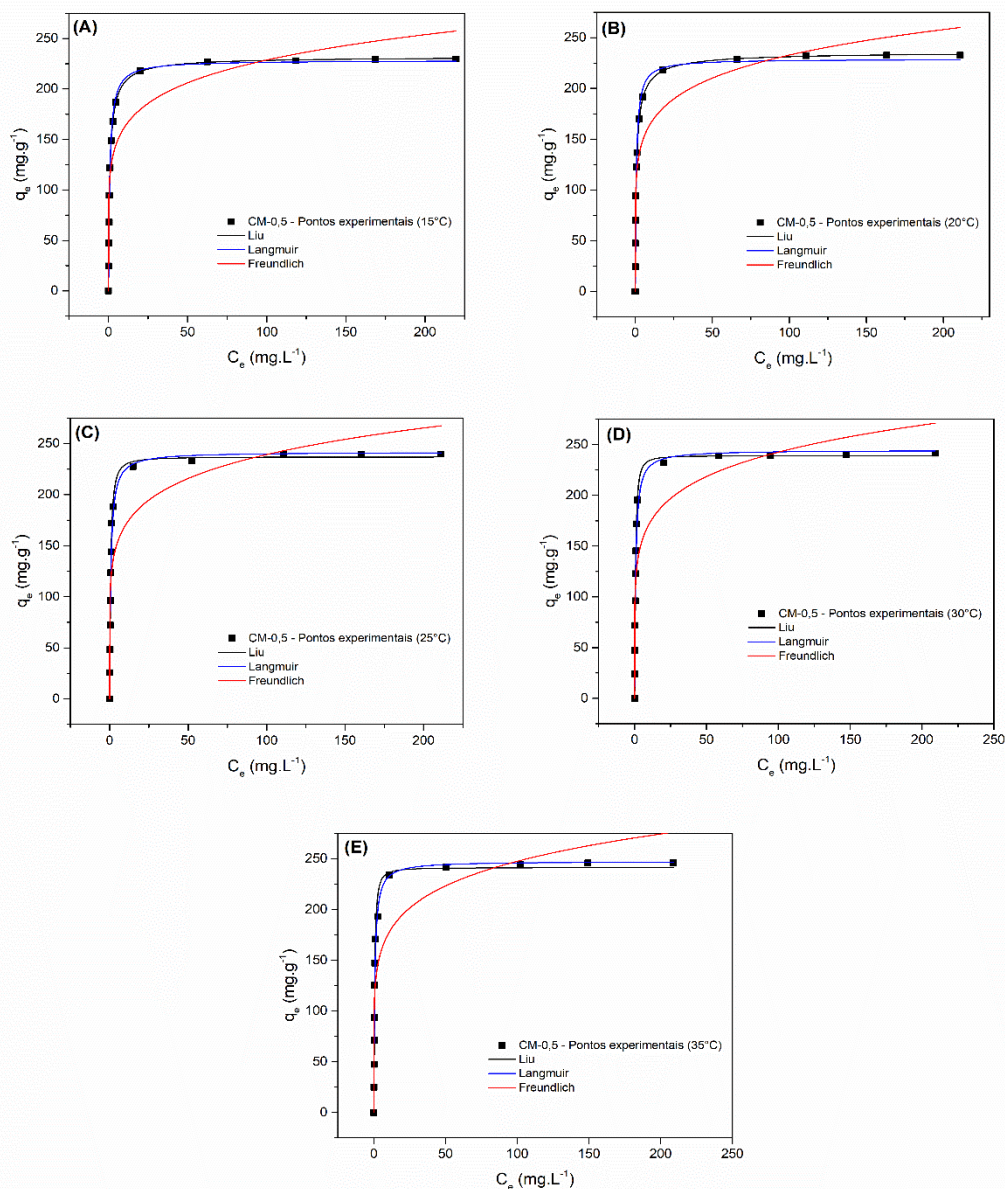


Figura 21: Isothermas de adsorção de MT em CM-0,5 (A) 15 °C; (B) 20 °C; (C) 25 °C; (D) 30 °C e (E) 35 °C. Condições: pH 8, tempo de contato 6h e 20 mg de adsorvente.

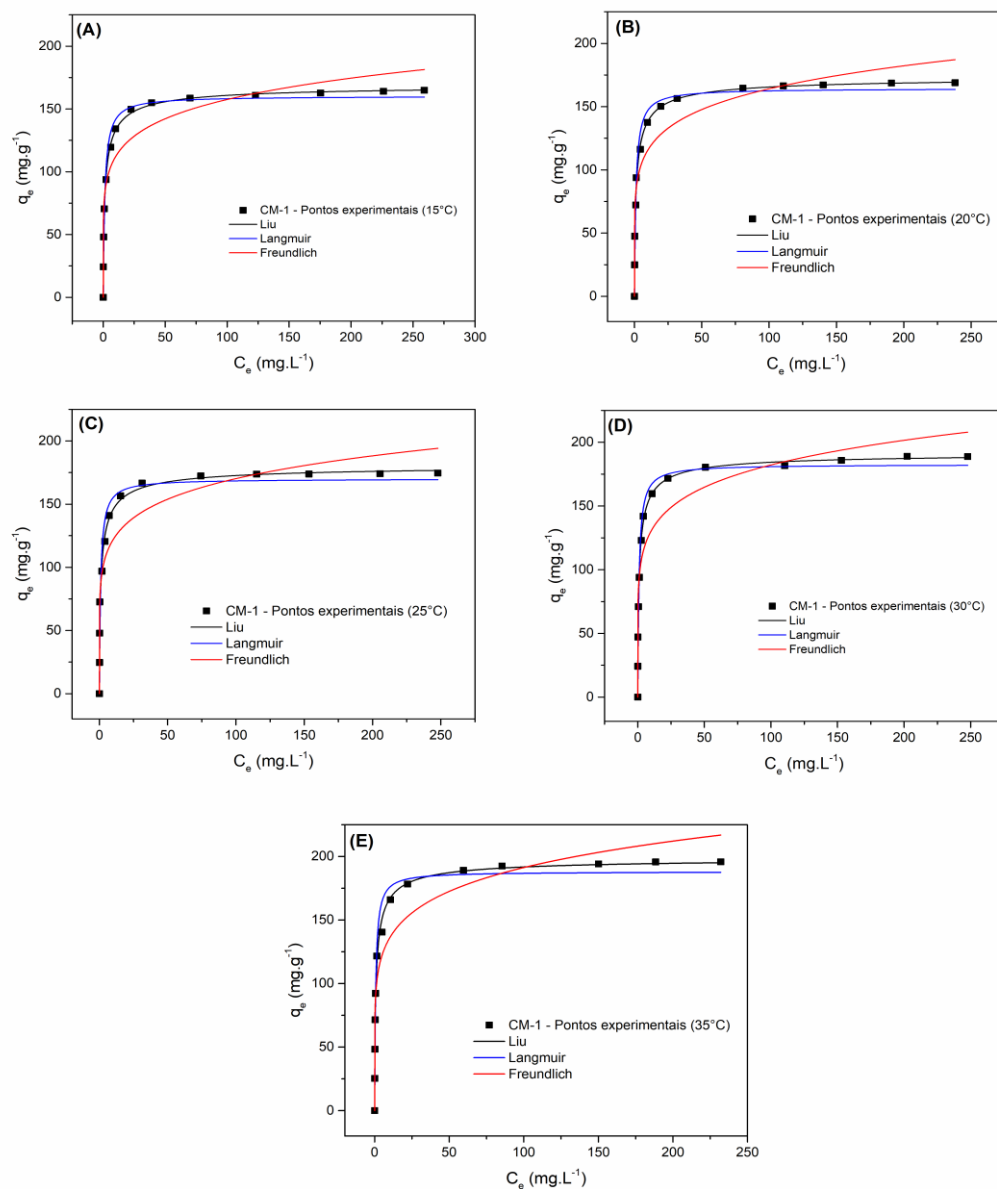


Figura 22: Isotermas de adsorção de MTP em CM-1 (A) 15 °C; (B) 20 °C; (C) 25 °C; (D) 30 °C e (E) 35 °C. Condições: pH 8, tempo de contato 6h e 20 mg de adsorvente.

Tabela 12: Parâmetros isotérmicos da adsorção de MTP em CM-0,5 e CM-1.

	CM-0,5					CM-1				
Temperature	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
Langmuir										
K_L (L mg ⁻¹)	1,118	1,405	1,300	1,357	1,469	0,7612	0,8547	1,042	1,032	1,421
Q_{max} (mg g ⁻¹)	228,4	228,9	241,8	244,6	247,5	160,2	164,3	169,9	182,6	188,1
R^2	0,9948	0,9912	0,9916	0,9816	0,9831	0,9851	0,9817	0,9647	0,9828	0,9788
R^2_{adj}	0,9944	0,9905	0,9909	0,9801	0,9817	0,9839	0,9802	0,9618	0,9814	0,9770
SD (mg g ⁻¹)	6,206	8,190	8,221	12,38	12,05	7,283	8,288	12,10	9,070	10,58
Freundlich										
K_F ((mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	114,5	117,8	120,6	121,3	124,7	79,69	81,61	87,17	93,22	188,08
n_F	6,655	6,761	6,719	6,644	6,719	6,757	6,594	6,883	6,870	1,421
R^2	0,8728	0,8896	0,8265	0,8157	0,8204	0,9086	81,61	0,8944	0,8983	0,9787
R^2_{adj}	0,8622	0,8804	0,8121	0,8004	0,8054	0,9009	6,594	0,8856	0,8898	0,9770
SD (mg g ⁻¹)	30,78	29,08	37,39	39,23	39,39	18,05	81,61	20,94	22,08	10,58
Liu										
Kg (L mg ⁻¹)	1,076	1,270	1,375	1,453	1,622	0,6428	0,7084	0,805	0,9035	1,054
Q_{max} (mg g ⁻¹)	232,2	236,7	236,9	239,1	241,3	169,8	174,1	181,8	192,2	199,6
n_L	1,149	1,293	0,7714	0,6953	0,7333	1,445	1,443	1,496	1,426	1,456
R^2	0,9966	0,9973	0,9984	0,9961	0,9898	0,9988	0,9948	0,9856	0,9968	0,9917
R^2_{adj}	0,9960	0,9968	0,9981	0,9954	0,9880	0,9986	0,9939	0,9829	0,9962	0,9902
SD (mg g ⁻¹)	5,209	4,751	3,764	5,925	9,763	2,121	4,608	8,075	4,056	6,892

5.3.4 Termodinâmica da adsorção de MTP

Os dados termodinâmicos que descrevem a adsorção de MTP em CM-0,5 e CM-1 são apresentados na Tabela 13. Como pode ser visto, o processo para ambos os adsorventes é espontâneo e favorável na faixa de temperaturas avaliada (15 – 35°C) uma vez que $\Delta G^\circ < 0$. A natureza do processo de adsorção pode ser definida pela análise do ΔH° . A entalpia para CM-0,5 foi de 14,13 kJ mol⁻¹ e para CM-1 o valor correspondente foi 18,17 kJ mol⁻¹. Uma vez que $\Delta H^\circ < 20$ kJ mol⁻¹, a natureza das interações que descrevem a adsorção de MTP em CM é compatível com processos físicos. Ainda, valores positivos de ΔH° caracterizam processos endotérmicos (MACHADO et al., 2016). Valores de $\Delta S^\circ > 0$ implicam aleatoriedade no processo de adsorção, ou seja quando o MTP é transferido da fase líquida para a superfície do adsorvente a entropia aumenta (MACHADO et al., 2016).

Tabela 13: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de MTP em CM-0,5 e CM-1.

Temperature (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)		ΔH° (kJ mol ⁻¹)		ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	
	CM-0,5	CM-1	CM-0,5	CM-1	CM-0,5	CM-1
15	-32,37	-31,13	14,13	18,17	161,6	170,9
20	-33,33	-31,91				
25	-34,10	-32,77				
30	-34,81	-33,61				
35	-35,66	-34,55				

5.3.5 Tratamento de efluente sintético utilizando CM-0,5 e CM-1

A Figura 23, apresenta um estudo da eficiência de remoção dos adsorventes magnéticos preparados frente a um efluente sintético contendo compostos orgânicos e inorgânicos diluídos (com composição apresentado na Tabela 4). O CM-0,5 apresentou capacidade de remoção de 98,65% dos poluentes presentes no efluente, enquanto para CM-1 a eficiência de remoção foi de 97,41%. Esses resultados mostram que mesmo na presença de mistura de CPE os adsorventes magnéticos apresentam boa capacidade de adsorção, o que demonstra o potencial da biomassa de acácia negra como precursor orgânico para produção de adsorventes. Biomassa essa abundante no Brasil, especialmente na região sul por se tratar de um tipo de árvore de reflorestamento.

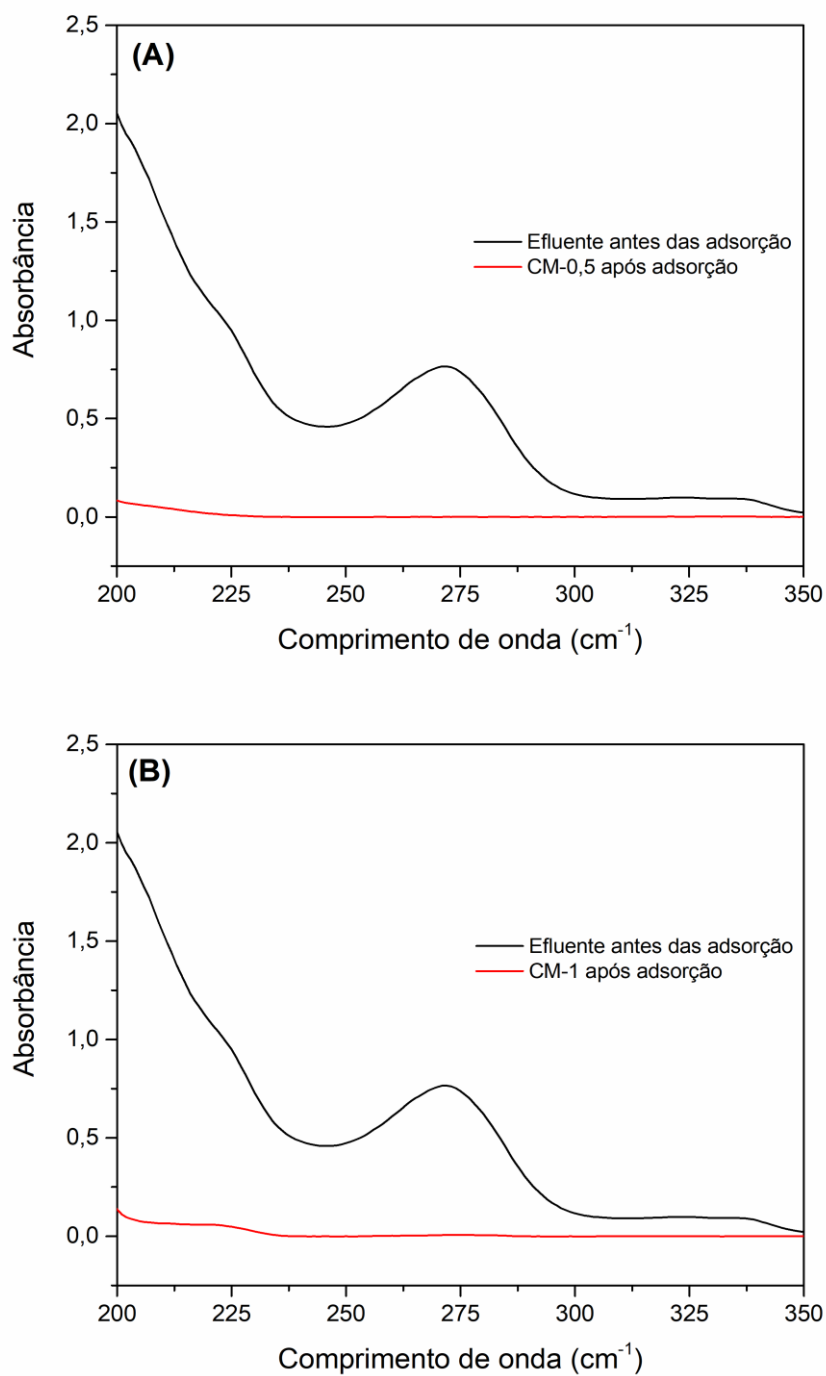


Figura 23: Espectro de um efluente simulado antes de depois do processo de adsorção com (A) CM-0,5 e (B) CM-1.

6. Conclusão

Com base nos resultados aqui apresentados foi possível verificar que nanotubos de carbono e compósitos magnéticos podem ser aplicados com eficiência na remoção de contaminantes de preocupação emergente.

Com relação ao estudo que utilizou nanotubos de carbono como adsorvente, verificou-se que NTCPS e NTCPM foram aplicados com sucesso na remoção do anti-inflamatório diclofenaco de potássio de soluções aquosas. Tal êxito está associado as propriedades de textura desses materiais, bem como dos grupos funcionais presentes na superfície. A partir das análises por espectroscopia na região do infravermelho e Raman, foi possível verificar que os grupos OH, C=O e C–O e os anéis aromáticos das superfícies dos NTC desempenham um papel importante na interação com as moléculas do fármaco. Além disso, foi visualizado um forte efeito retirador de elétrons exercido pela molécula de DP na superfície dos NTC.

Os dados cinéticos experimentais foram melhor ajustados ao modelo da ordem fracionária de Avrami, que revelou uma rápida cinética de adsorção, mesmo em altas concentrações (até 160 mg L⁻¹) com $t_{0,95}$ de apenas 27,22 e 28,51 minutos para NTCPS e NTCPM, respectivamente.

Os dados isotérmicos da adsorção de DP em NTC tiveram melhor ajuste com modelo de Liu. Em pH de 5,5 e temperatura de 40 °C, a capacidade máxima de adsorção do DP por NTCPS e NTCPM foram, respectivamente 150,3 e 77,54 mg g⁻¹. As propriedades de textura do NTCPS mostram que eles fornecem mais locais de interação com as moléculas do fármaco quando comparado ao NTCPM, o que justifica sua maior capacidade de adsorção.

Com base em estudos espectroscópicos e termodinâmicos, pode-se presumir que as interações de ligação de hidrogênio e π - π desempenham um papel significativo na adsorção de DP em NTC.

Para o tratamento de efluentes simulados, os adsorventes mostraram-se promissores para remover uma combinação de produtos farmacêuticos em um meio contendo sal dissolvido e outras substâncias químicas usuais, esse estudo indica o potencial desses materiais para aplicações práticas no tratamento de águas residuais, especialmente aquelas poluídas com contaminantes de preocupação emergente.

No que diz respeito ao estudo que envolveu os CM e o MTP é possível concluir que foi possível produzir compósitos magnéticos, em uma única etapa utilizando rota assistida por micro-ondas, com propriedades de textura e comportamentos ferromagnéticos interessantes para aplicação em adsorção. Ainda, os compósitos preparados apresentaram partículas de níquel

nanoestruturadas, com diâmetro médio de cristalito de 26,26 nm para CM-0,5 e 29,62 nm para CM-1.

Os dados cinéticos experimentais apresentaram melhor ajuste com o modelo de ordem fracionária de Avrami que mostrou rápida cinética de adsorção para CM-0,5 em concentrações de até 200 mg L⁻¹, com $t_{0,95}$ de 44,33 minutos.

As isotermas de adsorção apresentaram melhor ajuste com o modelo de Liu. Em pH 8 e 35°C CM 0,5 apresenta $Q_{max} = 241,3$ mg g⁻¹ e o valor correspondente para CM-1 é de 199,6 mg g⁻¹.

Como consideração final, com base nos resultados obtidos pode-se concluir que os adsorventes aqui apresentados possuem grande potencial para aplicações no tratamento de efluentes/águas que contém contaminantes de preocupação emergente. Portanto, esse trabalho indica a promissora utilização de NTC como adsorventes de alto desempenho e, também de compósitos magnéticos obtidos utilizando um tipo de biomassa abundante de origem agroindustrial.

7 Sugestões para trabalhos futuros

Como perspectivas futuras para continuação desse trabalho pode ser proposto:

- Buscando corroborar os resultados obtidos através das técnicas espectroscópicas para a elucidação das interações entre NTC e DP seria interessante utilizar a técnica de XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) para definir a composição elementar, bem como o estado químico e eletrônico das amostras;
- Realizar estudos teóricos de interação entre NTC e DP;
- Utilizar as técnicas de espectroscópicas na região do infravermelho e Raman para elucidar o mecanismo de adsorção de MTP e CM;
- Testar diferentes proporções de materiais precursores na preparação do compósito magnético;
- Testar a eficiência dos adsorventes na remoção de outros contaminantes de preocupação emergente.

8 Limitações de trabalho de pesquisa

Para a correta avaliação do alcance dos resultados aqui obtidos, devem ser consideradas as seguintes limitações no trabalho experimental realizado:

- Por se tratar de um projeto experimental, dificuldades de caráter técnico-científico são, infelizmente, comuns. Entre as principais dificuldades encontradas destacam-se problemas relacionados a manutenção de equipamentos e acesso a alguns equipamentos de caracterização, que são fundamentais para o pleno desenvolvimento do projeto. Ainda, os constantes problemas com a infraestruturas (especialmente no que diz respeito a fornos de síntese) geraram dificuldades nos processos de preparação dos adsorventes.

- A pesquisa científica, foi extremamente prejudicada pela pandemia do novo Coronavírus SARS-CoV2. Devido a essa situação, as atividades presenciais na Universidade Federal de Pelotas ficaram suspensas por um longo período (~ 2 anos), o que impossibilitou a realização de algumas etapas experimentais do projeto.

9 Referências Bibliográficas

- ABO EL NAGA, A. O. et al. Fast removal of diclofenac sodium from aqueous solution using sugar cane bagasse-derived activated carbon. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 9–19, 2019.
- AGEFLOR. O setor de base florestal no Rio Grande do Sul 2020 ano base 2019. **Associação Gaúcha de Empresas Florestais**, p. 84, 2020.
- AHMAD, A. et al. The potential of biochar-based catalysts in advanced treatment technologies for efficacious removal of persistent organic pollutants from wastewater: A review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 187, p. 470–496, 2022.
- ALESSANDRETTI, I. et al. Removal of diclofenac from wastewater: A comprehensive review of detection, characteristics and tertiary treatment techniques. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, 2021.
- ÁLVAREZ-TORRELLAS, S. et al. Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 936–947, 2016.
- ANVISA, 2011. Portaria n° 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acesso em 21/11/2022.
- ANVISA, 2017. Portaria de consolidação n° 5, de 28 de setembro de 2017. Disponível em: http://portalsinan.saude.gov.br/images/documentos/Legislacoes/Portaria_Consolidacao_5_28_SETEMBRO_2017.pdf. Acesso em 21/11/2022.
- ANVISA, 2021. Portaria GM/MS n° 888, de 4 de maio de 2021. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_07_05_2021.html. Acesso em 21/11/2022.
- ARAUJO, L. A. et al. Diclofenac adsorption using a low-cost adsorbent derived from *Guazuma ulmifolia* Lam. fruit via chemical and thermal treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, 2021.
- AWITDRUS R. K. M. et al. Effect of Chemical Activation on the Physical Properties of Activated Carbon from Banana Empty Fruit Bunches as Heavy Metal Adsorbent. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1655, n. 1, p. 012010, out. 2020.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- BARROS, E. B. et al. Charge transfer effects in acid treated single-wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, n. 12, p. 2495–2500, 2005.
- BASHEER, A. A. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 261, p. 583–593, 2018.

BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2015.

BERNARDO, M. et al. High efficacy on diclofenac removal by activated carbon produced from potato peel waste. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 8, p. 1989–2000, 2016.

BHADRA, B. N.; SEO, P. W.; JHUNG, S. H. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 301, p. 27–34, 2016.

BIERDEL, M. et al. Industrial production of multiwalled carbon nanotubes. **physica status solidi (b)**, v. 244, n. 11, p. 3939–3943, nov. 2007.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Impact of coal matrix strains on the evolution of permeability. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.

CARVALHO, C. DE O. et al. Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies on the adsorption of ciprofloxacin by activated carbon produced from Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 5, p. 4690–4702, 2019.

CAZETTA, A. L. et al. Magnetic Activated Carbon Derived from Biomass Waste by Concurrent Synthesis: Efficient Adsorbent for Toxic Dyes. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 3, p. 1058–1068, 2016.

CHOI, S. et al. Substituent Effects on the Vibrational Properties of the CN Stretch Mode of Aromatic Nitriles: IR Probes Useful for Time-resolved IR Spectroscopy. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 16, n. 18, p. 2626–2632, 2021.

CRS, 2022, C. Water Security Strategy for 2030. **Catholic Relief Services**, p. 11, 2020.

CUNHA, R. et al. Raman spectroscopy revealing noble gas adsorption on single-walled carbon nanotube bundles. **Carbon**, v. 127, p. 312–319, fev. 2018.

DANESHKHAH, M.; HOSSAINI, H.; MALAKOOTIAN, M. Removal of metoprolol from water by sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3490–3499, 2017.

DANISH, M.; AHMAD, T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 87, n. October 2017, p. 1–21, 2018.

DAS, S. et al. Synthesis and characterization of self-organized multilayered graphene-carbon nanotube hybrid films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 20, p. 7289–7295, 2011.

DE AZEVEDO, C. F. et al. Comprehensive adsorption and spectroscopic studies on the interaction of carbon nanotubes with diclofenac anti-inflammatory. **Chemical Engineering Journal**, v. 454, n. P2, p. 140102, 2023.

DEJANG, N.; SOMPRASIT, O.; CHINDARUKSA, S. A Preparation of Activated Carbon

from Macadamia Shell by Microwave Irradiation Activation. **Energy Procedia**, v. 79, p. 727–732, nov. 2015.

DÍAZ-FLORES, P. E. et al. Adsorption of Organic Compounds onto Multiwall and Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes: Insights into the Adsorption Mechanisms. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 228, n. 4, 2017.

EBELEGI, A. N.; AYAWEI, N.; WANKASI, D. Interpretation of Adsorption Thermodynamics and Kinetics. **Open Journal of Physical Chemistry**, v. 10, n. 03, p. 166–182, 2020.

EL-SHEIKH, A. H.; QAWARIQ, R. F.; ABDELGHANI, J. I. Adsorption and magnetic solid-phase extraction of NSAIDs from pharmaceutical wastewater using magnetic carbon nanotubes: Effect of sorbent dimensions, magnetite loading and competitive adsorption study. **Environmental Technology and Innovation**, v. 16, p. 100496, nov. 2019.

ESCOBAR, O. DOS S. et al. Utilization of different parts of *Moringa oleifera* Lam. seeds as biosorbents to remove Acid Blue 9 synthetic dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105553, ago. 2021.

FANG, G. et al. Periodate activated by manganese oxide/biochar composites for antibiotic degradation in aqueous system: Combined effects of active manganese species and biochar. **Environmental Pollution**, v. 300, n. October 2021, p. 118939, 2022.

FENG, Z. et al. Microwave carbonized cellulose for trace pharmaceutical adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 346, n. April, p. 557–566, 2018.

The global activated carbon market is projected to grow from \$4.98 billion in 2022 to \$7.73 billion in 2030, at a CAGR of 5.6% in forecast period, 2022-2030. **Fortune business**, 2022. Disponível em: <https://www.fortunebusinessinsights.com/activated-carbon-market-102175>. Acesso em: 20/11/2022.

FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **Phys. Chem. Soc.**, v. 40, p. 1361–1368, 1906.

GADORE, V.; AHMARUZZAMAN, M. Smart materials for remediation of aqueous environmental contaminants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106486, 2021.

GIL, A.; SANTAMARÍA, L.; KORILI, S. A. Removal of Caffeine and Diclofenac from Aqueous Solution by Adsorption on Multiwalled Carbon Nanotubes. **Colloids and Interface Science Communications**, v. 22, n. December 2017, p. 25–28, 2018.

GÓMEZ-AVILÉS, A. et al. Equilibrium, kinetics and breakthrough curves of acetaminophen adsorption onto activated carbons from microwave-assisted FeCl₃-activation of lignin. **Separation and Purification Technology**, v. 278, 2022.

HIEW, B. Y. Z. et al. Adsorptive decontamination of diclofenac by three-dimensional graphene-based adsorbent: Response surface methodology, adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Environmental Research**, v. 168, n. September 2018, p. 241–253, 2019a.

HIEW, B. Y. Z. et al. Adsorptive removal of diclofenac by graphene oxide: Optimization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 98, p. 150–162, maio 2019b.

HIGA, R. C. V. et al. Acácia-negra. In: MONTEIRO, J. E. B. A. (Ed.). . **Agrometeorologia dos Cultivos: O fator meteorológico na produção agrícola**. 1º Edição ed. Brasília - DF: [s.n.]. p. 311–319.

HIGGINS, P.; SIDDIQUI, S. H.; KUMAR, R. Design of novel graphene oxide/halloysite nanotube@polyaniline nanohybrid for the removal of diclofenac sodium from aqueous solution. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 17, n. September 2021, 2022.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, nov. 1991.

Jauris, I. M. et al. Adsorption of sodium diclofenac on graphene: A combined experimental and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 3, p. 1526–1536, 2016.

JUNG, C. et al. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: Experimental and molecular modeling study. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 1–9, 2015.

KHAN, S. et al. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. **Environmental Research**, v. 207, n. December 2021, p. 112609, 2022.

KHELFA, A. et al. Microwave-assisted pyrolysis of pine wood sawdust mixed with activated carbon for bio-oil and bio-char production. **Processes**, v. 8, n. 11, p. 1–12, 2020.

KUMAR, M. et al. Critical review on negative emerging contaminant removal efficiency of wastewater treatment systems: Concept, consistency and consequences. **Bioresource Technology**, v. 352, n. February, 2022a.

KUMAR, R. et al. A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 6, n. March, p. 100219, 2022b.

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

LEHMAN, J. H. et al. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes **Carbon**, v. 49, n.8, p. 2581–2602, 2011.

LI, et al. The multi-mechanisms and interlayer configurations of metoprolol uptake on montmorillonite. **Chemical Engineering Journal**, v. 371, n. November 2018, p. 378–379, set. 2019.

LI, Z. et al. Contrasting mechanisms of metoprolol uptake on kaolinite and talc. **Chemical Engineering Journal**, v. 272, p. 48–57, 2015.

LIMA, D. R. et al. Comparison of acidic leaching using a conventional and ultrasound-assisted method for preparation of magnetic-activated biochar. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, 2021a.

LIMA, É. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. In: **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications. Carbon Nanostructures**, Chapter 3, p. 33–69, 2015.

LIMA, E. C. et al., in **Green Technologies for the Defluoridation of Water**. Chapter 3, Elsevier, 2021b. p. 41-88

LIMA, É. C. et al., Comments on “Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant. **Journal of Molecular Liquids**, n. 322, p. 114980, 2021c.

LIU, Y. et al. A general model for biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by aerobic granules. **Journal of Biotechnology**, v. 102, n. 3, p. 233–239, 2003.

LOPES, E. C. N. et al. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 2, p. 542–547, 2003.

LÜTKE, S. F. et al. Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103396, 2019.

MACHADO, F. M. et al. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1122–1131, 2011.

MACHADO, F. M. et al. Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: Experiment and theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 31, p. 11139–11153, 2012.

MACHADO, F. M. et al. Carbon Nanomaterials. In: BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. (Eds.). **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications. Carbon Nanostructures**. Carbon Nanostructures. Springer, Chapter 2, 2015. p. 11–32.

MACHADO, F. M. et al. Adsorption of Alizarin Red S Dye by Carbon Nanotubes: An Experimental and Theoretical Investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 32, p. 18296–18306, 2016.

MAIA, G. S. et al. Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Powder Technology**, v. 345, p. 140–150, 2019.

MARSON, E. O. et al. A review toward contaminants of emerging concern in Brazil:

Occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices. **Science of the Total Environment**, v. 836, 2022.

MATOS, T. et al. Using Magnetized (Fe_3O_4 / Biochar Nanocomposites) and Activated Biochar as Adsorbents to Remove Two Neuro-Active Pesticides from Waters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 10, p. 1975–1987, 2017.

MISHRA, N. S. et al. Engineered carbon nanotubes: Review on the role of surface chemistry, mechanistic features, and toxicology in the adsorptive removal of aquatic pollutants. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 4, p. 1040–1055, 2018.

MOHAMED, A. K.; MAHMOUD, M. E. Metoprolol beta-blocker decontamination from water by the adsorptive action of metal-organic frameworks-nano titanium oxide coated tin dioxide nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 309, 2020.

MUBARAK, N. M. et al. Synthesis of palm oil empty fruit bunch magnetic pyrolytic char impregnating with FeCl_3 by microwave heating technique. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 265–275, 2014.

MUBARAK, N. M. et al. Plam oil empty fruit bunch based magnetic biochar composite comparison for synthesis by microwave-assisted and conventional heating. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 120, p. 521–528, 2016.

NAGHIPOUR, D. et al. Removal of metoprolol from aqueous solutions by the activated carbon prepared from pine cones. **Environmental Health Engineering and Management**, v. 6, n. 2, p. 81–88, 2019.

NanoAmor. Nanostructured & Amorphous Material, Inc. **Carbon Nanotubes and Nanofibers**. Disponível em https://www.nanoamor.com/carbon_nanotubes___nanofibers. Acesso em 01/12/2022.

NCIBI, M. C.; SILLANPÄÄ, M. Optimized removal of antibiotic drugs from aqueous solutions using single, double and multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 298, p. 102–110, 2015.

NGUYEN, D. T. et al. Adsorption process and mechanism of acetaminophen onto commercial activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, 2020.

OUMABADY, S. et al. Kinetic and isotherm insights of Diclofenac removal by sludge derived hydrochar. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1–13, 2022.

PEDROSA, M. et al. Spirulina-based carbon bio-sorbent for the efficient removal of metoprolol, diclofenac and other micropollutants from wastewater. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 18, p. 100720, 2022.

PIRES, B. C. et al. Removal of a non-steroidal anti-inflammatory by adsorption on polypyrrole/multiwalled carbon nanotube composite—Study of kinetics and equilibrium in aqueous medium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 578, n. February, p. 123583, 2019.

QIU, B. et al. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges. **Separation and Purification Technology**, v. 300, n. August, p. 121925, 2022.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. **Environmental Pollution**, v. 280, p. 116995, 2021.

RATHINAVEL, S.; PRIYADHARSHINI, K.; PANDA, D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 268, n. February, p. 115095, 2021.

RIGUETO, C. V. T. et al. Adsorption of diclofenac sodium by composite beads prepared from tannery wastes-derived gelatin and carbon nanotubes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 105030, fev. 2021.

RODRIGUES, D. L. C. et al. Adsorption of amoxicillin onto high surface area-activated carbons based on olive biomass: kinetic and equilibrium studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 33, p. 41394–41404, 18 nov. 2020.

ROMERO, V. et al. Adsorption and Photocatalytic Decomposition of the beta-Blocker Metoprolol in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: Kinetics, Intermediates, and Degradation Pathways. **Efficient Management of Wastewater from Manufacturing: New Treatment Technologies**, v. 2013, p. 179–202, 2015.

SAUCIER, C. et al. Comparison of a Homemade Bacuri Shell Activated Carbon With Carbon Nanotubes for Food Dye Removal. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 43, n. 10, p. 1389–1400, 2015a.

SAUCIER, C. et al. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p. 18–27, 2015b.

SELVARAJ, M. et al. Application and prospects of carbon nanostructured materials in water treatment: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, n. September 2019, 2020.
SHAMSUDIN, M. S. et al. Performance and interactions of diclofenac adsorption using Alginate/Carbon-based Films: Experimental investigation and statistical physics modelling. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, n. August 2021, 2022.

SHER, F. et al. Removal of micropollutants from municipal wastewater using different types of activated carbons. **Journal of Environmental Management**, v. 278, n. P2, p. 111302, 2021.

SILVA, J. S. DA et al. Preparation of an alternative adsorbent from Acacia Mearnsii wastes through acetosolv method and its application for dye removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 386–394, 2018.

SMITH, B. **Infrared Spectral Interpretation. A Systematic Approach**, CRC Press, Boca Raton, 1999. [s.l.: s.n.].

SOPHIA A., C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by

adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, n. December 2017, p. 1–17, 2018.

SOUSA, É. et al. Science of the Total Environment Optimizing microwave-assisted production of waste-based activated carbons for the removal of antibiotics from water. **Science of the Total Environment**, v. 752, p. 141662, 2021.

TEIXEIRA, R. A. et al. Preparation of hybrids of wood sawdust with 3-aminopropyl-triethoxysilane. Application as an adsorbent to remove Reactive Blue 4 dye from wastewater effluents. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 125, p. 141–152, ago. 2021.

THUE, P. S. et al. Preparation, characterization and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 1067–1080, 2016.

THUE, P. S. et al. Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 486, p. 163–175, 2017.

THUE, P. S. et al. Single-step pyrolysis for producing magnetic activated carbon from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed and nickel(II) chloride and zinc(II) chloride. Application for removal of nicotinamide and propanolol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, n. March, p. 122903, 2020.

THUE, P. S. et al. Comparative studies of physicochemical and adsorptive properties of biochar materials from biomass using different zinc salts as activating agents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107632, 2022.

TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017.

WAMBA, A. G. N. et al. Preparation, characterization of titanate nanosheet–pozzolan nanocomposite and its use as an adsorbent for removal of diclofenac from simulated hospital effluents. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 102, p. 321–329, 2019.

WANG, H. et al. A simple, one-step hydrothermal approach to durable and robust superparamagnetic, superhydrophobic and electromagnetic wave-absorbing wood. **Scientific Reports**, v. 6, n. September, p. 2–11, 2016.

WANG, W. et al. Cr(VI) removal from aqueous solution with bamboo charcoal chemically modified by iron and cobalt with the assistance of microwave. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 25, n. 9, p. 1726–1735, 2013.

WEI, H. et al. Regenerable granular carbon nanotubes/alumina hybrid adsorbents for diclofenac sodium and carbamazepine removal from aqueous solution. **Water Research**, v. 47, n. 12, p. 4139–4147, 2013.

WU, L. et al. Effective adsorption of diclofenac sodium from neutral aqueous solution by low-cost lignite activated cokes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, n. September 2019,

2020.

YANG, D. et al. Experimental Study on Preparation of Straw Activated Carbon by Microwave Heating. **Procedia Engineering**, v. 205, p. 3538–3544, 2017.

YI, Y. et al. Magnetic biochar for environmental remediation: A review. **Bioresource Technology**, v. 298, n. September 2019, 2020.

YIN, Z. et al. Activated magnetic biochar by one-step synthesis: Enhanced adsorption and coadsorption for 17 β -estradiol and copper. **Science of the Total Environment**, v. 639, p. 1530–1542, 2018.

ZHAO, Q. et al. Preparation and Application in Water Treatment of Magnetic Biochar. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 9, n. October, p. 1–10, 2021.

ZHENG, X. et al. Facile synthesis of Fe₃O₄ @MOF-100(Fe) magnetic microspheres for the adsorption of diclofenac sodium in aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 31, p. 31705–31717, 2018.

Apêndices

Apêndice A: Produção textual desenvolvida durante o doutoramento.

Artigo 1:

DE AZEVEDO, C. F.; MACHADO, F. M.; DE SOUZA, N. F.; SILVEIRA, L. L.; LIMA, E. C.; ANDREAZZA, R.; BERGAMNN, C. P. Comprehensive adsorption and spectroscopic studies on the interaction of carbon nanotubes with diclofenac anti-inflammatory. **Chemical Engineering Journal**, v. 454, n. P2, p. 140102, 2023.

Artigo 2:

ESCOBAR, O. S.; DE AZEVEDO C. F.; SWAROWSKY, A.; ADEBAYO, M. A.; SCHADECK, M. N.; MACHADO, F. M. Utilization of different parts of *Moringa oleifera* Lam. seeds as biosorbents to remove Acid Blue 9 synthetic dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105553, ago. 2021.

Artigo 3:

LEMOS, R. M. J.; BALBONI, R. D. C.; CHOLANT, C. M.; AZEVEDO, C. F.; PAWLICKA, A.; GUNGEL, A.; FLORES, W. H. AVELLANEDA, C. O. Molybdenum doping effect on sol-gel Nb₂O₅:Li⁺ thin films: Investigation of structural, optical and electrochromic properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 134, p. 105995, 2021.

Artigo 4:

RODRIGUES, D. L. C.; MACHADO, F. M.; OSÓRIO, A. G.; DE AZEVEDO, C. F.; LIMA, E. C.; DA SILVA, R. S. ; LIMA, D.R.; GONÇALVES, F. M. Adsorption of amoxicillin onto high surface area-activated carbons based on olive biomass: kinetic and equilibrium studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 41394-41404, 2020.

Artigo 5:

MOURA, E.A.; CHOLANT, C.M.; BALBONI, R.D.C.; WESTPHAL, T.M.; LEMOS, R.M.J.; AZEVEDO, C.F.; GÜNDEL, A.; FLORES, W.H.; GOMEZ, J.A.; ELY, F.; PAWLICKA, A.; AVELLANEDA, C.O. Electrochemical properties of thin films of V₂O₅ doped with TiO₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 119, p. 1-8, 2018.

Artigo 6:

Balboni, R. D. C.; Lemos, R. M. J ; MOURA, E. A. ; CHOLANT, C. M. ; AZEVEDO, C. F. ; CALDEIRA, I. M. ; GÜNDEL, A. ; FLORES, W. H. ; PAWLICKA, A. ; AVELLANEDA, C. O. . Electrochemical, UV-Vis, and microscopical characteristics of sol-gel CeO₂:V₂O₅ thin film. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 29, p. 16911-16920, 2018.