



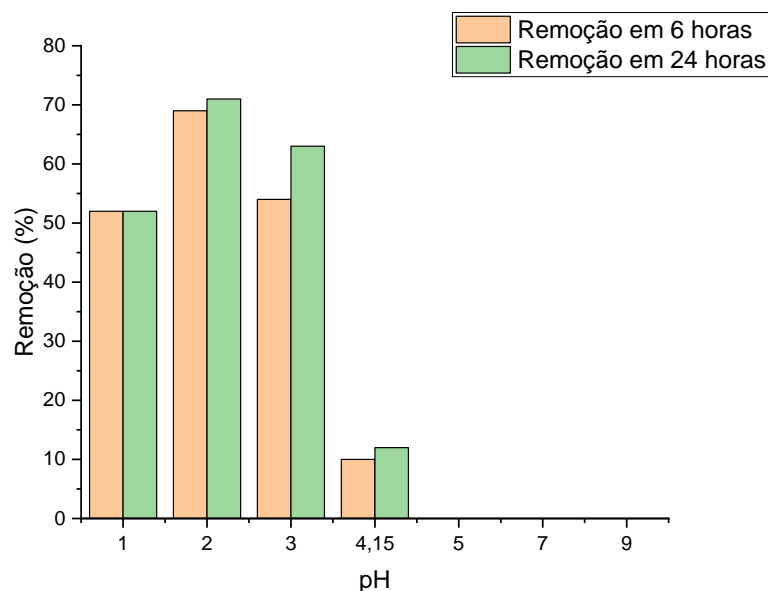






## RESULTADOS E DISCUSSÕES

O primeiro teste realizado foi o de influência do pH. A realização deste teste auxilia a verificar em qual pH ocorre a melhor remoção de DCF em solução aquosa e, a partir do resultado deste teste, é estabelecido um pH para iniciar os seguintes. Dessa forma, os resultados do teste de influência do pH para 6h e 24h de remoção estão apresentados na Figura 5.



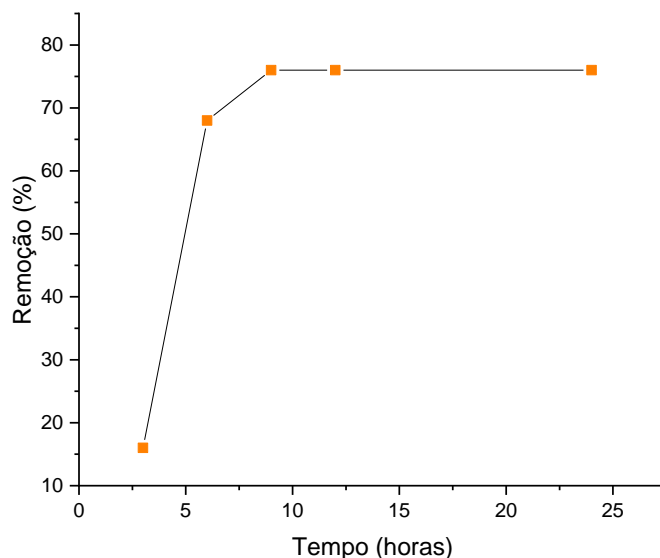
**Figura 5: Influência do pH na remoção de diclofenaco sódico por TiNT-H.**

O pH é um parâmetro importante que interfere na eficiência da remoção devido ao fato de afetar a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Foi observado que a melhor remoção de diclofenaco sódico ocorreu em pH 2, com um total de 69% e 71% de remoção do fármaco em 6h e 24h, respectivamente. Neste pH, a concentração final foi de aproximadamente 2,264mg/L e 2,067mg/L de um total de 7,421mg/L e 7,224mg /L. Vale ressaltar que nos pHs 5, 7 e 9, não houve remoção do fármaco.

Levando-se em consideração que o do ponto de carga zero (pH<sub>pzc</sub>) dos TiNT-H é 6,4, a superfície deste adsorvente torna-se negativa para valores acima deste pH e negativa abaixo. O DCF, por outro lado, apresenta carga negativa aniônica acima de seu pK<sub>a</sub> (4,15), devido à dissociação das moléculas em ânions carboxilados. Assim, para os pHs 5 e 6, a adsorção do DCF em TiNT-H ocorreria por atração eletrostática, tendo em vista a superfície positiva do adsorvente (pH < pH<sub>pzc</sub> = 6,4) e a forma aniônica do DCF (pH > pK<sub>a</sub> = 4). Contudo, não foi possível observar tal interação relacionando o aumento do pH ao percentual de remoção, com exceção do pH 4, que removeu uma pequena porcentagem do fármaco, de 10% em 6 horas e 12% em 24 horas. Este mesmo cenário foi observado por Franco (2018), que realizou estudos de adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado. Por fim, o inexistente percentual de remoção do DCF nos pHs 7 e 9 decorre da repulsão entre a superfície negativa dos nanotubos (pH > pH<sub>pzc</sub>), e a forma negativa da molécula de DCF.

Cabe ressaltar que a redução na porcentagem de remoção de DCF com o aumento do pH corrobora com estudos realizados anteriormente, como por exemplo na adsorção em carvão ativado e Moringa oleifera (VIOTTI et al. 2019), em geotita (ZHAO, LIU, QIN, 2017) e, em estrutura metal-orgânica 3D baseada em Cu (II) (LIU et al. 2018), entre outros. Além disso, estudos reportados na literatura também apresentaram a melhor remoção de DCF em pH 2, como utilizando biocarvão produzido de pinha e de estrume de porco como adsorvente, com pH<sub>pzc</sub> de 8,5 e 11,2, respectivamente (LONAPPAN et al., 2017) e utilizando caroço de azeitona como adsorvente, com pH<sub>pzc</sub> de 6,53 (LAROUS, 2016).

A partir dos estudos de influência do pH, foi adotado o melhor resultado (pH = 2) para a realização dos testes da influência do tempo de contato na remoção do poluente. Para determinar esta influência, foi investigado o percentual de remoção de diclofenaco sódico em TiNT-H em diferentes tempos de contato. Este teste é uma ferramenta importante para verificar o período de tempo em que ocorre um equilíbrio. Dessa forma, a Figura 6 apresenta os resultados teste ensaio.



**Figura 6: Influência no tempo de contato na remoção de diclofenaco sódico por TiNT-H.**

A influência no tempo de contato é um parâmetro de grande importância nos processos de adsorção, tendo em vista que explica o quanto rapidamente ocorre a taxa de adsorção.

A partir da análise do gráfico (Figura 6), pode-se observar que o equilíbrio de adsorção ocorre após um tempo de 9 horas de contato entre o adsorvato e adsorvente. Neste período, a porcentagem máxima de remoção do fármaco chegou a 79%. Foram observados na literatura porcentagens de remoção de 56,73% utilizando biocarvão produzido de pinha em 4,5 horas de tempo de contato, 99,6% utilizando carvão ativado produzido de estrume de porco após 5 horas de tempo de contato (LONAPPAN et al., 2017), e 92,4% utilizando carvão ativado produzido do bagaço da cana-de-açúcar em um tempo de contato de 15 minutos (NAGA et al., 2019).

## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O pH influenciou na adsorção do fármaco, sendo que a melhor remoção ocorreu em pH 2. Com o aumento do pH, a porcentagem de remoção diminuiu. Em pHs acima de 4,15 que é o pKa do fármaco, não houve remoção.

Em relação à investigação da influência no tempo de contato, melhor resultado em 9 horas de teste, com 79% de remoção. Após este tempo entrou em equilíbrio.

Os nanotubos se apresentaram com um bom adsorvente para remoção do diclofenaco sódico, considerando que teve uma alta remoção do fármaco neste estudo.

Como recomendações complementares para este trabalho, sugere-se a realização de ensaios variando a concentração de adsorvente e de adsorvato, investigar o equilíbrio de adsorção e verificar a influência da temperatura no processo de adsorção. Além disso, sugere-se realizar estudos de dessorção para verificar a regeneração do adsorvente utilizado, realizar testes com adsorventes naturais de fontes sustentáveis e, por fim, quantificar a concentração do fármaco em águas superficiais, subterrâneas e efluentes reais para verificar a viabilidade de implementação do processo de adsorção em um sistema de tratamento de água e de efluentes.

## AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado, à Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, e ao Laboratório de Tratamento e Potabilização da Água – LTPA pelo espaço e equipamentos fornecidos para a realização deste trabalho.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVAREZ-GUTIERREZ, N., GIL, M.V., RUBIERA, F., PEVIDA, C. *Kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on cherry stone-based carbons in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations*. *Chemical Engineering Journal*, v. 307, p. 249-257, 2017.
2. BUZELLI, G. M., SANTINO, M. B. C. *Análise e diagnóstico da qualidade da água e estado trófico do reservatório de Barra Bonita, SP*. *Revista Ambiente & Água*, v. 8, n. 1, p. 186-205, 2013.
3. DAUGHTON, C. G. *Emerging Pollutants, and Communicating the Science of Environmental Chemistry and Mass Spectrometry: Pharmaceuticals in the Environment*. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, v. 12, n. 10, p. 1067-1076, 2001.
4. FRANCO, M. A. E. *Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura*. 201 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2018.
5. GIANNIKIS, S.; VIVES, F. A. G.; GRANDJEAN, D.; MAGNET, A.; DE ALENCASTRO, L. F.; PULGARIN, C. *Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods*. *Water Research*, v. 84, p. 295-306, 2015.
6. GREGORIO, V.; CHÉVRE, N. *Assessing the risks posed by mixtures of chemicals in freshwater environments: case study of Lake Geneva, Switzerland*. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water banner*, v. 1 n. 3, p. 229-247, 2014.
7. HARO, N. K. *Remoção dos fármacos Atenolol, Paracetamol e Ampicilina por adsorção em carvão ativado*. 2017. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
8. KUMMERER, K. *The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges*. *The Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 2354-2366, 2009.
9. LAROUS, S.; MENIAI, A. H. *Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones*. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 10380-10390, 2016.
10. LIU, W., SHEN, X., HAN, Y., LIU, Z., DAI, W., DUTTA, A., KUMAR, A., LIU, J. *Selective adsorption and removal of drug contaminants by using an extremely stable Cu(II)-based 3D metal-organic framework*. *Chemosphere*, v. 215, p. 524-531, 2019.
11. LONAPPAN, L.; ROUISSI, T.; KAUR BRAR, S.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. *An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics*. *Bioresource Technology*, v. 249, n. October 2017, p. 386–394, 2017.
12. LORENÇON, E. *Estudos de nanotubos de carbono de titanatos e suas aplicações em reações de oxidação*. 2012. 79 f. Dissertação (Doutorado em Ciências – Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
13. LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F.I.; ZHANG, J.; LAING, S.; WANG, X. C. *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment*. *Science of the Total Environment*, v. 473-474, p. 619-641, 2014.
14. NAGA, A. O. A. E.; SAIED, M. E.; SHABAN, S. A.; KADY, F. Y. E. *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.
15. NANAKI, S. G.; KYZAS, G. Z.; TZEREME, A.; PAPAGEORIOU, M.; KOSTOGLU, M.; BIKIARIS, D. N.; LAMBROPOULOU, D. A. *Synthesis and characterization of modified carrageenan microparticles for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 127, p. 256-265, 2015.
16. PETROVIC, M.; GONZALEZ, S.; BARCELÓ, D. *Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water*. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, n. 10, p. 685-696, 2003.
17. PUBCHEM (2019). *Diclofenac sodium*. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5018304#section=Top>>. Acesso em: 13 jan. 2019.
18. RATOLA, N.; CINCINELLI, A.; ALVES, A.; KATSOYIANNIS, A. *Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 239-240, p. 1-18, 2012.
19. SOTELO, J. L. et al. *Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon*. *Chemical Engineering Journal*, v. 240, p. 443-453, 2014.
20. SUÁREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. *How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v 7, p. 125-138, 2008.



21. SUN, X.; LI, Y. *Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes*. *Chemistry: A European Journal*, v, 9, p. 2229-2238, 2003.
22. SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. 25. ed, Editora Kodansha, 295 p., Tóquio, 1990.
23. TARPANI, R. R. Z.; AZAPAGIC, A. *Life cycle environmental impacts of advanced wastewater treatment techniques for removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs)*. *Journal of Environmental Management*, v. 215, p. 258-272, 2018.
24. TORRELAS, S. A.; LOVERA, R. G.; ESCALONA, N.; SEPÚLVEDA, C.; SOTELO, J. L.; GARCÍA, J. *Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions*. *Chemical Engineering Journal*, v. 279, p. 788-798, 2015.
25. TRINDADE, C. S. *Relação entre a qualidade da água e sedimentos no reservatório de Biritiba-Mirim-SP face ao uso do solo em áreas sob vegetação natural e áreas agrícolas*. 2016. 239 f. Tese (Doutorado em Ciência Ambiental) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2016.
26. UNITED NATIONS WORLD WATER ASSESSMENT PROGRAMME (WWAP); UN-Water. *The United Nations World Water Development Report 2018: Nature-Based Solutions for Water*. Paris, UNESCO, 2018.
27. VIOTTI, P. V.; MOREIRA, W. M.; SANTOS, O. A. A.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F. *Diclofenac removal from water by adsorption on Moringa oleifera pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study*. *Journal of Cleaner Production*, v. 219, p. 809-817, 2019.
28. WEBER, W.J., MORRIS, J.C. *Kinetics of adsorption on carbon from solution*. *Sanitary Engineering Division*, v. 89, p. 31-60, 1963.
29. YE, Y.; BRUNING, H.; LIU, W.; RIJNAARTS, H.; YNTEMA, D. *Effect of dissolved natural organic matter on the photocatalytic micropollutant removal performance of TiO<sub>2</sub> nanotube array*. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, v. 371, p. 216-222, 2019.
30. ZHAO, Y., LIU, F., QIN, X. *Adsorption of diclofenac onto goethite: adsorption kinetics and effects of pH*. *Chemosphere*, v. 180, p. 373-378, 2017.