

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS**  
**GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**  
**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**JULIANA ZANOL MERCK**

**ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO DICLOFENACO DE SÓDIO POR  
UM FILME RETICULADO À BASE DE POLI (VINIL ÁLCOOL)**

**CAXIAS DO SUL**

**2023**

**JULIANA ZANOL MERCK**

**ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO DICLOFENACO DE SÓDIO POR  
UM FILME RETICULADO À BASE DE POLI (VINIL ÁLCOOL)**

Trabalho apresentado como requisito para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do curso de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul, Área do Conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias, sob orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janaina da Silva Crespo.

**CAXIAS DO SUL**

**2023**

**JULIANA ZANOL MERCK**

**ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO DICLOFENACO DE SÓDIO POR  
UM FILME RETICULADO À BASE DE POLI (VINIL ÁLCOOL)**

Trabalho apresentado como requisito para  
obtenção da aprovação na disciplina de  
Trabalho de Conclusão de Curso II, do curso de  
Engenharia Química da Universidade de Caxias  
do Sul, Área do Conhecimento de Ciências  
Exatas e Engenharias  
Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janaina da Silva Crespo.

**Aprovado em 03/07/2023**

**Banca examinadora**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janaina da Silva Crespo  
Universidade de Caxias do Sul

---

Ma. Jordana Bortoluz  
Universidade de Caxias do Sul

---

Prof. Me. Luís Rafael Bonetto  
Universidade de Caxias do Sul

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Celita Izabel Zanol e Jocelito da Costa Merck, por não terem medido esforços em investir na minha educação. Também pelo apoio, paciência, e pela confiança que têm em minha capacidade. Também sou grata ao meu irmão, Gustavo Zanol Merck, por, dentre outras coisas, me oferecer pausas aos momentos de estudo, para compartilhar comigo as histórias de suas aventuras. Também ao Arthur Menegon Spohr, por ter me conhecido no meio da jornada caótica que é o desenvolvimento de um TCC, por ter compreendido em inúmeras vezes a minha ausência, e por ter me apoiado em todas as maneiras possíveis (destaque para as algumas horas que passamos recortando quadradinhos).

Também agradeço imensamente a duas pessoas que foram fundamentais no desenvolvimento deste trabalho: Camila Suliani Raota e Jocelei Duarte. Muito obrigada por toda a ajuda, não só restrita à concepção do trabalho, mas também pelo compartilhamento de experiências e saberes que eu certamente levarei comigo para o restante da minha vida.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dra. Janaina da Silva Crespo, por ter me encontrado, logo no início do curso, e ter me introduzido ao ramo da Pesquisa, e por ter me acompanhado ao longo de todo esse período. Não posso deixar de agradecer também à Jordana Bortoluz, por ter aceitado avaliar este trabalho, e também por todas as contribuições e ensinamentos ao longo de sua execução.

Também aos amigos e colegas que ouviram minhas lamentações e comentários autodepreciativos. Obrigada pela paciência, e por não me deixarem desistir. A todos que colaboraram direta e indiretamente para o êxito deste trabalho, muito obrigada.

*“Não peça garantias. E não espere ser salvo por uma coisa, uma pessoa, máquina ou biblioteca. Trate de agarrar sua própria tábua e, se você se afogar, pelo menos morra sabendo que estava no rumo da costa.”*

**Ray Bradbury**

## RESUMO

A presença de fármacos em corpos hídricos tem recebido a atenção de cientistas em diversas localidades, dados seus efeitos nocivos para o meio ambiente e saúde dos seres humanos. O esgoto doméstico é a principal rota de contaminação, visto que entre 40 e 90 % dos medicamentos são excretados de forma inalterada ou como metabólitos biologicamente ativos. Sendo o tratamento convencional de efluentes ineficiente em sua remoção, é necessário desenvolver métodos alternativos para a mitigação desse problema. Uma técnica que tem sido estudada para sua remoção é a adsorção, tendo como vantagem o baixo consumo de energia e a fácil operação. O desenvolvimento de novos adsorventes visa superar dificuldades relacionadas aos convencionais, para reduzir os custos e viabilizar a utilização em grande escala. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo estudar o desempenho de um filme reticulado à base de poli (vinil álcool) (PVA) na adsorção do diclofenaco de sódio (DCF), por meio de experimentos de adsorção em batelada. Foram preparados filmes pelo método de espalhamento e evaporação do solvente, a partir de uma solução aquosa contendo 10 % (m/v) de PVA, 10 % (m/m<sub>PVA</sub>) de ácido cítrico, 4 % (m/v) de glicerol e 20 % (v/v) de uma solução contendo nanopartículas de prata. Após espalhamento e secagem à temperatura ambiente, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico, a 110 °C por 110 min. Nos ensaios de adsorção, os filmes foram utilizados como quadrados com 1 cm<sup>2</sup> de área. Os experimentos foram conduzidos a 25 °C, com 50 mL da solução contendo DCF sob agitação (240 rpm). Avaliou-se o efeito do tempo de contato, pH inicial do meio e concentração inicial de DCF sobre o desempenho do adsorvente. Também foram calculados ajustes dos dados experimentais para modelos cinéticos e isotermas de equilíbrio. A partir dos ensaios preliminares realizados, determinou-se a massa de 50 mg de adsorvente e o tempo de contato de 240 min. Quanto ao efeito do pH, houve formação de precipitado em pH inicial de 4,0 a 7,0, atribuído à redução da solubilidade do fármaco causada pela acidificação da solução quando em contato com os filmes. Logo, a condição foi otimizada para o pH = 8,0. Dentre as concentrações iniciais estudadas, os melhores resultados foram obtidos para 2,5 mg L<sup>-1</sup> de DCF, em pH 8,0. Nessa condição, o sistema atingiu o equilíbrio em 90 min, obtendo  $q_e$  de 0,511 mg g<sup>-1</sup>, e R = 23,44 %. Em relação ao equilíbrio, como não foi observado o aumento de  $q_e$  com o aumento da concentração de DCF, não foi possível obter um bom ajuste para nenhum modelo testado. Quanto à cinética, foram obtidos ajustes satisfatórios para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, na concentração de 2,5 mg L<sup>-1</sup>. Entretanto, uma maior compreensão do comportamento do filme como adsorvente deve ser obtida pela avaliação de concentrações iniciais de DCF inferiores a 2,5 mg L<sup>-1</sup>. De forma geral, os resultados sugerem que o filme apresenta capacidade de adsorção reduzida, de modo que atinge a saturação em baixas concentrações de DCF.

Palavras-chave: adsorção; diclofenaco de sódio; filme; poli (vinil álcool), ácido cítrico.

## ABSTRACT

The presence of pharmaceuticals in water bodies has been receiving scientist's attention, considering their deleterious effects towards the environment and human's health. Domestic sewage is the main contamination route, as 40 to 90 % of the drugs are excreted as their unchanged form, or as a biologically active metabolite. Since the conventional wastewater treatment plants are not effective removing those contaminants, it is necessary to develop alternatives to overcome this situation. A technique that has been studied on this purpose is adsorption, which has the advantages of low energy consumption and easy operation. The development of new adsorbents aims to outgrow the difficulties related to the conventional materials, to reduce costs and enable its use in large scale. In this context, the objective of this work was to study the performance of a crosslinked poly (vinyl alcohol) (PVA) based film as an adsorbent for sodium diclofenac (DCF) through batch adsorption experiments. The films were prepared by the casting and solvent evaporation method, from an aqueous solution containing 10 % (w/v) PVA, 10 % (w/w<sub>PVA</sub>) citric acid, 4 % (w/v) glycerol and 20 % (v/v) of a silver nanoparticles solution. After poured onto a glass plate and left to dry at room temperature, the films went through a heat treatment, at 110 °C, for 110 minutes. For the adsorption experiments, the films were used as 1 cm<sup>2</sup> squares. The experiments were conducted at 25 °C, using 50 mL of a solution containing DCF under stirring (240 rpm). The effect of contact time, initial pH of the medium and initial DCF concentration in the adsorbent's performance was evaluated. Adjustments of experimental data to kinetic models and equilibrium isotherms were also obtained. From the preliminary tests, it was decided to use 50 mg of the adsorbent and 240 min of contact time. Regarding the effect of pH, precipitation occurred at initial pH from 4.0 to 7.0, assigned to a reduction of DCF solubility caused by the solution acidification in contact with the films. Thus, the optimized condition was at pH = 8.0. Among the initial DCF concentrations evaluated, the best results were with 2.5 mg L<sup>-1</sup> DCF ( $q_e = 0.511 \text{ mg g}^{-1}$  and  $R = 23.44 \%$ ), at pH = 8.0, reaching equilibrium within 90 min. With respect to the equilibrium, as  $q_e$  did not increase with the increment of DCF concentration, it was not possible to obtain a good adjust to none of the tested models. Regarding kinetics, satisfactory adjusts were obtained for the pseudo-first and pseudo-second order equations, for the 2.5 mg L<sup>-1</sup> DCF concentration. However, a better understanding of the film behavior as an adsorbent can be acquired by investigation initial DCF concentrations lower than 2.5 mg L<sup>-1</sup>. Overall, the results suggest the film has a limited adsorption capacity, reaching saturation at low DCF concentrations.

Keywords: adsorption; sodium diclofenac; film; poly (vinyl alcohol); citric acid.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula estrutural do diclofenaco de sódio.....	15
Figura 2 – Tipos de isotermas de adsorção .....	24
Figura 3 – Unidade de repetição do PVA .....	34
Figura 4 – Fórmula estrutural do AC .....	35
Figura 5 – Fluxograma referente à metodologia proposta .....	37
Figura 6 - Figura – Filmes reticulados à base de PVA, recortados em quadrados de 1 cm <sup>2</sup> .....	39
Figura 7 – Curva de calibração empregada na quantificação de DCF.....	40
Figura 8 – Capacidade de adsorção de DCF em função do tempo nos ensaios preliminares, utilizando 500 mg de filme .....	45
Figura 9 – Percentual de remoção de DCF em função do tempo nos ensaios preliminares, utilizando 500 mg de filme .....	45
Figura 10 – Capacidade de adsorção de DCF em função do tempo com 50 mg de filme .....	47
Figura 11 – Percentual de remoção de DCF em função do tempo com 50 mg de filme .....	47
Figura 12 – Absorção ultravioleta dos filmes de PVA utilizados nesse trabalho.....	48
Figura 13 – Efeito do pH sobre capacidade de adsorção e percentual de remoção de DCF pelos filmes à base de PVA.....	50
Figura 14 – Variação de pH em função do pH inicial.....	51
Figura 15 – Capacidade de adsorção de DCF em função do tempo nas concentrações iniciais estudadas.....	53
Figura 16 – Percentual de remoção de DCF em função do tempo nas concentrações iniciais estudadas.....	54
Figura 17 – Formação de precipitado (em 5 min à esquerda e 240 min à direita) no ensaio de adsorção com o DCF na concentração inicial de 15 mg L <sup>-1</sup> .....	55
Figura 18 – Dados experimentais dos ensaios de adsorção de DCF utilizando os filmes à base de PVA e os ajustes às isotermas de equilíbrio.....	56
Figura 19 – Dados experimentais da remoção de DCF nas diferentes concentrações iniciais do fármaco e os ajustes aos modelos cinéticos.....	58

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Características físico-químicas do diclofenaco de sódio.....	15
---	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ocorrências de diclofenaco em ambientes aquáticos e águas para consumo .....	17
Tabela 2 – Classificação do tipo de isoterma com base no fator de separação.....	26
Tabela 3 – Capacidade de adsorção de diclofenaco de alguns adsorventes.....	31
Tabela 4 – Ensaio preliminares de adsorção de DCF utilizando filmes à base de PVA.....	44
Tabela 5 – Absorvância e concentração correspondente calculada obtidas nas amostras de água após o teste de contaminação.....	46
Tabela 6 – Valores do pH inicial, final e a variação na solução de DCF para as condições estudadas.....	51
Tabela 7 – Parâmetros obtidos para os modelos de isotermas de equilíbrio.....	57
Tabela 8 – Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos.....	59

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	13
2.1	OBJETIVO GERAL .....	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	14
3.1	ANTI-INFLAMATÓRIOS NÃO-ESTEROIDES: DICLOFENACO DE SÓDIO .....	14
<b>3.1.1</b>	<b>Contaminação de água por diclofenaco de sódio</b> .....	16
<b>3.1.2</b>	<b>Remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso</b> .....	19
3.2	PROCESSOS ADSORTIVOS .....	20
<b>3.2.1</b>	<b>Influência de parâmetros operacionais no processo de adsorção</b> .....	22
<b>3.2.2</b>	<b>Equilíbrio de adsorção</b> .....	23
3.2.2.1	Isoterma de Langmuir .....	25
3.2.2.2	Isoterma de Freundlich .....	26
3.2.2.3	Isoterma de Temkin .....	27
3.2.2.4	Isoterma de Sips .....	28
<b>3.2.3</b>	<b>Cinética de adsorção</b> .....	28
3.2.3.1	Modelo de pseudoprimeira ordem .....	29
3.2.3.2	Modelo de pseudossegunda ordem .....	30
3.3	REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO POR ADSORÇÃO .....	31
3.4	USO DE FILMES POLIMÉRICOS NA ADSORÇÃO DE FÁRMACOS .....	33
3.5	POLI (VINIL ÁLCOOL) RETICULADO .....	34
<b>3.5.1</b>	<b>Poli (vinil álcool) reticulado para adsorção de diclofenaco de sódio</b> .....	36
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	37
4.1	REAGENTES E SOLUÇÕES .....	38
4.2	PREPARAÇÃO DOS FILMES DE PVA .....	38
4.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	39

<b>4.3.1 Descontaminação da vidraria.....</b>	<b>41</b>
<b>4.3.2 Estudo preliminar de adsorção .....</b>	<b>41</b>
<b>4.3.3 Avaliação da influência de parâmetros operacionais no processo de adsorção .....</b>	<b>42</b>
<b>4.3.4 Estudo do equilíbrio e cinética de adsorção.....</b>	<b>43</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
<b>5.1 ESTUDO PRELIMINAR DE ADSORÇÃO DE DCF PELO FILME À BASE DE PVA .....</b>	<b>44</b>
<b>5.2 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NO PROCESSO ADSORTIVO .....</b>	<b>49</b>
<b>5.2.1 Tempo de contato entre o filme e a solução de DCF.....</b>	<b>49</b>
<b>5.2.2 pH inicial da solução de DCF .....</b>	<b>49</b>
<b>5.2.3 Concentração inicial de DCF .....</b>	<b>52</b>
<b>5.3 EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>56</b>
<b>5.4 CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>58</b>
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>62</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>64</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>65</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A contaminação dos corpos hídricos por fármacos tem atraído atenção dos cientistas desde a década de 1990, em decorrência do aumento no consumo de medicamentos e também do desenvolvimento na área de análise química instrumental, que possibilitou a detecção de analitos na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$  em amostras ambientais (MOMPELAT; BOT; THOMAS, 2009; VERAS *et al.*, 2019). Sendo classificados como contaminantes emergentes, os fármacos têm sua presença associada a alterações significativas no metabolismo, comportamento e fisiologia de seres vivos nos ecossistemas aquáticos (VERAS *et al.*, 2019).

Os fármacos atingem os corpos hídricos principalmente por meio do esgoto doméstico, sendo pelo descarte incorreto de medicamentos ou através da excreção (LANZARINI, 2020). Entre 40 % e 90 % dos medicamentos ingeridos por seres humanos são excretados em sua forma inalterada ou como um metabólito biologicamente ativo. O tratamento convencional de efluentes não é completamente eficaz na remoção desses compostos, o que aponta para a necessidade de desenvolver novas estratégias para eliminar tais contaminantes dos recursos hídricos (VERAS *et al.*, 2019).

Os anti-inflamatórios não-esteroides são medicamentos amplamente utilizados em animais e humanos, sendo detectados em diversas amostras ambientais, tais como águas e solos, inclusive no Brasil. Dentro desse grupo está o diclofenaco (DCF), popularmente utilizado como analgésico (LONAPPAN *et al.*, 2016, VERAS *et al.*, 2019). A toxicidade do produto já foi comprovada e, portanto, pode afetar ecossistemas aquáticos e terrestres (ANTUNES, 2011).

Dentre as técnicas que vêm sendo estudadas para promover a remoção de compostos farmacêuticos, pode-se citar: coagulação, processos oxidativos avançados, ultrafiltração, ozonização e adsorção. Essa última, além do bom desempenho, apresenta como vantagens o baixo consumo de energia e fácil operação. Estudos recentes nessa área visam o desenvolvimento de novos materiais adsorventes como alternativas aos adsorventes convencionais, de modo a reduzir os custos do processo e aumentar sua viabilidade em grande escala (VIOTTI *et al.*, 2019).

Um exemplo é o uso de polímeros hidrofílicos na adsorção de DCF (LU *et al.*, 2020; SHAMSUDIN *et al.*, 2022). O poli (vinil álcool) (PVA) apresenta essa característica, sendo também atóxico e biodegradável (GÖKSEN *et al.*, 2021). Além disso, possui boa capacidade

para formar filmes (GÖKSEN *et al.*, 2021), que correspondem a uma configuração flexível e de fácil implementação para o tratamento de águas (SHAMSUDIN *et al.*, 2022). Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a utilização de filmes reticulados à base de PVA como material adsorvente para a remoção de DCF em meio aquoso.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade de adsorção de um filme reticulado à base de poli (vinil álcool) na remoção do diclofenaco de sódio de solução aquosa, por meio de ensaios de adsorção em regime descontínuo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- a) Determinar a influência dos parâmetros experimentais: tempo de contato, pH inicial do meio e concentração inicial de diclofenaco de sódio sobre o processo de adsorção;
- b) avaliar o equilíbrio de adsorção por meio das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips;
- c) avaliar a cinética do processo de adsorção, utilizando os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 ANTI-INFLAMATÓRIOS NÃO-ESTEROIDES: DICLOFENACO DE SÓDIO

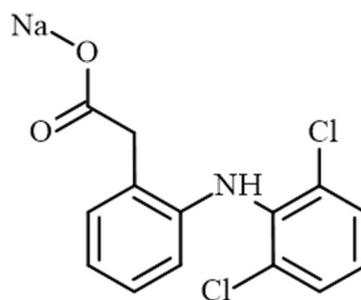
O diclofenaco é um anti-inflamatório não-esteróide amplamente utilizado na área médica e veterinária, tendo em vista suas propriedades anti-inflamatórias, analgésicas e antipiréticas (SHAMSUDIN *et al.*, 2022). O composto foi descoberto em 1973 pela companhia suíça Ciba-Geigy. Como medicamento, é usualmente empregado no alívio de dores relacionadas à artrite ou a lesões em geral, podendo ser administrado por *via* oral ou aplicado sobre a pele (LONAPPAN *et al.*, 2016). Dentre os nomes comerciais, pode-se citar Voltaren, Votalin, Diclo-Denk e Biofenac (LONAPPAN *et al.*, 2016, ANTUNES, 2011).

O cálculo do consumo desse medicamento em escala global é dificultado em razão da existência de diversos nomes comerciais, de sua grande amplitude de aplicações na área médica e veterinária e, também, por ser comumente comercializado sem a necessidade de receituário (LONAPPAN *et al.*, 2016). Estima-se que a quantidade vendida mundialmente por ano esteja na ordem de grandeza de centenas de toneladas (SHAMSUDIN *et al.*, 2022). Em 2008, a estimativa era de 940 toneladas por ano (ZHANG *et al.*, 2008).

Sua estrutura é constituída de dois anéis aromáticos funcionalizados pelos grupos amina secundária, cloro e fenilacetato, recebendo o nome de ácido 2-[(2,6-diclorofenil)amino] fenilacético segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). O diclofenaco é um eletrólito fraco, cujo  $pK_a$  é 4,0 (SHAMSUDIN *et al.*, 2022). Normalmente, é comercializado como um sal de sódio ou potássio, a fim de melhorar sua solubilidade e absorção (LONAPPAN *et al.*, 2016).

Alguns estudos sugerem que o diclofenaco potássico apresenta maior solubilidade, sendo mais facilmente absorvido (B. CHUASUWAN *et al.*, 2009; ALTMAN *et al.*, 2015). Entretanto, o comportamento das duas formas não apresenta diferenças farmacodinâmicas ou farmacocinéticas significativas. Dessa forma, optou-se por direcionar o foco do trabalho para o diclofenaco de sódio (cuja estrutura é apresentada na Figura 1), tendo em vista sua ampla utilização e disponibilidade de informações a respeito de sua remoção. Demais características e propriedades físico-químicas deste fármaco são apresentadas no Quadro 1.

Figura 1 – Fórmula estrutural do diclofenaco de sódio.



Fonte: A Autora (2023).

Quadro 1 – Características físico-químicas do diclofenaco de sódio.

Fórmula molecular	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NNaO <sub>2</sub>
Massa molecular	318,1 g mol <sup>-1</sup>
Registro no CAS	15307-79-6
Temperatura de fusão	283–285 °C
Temperatura de ebulição	412 °C
<i>pK<sub>a</sub></i>	4,0
Solubilidade em água (pH 8)	44 g L <sup>-1</sup>
Comprimento de onda de máxima absorção da radiação ultravioleta	275 nm

Fonte: Adaptado de Lonappan *et al.* (2016), Rossner *et al.* (2009) e Shamsudin *et al.* (2022).

Em virtude da ampla utilização deste medicamento nas áreas médica e veterinária, já existem relatos da sua presença como contaminante em recursos hídricos de diversas localidades, bem como de seus efeitos nocivos.

### 3.1.1 Contaminação de água por diclofenaco de sódio

Do diclofenaco administrado oralmente, entre 65 e 70 % é eliminado através da urina, enquanto são eliminados pelas fezes entre 20 e 30 %, em sua maioria na forma de metabólitos (SCHMIDT *et al.*, 2018). O fármaco é eliminado em um curto período após a ingestão, apresentando um tempo de meia vida de aproximadamente duas horas (ZHANG *et al.*, 2008).

A aplicação direta sobre a pele não envolve a etapa de biotransformação que ocorre no fígado, o que reduz a biodisponibilidade do fármaco para cerca de 50 % (ZHANG *et al.*, 2008). Dessa forma, é natural que o uso tópico provoque contaminações em concentrações maiores de DCF, visto que a porção do fármaco que é efetivamente absorvida pela pele é de apenas 6 %. A intensa utilização do medicamento e a ineficiência dos tratamentos de efluentes convencionais na remoção desses contaminantes fazem com que até 75 % do diclofenaco consumido não seja eliminado e contamine os corpos hídricos (SCHMIDT *et al.*, 2018).

A presença do diclofenaco em águas já foi constatada em diversos países, em concentrações na faixa de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ , ocorrendo em águas subterrâneas, superficiais, águas destinadas ao consumo humano, efluentes e ambientes marinhos (BONNEFILLE *et al.* 2018; LONAPPAN *et al.*, 2016; SATHISHKUMAR *et al.*, 2020). Na Tabela 1, são apresentadas algumas dessas ocorrências de DCF em ambientes aquáticos.

Nos ambientes aquáticos, o DCF encontra-se principalmente dissolvido na água, ou adsorvido a coloides, sólidos suspensos e sedimentos. A adsorção do fármaco a partículas suspensas pode limitar o processo de fotodegradação (BONNEFILLE *et al.* 2018). A potencial desorção, junto à constante liberação de efluentes pelas estações de tratamento, colabora para que os fármacos atinjam eventualmente os oceanos.

Em águas superficiais, a contaminação ocorre em rios, estuários, lagos, canais e barragens. Até mesmo as regiões ártica e antártica apresentam contaminação, associada à presença de turistas e pesquisadores. Fatores como a proximidade de centros urbanos com alta densidade populacional e da saída das estações de tratamento de efluentes (ETEs) intensificam as concentrações de DCF nas águas superficiais (SATHISHKUMAR *et al.*, 2020).

Tabela 1 – Ocorrências de diclofenaco em ambientes aquáticos e águas para consumo

<b>Matriz</b>	<b>Local</b>	<b>Concentração de DCF (ng L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Ambientes marinhos	Golfo de Cádiz, Espanha (oceânico)	2,50	Biel-Maeso <i>et al.</i> (2018)
	Golfo de Cádiz, Espanha (costal)	31,9	Biel-Maeso <i>et al.</i> (2018)
	Zona costal de Porto, Portugal	3,99	Paíga <i>et al.</i> (2017)
	Oeste do Mar Mediterrâneo, Itália	0,02	Brumovský <i>et al.</i> (2017)
	Lagoa costeira Al-Arabeen, Mar Vermelho, Arábia Saudita	10200	Ali <i>et al.</i> (2017)
	Baía de Santos, SP, Brasil	19,4	Pereira <i>et al.</i> (2016)
	Estuário do rio Jiulong, China	11,0	Sun <i>et al.</i> (2016)
Águas superficiais	Rio Jundiaí, Brasil	364	de Sousa <i>et al.</i> (2018)
	Canal Teltow, Alemanha	2100	Schmidt <i>et al.</i> (2018)
	Bacia do rio Apatlaco, México	1400	Rivera-Jaimes <i>et al.</i> (2018)
	Lago Ekoln, Suécia	15,0	Tröger <i>et al.</i> (2018)
	Rio Lopan, Ucrânia	3560	Vystavna <i>et al.</i> (2018)
	Bacia do rio Alpino, Itália	675	Mandaric <i>et al.</i> (2017)
	Rio na província de Gauteng, África do Sul	1500	Archer <i>et al.</i> (2017)
Águas subterrâneas	Bacia hidrográfica na região subsaariana, Camarões	518	Branchet <i>et al.</i> (2019)
	Poços de monitoramento de aterros na Polônia	2770	Kapelewska <i>et al.</i> (2018)
	Poços de monitoramento em Taiwan	114	Lu <i>et al.</i> (2016)
Águas para consumo humano	Estação de tratamento de água em Estocolmo, Suécia	8,00	Tröger <i>et al.</i> (2018)
	Estação de tratamento de água, Japão	16,0	Simazaki <i>et al.</i> (2015)
	Água de torneira na cidade de Valência, Espanha	18,0	Carmona <i>et al.</i> (2014)
	Bacia hidrográfica de Hérault, França	2,50	Togola e Budzinski (2008)

Fonte: Adaptado de Bonnefille *et al.* (2018) e Sathishkumar *et al.* (2020).

Quanto às águas subterrâneas, as principais fontes são a lixiviação dos aterros e áreas destinadas à produção de gado, bem como a proximidade a águas superficiais contaminadas. Essa exposição usualmente ocorre por meio de vazamentos em tubulações de esgoto e infiltrações no solo (SATHISHKUMAR *et al.*, 2020).

Há diversos estudos que avaliam a toxicidade do diclofenaco nos ecossistemas aquáticos. Em concentrações na ordem de nanogramas por litro, já é possível observar efeitos crônicos sobre algumas espécies de peixes, tais como o atraso na eclosão dos ovos. Além disso, o fármaco pode se acumular nos organismos, provocando danos ao fígado, rins, tecidos musculares e guelras (LONAPPAN *et al.*, 2016), sendo mais tóxico para os peixes do que fármacos como a carbamazepina e o metoprolol (SATHISHKUMAR *et al.*, 2020).

Além dos peixes, muitas espécies de mexilhões são afetadas pela presença de DCF, mesmo em concentrações na ordem de nanogramas por litro. Seus efeitos adversos incluem danos aos tecidos, ao metabolismo e crescimento, bem como a genotoxicidade (LONAPPAN *et al.*, 2016, SATHISHKUMAR *et al.*, 2020). A exposição ao DCF também se mostrou prejudicial aos caranguejos da espécie *Carcinus maenas*, afetando sua capacidade de osmorregulação (SATHISHKUMAR *et al.*, 2020).

Segundo Tixier *et al.* (2003), o tempo de meia vida do DCF em água doce é de 8 dias. Cerca de 90 % da eliminação de DCF em lagos corresponde ao processo de fotodegradação, sendo que a toxicidade dos metabólitos de DCF ainda não é completamente compreendida. Entretanto, já se sabe que alguns produtos da fotodegradação podem aumentar em seis vezes a toxicidade, avaliada com testes de reprodução de algas (LONAPPAN *et al.*, 2016).

Há também a possibilidade de interação com outros fármacos e contaminantes presentes nos efluentes, como surfactantes, pesticidas e cosméticos, que podem alterar ou ampliar a toxicidade do DCF (LONAPPAN *et al.*, 2016). O DCF e seus metabólitos podem ainda formar complexos com íons metálicos presentes nos efluentes. A combinação do DCF com certos metais melhora suas propriedades anti-inflamatórias e antioxidantes, e os complexos com mercúrio (II), chumbo (II) e estanho (II) apresentam ação antibacteriana, o que pode comprometer o funcionamento das ETEs.

Portanto, denotam-se os potenciais efeitos danosos do DCF aos ambientes aquáticos. Tendo isso em vista, faz-se necessário o estudo dos métodos empregados para promover sua eliminação.

### 3.1.2 Remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso

A principal fonte de contaminação por DCF é o esgoto doméstico, cujo tratamento normalmente resulta em baixos índices de remoção e degradação do fármaco. Estes podem variar em função de fatores como a tecnologia utilizada no tratamento e condições climáticas, visto que a luz solar provoca a fotodegradação do DCF (BONNEFILLE *et al.* 2018).

O tratamento biológico é mais usualmente empregado nas ETEs, pois propicia o tratamento de grandes volumes de efluente, com boa taxa de remoção de matéria orgânica e custos relativamente baixos (MELO *et al.*, 2009). Os processos mais utilizados empregam o lodo ativado, em que micro-organismos promovem a degradação dos poluentes para formas aceitáveis ou a mineralização destes, convertendo-os em água e dióxido de carbono. A remoção de contaminantes nesse tipo de tratamento envolve os mecanismos de biotransformação, sorção para o lodo e fotodegradação (ZHANG *et al.*, 2008).

A polaridade das moléculas dos contaminantes determina sua propensão à sorção para o lodo. Compostos polares tendem a permanecer na fase aquosa, enquanto os apolares tendem a ser removidos por adsorção no lodo, devido à interação com grupos lipídicos presentes na fase sólida ou com as membranas celulares lipofílicas dos microrganismos (MELO *et al.*, 2009; AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013). O DCF apresenta um baixo coeficiente de distribuição água-lodo (ZHANG *et al.*, 2008) sendo, portanto, encontrado mais facilmente na fase líquida.

O trabalho de revisão desenvolvido por Zhang e colaboradores (2008) sumarizou dados a respeito da eficiência na remoção de DCF em reatores de lodo ativado, reatores de membrana e reatores de batelada sequencial. As taxas de remoção obtidas figuram entre 0 % e 80 %, sendo que a faixa entre 21 % e 40 % apresentou a maior frequência nos resultados.

Dessa forma, entende-se que há uma demanda pelo desenvolvimento de métodos avançados para o tratamento de efluentes, a fim de solucionar a problemática da contaminação por DCF. Dentre as técnicas não convencionais que vêm sendo estudadas, destacam-se os processos oxidativos avançados, processos de separação por membranas e a adsorção. De modo geral, tais tecnologias apresentam custo elevado e maior complexidade de operação, quando comparadas aos tratamentos biológicos mais comumente empregados nas ETEs (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

Os processos oxidativos avançados figuram entre as mais promissoras tecnologias para o tratamento de fármacos em matrizes aquosas, apresentando eficiência de remoção superior a 90 % (VEBBER; CRESPO; GIOVANELA, 2019). Eles envolvem reações de oxidação intermediadas pelo radical hidroxila, que é extremamente reativo e pouco seletivo. Esses radicais são obtidos a partir de oxidantes, como o ozônio e o peróxido de nitrogênio, e é possível melhorar a eficiência do processo utilizando catalisadores (semicondutores e íons metálicos) ou radiação ultravioleta e visível (MELO *et al.*, 2009).

Já os processos de separação por membranas destacam-se por sua compacidade e estabilidade, além de promoverem bom rendimento (SINGH; YADAV; PURKAIT, 2019). No contexto da remoção de DCF em matrizes aquosas, destaca-se a técnica de osmose inversa. Estudos em escala laboratorial reportam taxas de remoção superiores a 98 % (SNYDER *et al.*, 2007; LICONA *et al.*, 2018).

Por fim, a adsorção vem sendo reconhecida como uma técnica superior em relação aos métodos convencionais de tratamento de efluentes, destacando-se pelo baixo consumo de energia, facilidade de operação e pela elevada eficiência (VIOTTI *et al.*, 2019; SHAMSUDIN *et al.*, 2022). Além disso, os processos adsorptivos podem ser uma alternativa mais segura, do ponto de vista ambiental, tendo em vista que os resíduos sólidos gerados são limitados, não havendo produção de lodo, como ocorre em operações como floculação e coagulação (SHAMSUDIN *et al.*, 2022).

### 3.2 PROCESSOS ADSORTIVOS

Entende-se adsorção como um fenômeno de superfície, no qual componentes de uma fase fluída ficam retidos sob uma superfície sólida. O componente submetido à adsorção (substância adsorvida) é denominado adsorvato, enquanto o material sólido sobre o qual ocorre a adsorção chama-se adsorvente (ATKINS, 2017).

Esta operação unitária encontra aplicações nas áreas de tratamento de águas e efluentes, purificação de produtos e recuperação de metais de lixiviados. Em meio líquido, demanda menos energia em relação a outras técnicas, o que, junto à possibilidade de regeneração e reutilização do adsorvente, reduz os custos de operação. Entretanto, a fim de se obter uma boa separação entre as fases líquida e sólida, faz-se necessário o uso de outro

processo após a adsorção, como uma etapa de filtração ou centrifugação. A disposição final do adsorvente ao fim de sua vida útil pode ser um problema em alguns casos (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017).

Durante o processo, as partículas ou moléculas se difundem no interior do sólido e então são adsorvidas à superfície, de modo que uma característica importante para o material adsorvente é a elevada área superficial. Além disso, o diâmetro de poro do adsorvente atua como limitante, pois apenas as partículas suficientemente pequenas conseguem adentrar o sólido (ATKINS, 2017; HOWE *et al.*, 2016). A elevada área superficial é usualmente obtida pelo uso de materiais com uma grande quantidade de pequenos poros, com porosidade (razão entre o volume dos poros e o volume total) próxima de 50 %. A porosidade não excede esse valor porque o material se tornaria muito frágil, deixando de ser economicamente viável (HOWE *et al.*, 2016).

A adsorção pode ocorrer de duas formas: a fisissorção (adsorção física) e a quimissorção (adsorção química). A fisissorção é caracterizada por ser reversível e não específica. Ela ocorre por meio de interações de van der Waals entre adsorvato e adsorvente, que são fracas, mas de longo alcance, possibilitando a formação de várias camadas. Trata-se de um processo exotérmico, com calor de adsorção entre 4 e 40 kJ mol<sup>-1</sup>, energia da ordem de grandeza da entalpia de condensação (ATKINS, 2017; HOWE *et al.*, 2016).

A quimissorção é mais específica, porque ocorre através de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, sendo usualmente ligações covalentes. Geralmente, não é reversível, e a dessorção, quando ocorre, provoca transformações químicas no adsorvato. O processo é exotérmico, apresentando valores de entalpia com magnitude superior em relação à fisissorção, na faixa de -200 kJ mol<sup>-1</sup>. Essa forma de adsorção, geralmente, não permite a formação de mais de uma camada molecular sobre a superfície do adsorvente, em razão da especificidade da ligação entre a superfície e o adsorvato (ATKINS, 2017; HOWE *et al.*, 2016).

Durante o processo de adsorção, a existência de forças em desequilíbrio faz com que o adsorvato seja atraído para a superfície do adsorvente, e essa transferência continua até que seja atingido o equilíbrio entre as quantidades de adsorvato ligado à superfície sólida e remanescente na fase fluída. A distribuição do adsorvato entre fase fluída e fase sólida é determinada pela afinidade deste com o adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017). Entretanto, a afinidade do adsorvato com seu solvente na fase fluída também desempenha um papel importante no processo (CAYRES, 2006). Além disso, o desempenho da adsorção pode

ser afetado por parâmetros operacionais, tais como tempo de contato, temperatura e pH inicial do meio, concentração inicial de adsorvato e massa de adsorvente (BORTOLUZ, 2020).

### 3.2.1 Influência de parâmetros operacionais no processo de adsorção

Diversos são os fatores que influenciam o processo de adsorção. Dentre eles, encontram-se condições operacionais, como temperatura e pH do meio, e propriedades do adsorvente, do adsorvato e do solvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O tempo de contato é o primeiro parâmetro que deve ser definido em um estudo de adsorção. Sua determinação é fundamental, uma vez que ele delimita o tempo necessário de acompanhamento do processo para que seja observado o estabelecimento do equilíbrio (BORTOLUZ, 2020).

O pH inicial do meio determina a carga da superfície do adsorvente e, portanto, influencia nas interações eletrostáticas entre adsorvato e adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Além disso, pode afetar a dissociação e solubilidade do adsorvato (SHAMSUDIN *et al.*, 2022).

A temperatura afeta principalmente a constante cinética da adsorção. O aumento da temperatura provoca aumento na energia cinética e mobilidade das moléculas de adsorvato, o que aumenta sua taxa de difusão intrapartícula, efeito também relacionado à queda na viscosidade da solução em decorrência do aquecimento (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A quantidade mássica de adsorvente está associada à sua disponibilidade de sítios ativos. O aumento dessa quantidade pode, portanto, ampliar a taxa de remoção do adsorvato. Entretanto, deve-se considerar também a transferência de massa do adsorvato na solução, pois quando esta tem um desempenho insuficiente, os sítios ativos disponíveis não são ocupados, ocasionando um desperdício de material adsorvente (SHAMSUDIN *et al.*, 2022).

Quanto à concentração inicial de adsorvato, seu efeito está diretamente relacionado à força motriz na interface sólido-líquido, de modo que seu aumento provoca uma maior taxa de transferência de massa, auxiliando na condução das moléculas de adsorvato até os sítios ativos (BORTOLUZ, 2020; SHAMSUDIN *et al.*, 2022).

### 3.2.2 Equilíbrio de adsorção

Quando um material adsorvente é colocado em contato com uma fase fluida contendo um soluto adsorvível, a adsorção prossegue até ser atingido o equilíbrio. Nesse estado, a concentração de adsorvato na fase fluida ( $C_e$ ) permanece constante (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A relação que caracteriza a distribuição do adsorvato entre a fase fluida e a fase sólida é chamada de isoterma de adsorção (HOWE *et al.*, 2016). No contexto da pesquisa, as isotermas de adsorção proporcionam a determinação de parâmetros relacionados à capacidade do adsorvente, auxiliam na compreensão da interação entre adsorvente e adsorvato e propiciam meios para determinação de parâmetros termodinâmicos (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017).

As isotermas expressam a quantidade de adsorvato que pode ser adsorvida pelo adsorvente ( $q_e$ ) em função de ( $C_e$ ) em determinada temperatura (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Por meio de experimentos que utilizam certa massa de adsorvente ( $m$ ) e diversas concentrações iniciais de adsorvato ( $C_0$ ) em um determinado volume ( $V$ ), é possível obter dados que, aplicados aos modelos de isotermas, permitem a determinação experimental da capacidade de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

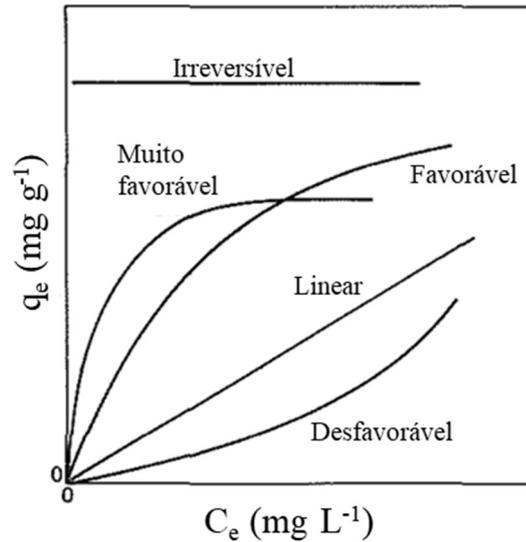
Para determinar experimentalmente os valores de  $C_e$ , separa-se o adsorvente da solução, por filtração ou centrifugação, e analisa-se a solução sobrenadante. A técnica analítica empregada depende do adsorvato utilizado. A determinação de  $q_e$  é realizada por meio de um balanço de massas, em que a quantidade de adsorvato removida da solução equivale à quantidade de adsorvato no sólido adsorvente. Para tanto, pode ser utilizada a Equação 1 (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

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

As curvas de  $q_e$  versus  $C_e$  podem se apresentar em diversas formas, que compõem os tipos de isotermas, conforme apresentado na Figura 2. As isotermas lineares apresentam uma relação proporcional entre a capacidade de adsorção e a concentração no fluido. Quando não

há dependência entre a quantidade adsorvida e a concentração inicial no meio fluido, a isoterma é irreversível (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2001).

Figura 2 – Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de McCabe; Smith; Harriott (2001).

As isotermas ditas favoráveis apresentam a forma convexa voltada para cima, indicando que é possível adsorver quantidades relativamente altas de sólido mesmo quando este se encontra em baixas concentrações. O comportamento oposto é observado para as isotermas desfavoráveis: a forma côncava voltada para cima indica que, mesmo sob altas concentrações na fase fluida, a massa fixada de adsorvato é baixa. Esse formato de isoterma raramente é observado, mas seu comportamento é semelhante ao do retorno do soluto para a fase fluida na regeneração de um adsorvente que apresenta uma isoterma do tipo favorável (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2001).

Dentre os modelos existentes para as isotermas de adsorção, no desenvolvimento de adsorventes para remoção de DCF em meio aquoso, são comumente utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin (SHAMSUDIN *et al.*, 2022; LU *et al.*, 2020; RIZZI *et al.*, 2019; VIOTTI *et al.*, 2019).

### 3.2.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918) é a mais simples dentre os modelos fisicamente plausíveis, sendo uma das equações mais utilizadas na representação dos processos adsorptivos (ATKINS, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014). O modelo assume que a adsorção ocorre apenas em monocamada, e os sítios de adsorção apresentam equivalência energética. Considera também que cada sítio comporta apenas um íon ou molécula, e que as espécies adsorvidas não interagem entre si (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017).

Essa isoterma tem como base o equilíbrio dinâmico entre a fase adsorvida e a fase fluida, condição na qual as taxas de adsorção e dessorção são iguais (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017). Tal equilíbrio é descrito pela Equação (2), em que  $S_v$  são sítios vazios,  $A$  é a espécie a ser adsorvida presente na solução e  $S \cdot A$  a espécie adsorvida à superfície (HOWE *et al.*, 2016).



Com base na Equação 2, é possível deduzir a Equação 3, que representa a isoterma de Langmuir. Nesta equação,  $q_e$  refere-se à quantidade de adsorvato no adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{\text{máx}}$  à capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  à concentração do adsorvato em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $K_L$  à constante de adsorção de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ) (HOWE *et al.*, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Desse modo, a Equação 3 expressa a capacidade de adsorção em função da concentração de  $A$  na solução, além dos parâmetros  $q_{\text{máx}}$  e  $K_L$ . A determinação desses coeficientes pode ser realizada a partir de valores experimentais de  $q_e$  e  $C_e$ .

Como forma de verificar se a adsorção é favorável, é possível calcular o fator de separação ( $R_L$ ), com base no valor obtido para  $K_L$  e na concentração inicial de adsorvato em solução ( $C_0$ ), por meio da Equação 4 (WEBER *et al.*, 1974). Na Tabela 2, são apresentadas as classificações das isotermas de adsorção com base no valor obtido para  $R_L$ .

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (4)$$

Tabela 2 – Classificação do tipo de isoterma com base no fator de separação

<b>Fator de separação (<math>R_L</math>)</b>	<b>Tipo de isoterma</b>
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Adaptado de Weber *et al.* (1974).

### 3.2.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich (FREUNDLICH, 1907) foi um dos primeiros a expressar o equilíbrio de adsorção na forma de uma equação empírica. Este modelo é adequado a adsorventes de superfície heterogênea quanto à forma e energia (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Muitos adsorventes apresentam essa característica, como é o caso do carvão ativado (HOWE *et al.*, 2016).

No modelo de Freundlich não é exigida a formação de monocamada (HOWE *et al.*, 2016). Além disso, assume-se que a quantidade adsorvida aumenta infinitamente conforme o aumento da concentração do adsorvato em solução, ou seja, não está prevista a saturação do adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017). Sabendo que tal condição é fisicamente impossível, conclui-se que dados experimentais que apresentam concentrações muito elevadas não obtêm um bom ajuste para esse modelo.

A equação da isoterma de Freundlich é apresentada na Equação 5, na qual  $q_e$  refere-se à quantidade de adsorvato no adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  à concentração do adsorvato em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_F$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ ) e  $1/n$  é o parâmetro adimensional de intensidade de adsorção de Freundlich (NASCIMENTO *et al.*, 2014; HOWE *et al.*, 2016).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

O valor de  $1/n$  é um indicativo de quão forte é a interação entre adsorvente e adsorvato. Processos favoráveis tendem a apresentar valores de  $1/n$  entre 0,1 e 1,0, sendo que quanto maior  $1/n$ , mais forte é a interação. Quando  $1/n$  equivale a 1,0, a adsorção é linear e todos os sítios apresentam energias idênticas. Já para valores de  $1/n$  maiores do que a unidade, a afinidade do adsorvente é maior pelo solvente, apresentando comportamento desfavorável (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SITE, 2001).

### 3.2.2.3 Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin (TEMKIN; PYZHEV, 1940) foi proposta para descrever a adsorção de hidrogênio por eletrodos de platina em meio ácido (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Ela assume que o calor de adsorção de todas as moléculas em uma camada decresce de forma linear, portanto não logarítmica, em função do recobrimento da superfície. Também assume uma distribuição uniforme de energias de ligação (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017). O modelo possui dois parâmetros, conforme apresentado na Equação 6. A constante  $b_T$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) relaciona-se ao calor de adsorção, enquanto  $a_T$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) relaciona-se ao equilíbrio de ligação.  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura absoluta (K) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(a_T C_e) \quad (6)$$

### 3.2.2.4 Isoterma de Sips

O modelo de Sips (SIPS, 1948) é uma combinação dos modelos de Freundlich e Langmuir, de modo que é também conhecido como isoterma de Langmuir-Freundlich (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017). Ele é descrito pela Equação 7, na qual  $q_{mS}$  é a capacidade máxima de adsorção teórica ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_S$  a constante de equilíbrio de Sips ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $\beta_S$  o expoente da isoterma de Sips, compreendido entre zero e um (BONETTO, 2016). A equação se reduz ao modelo de Freundlich sob baixas concentrações de adsorvato, situação na qual  $\beta_S$  tende a zero. Por outro lado, em altas concentrações,  $\beta_S$  aproxima-se de 1 e o modelo prevê a adsorção em monocamada, comportando-se como a isoterma de Langmuir (FOO; HAMEED, 2010).

$$q_e = \frac{q_{mS} K_S C_e^{\beta_S}}{1 + K_S C_e^{\beta_S}} \quad (7)$$

### 3.2.3 Cinética de adsorção

A cinética da adsorção descreve a taxa de transferência de massa do adsorvato para a superfície do adsorvente em função do tempo. Em aplicações práticas, são frequentes os casos em que o tempo de contato é insuficiente para que o equilíbrio seja atingido. Nesses casos, a quantidade adsorvida é menor do que a quantidade no equilíbrio, de modo que a cinética deve ser considerada no projeto (HOWE *et al.*, 2016).

O processo de adsorção pode ser descrito em quatro principais etapas. Inicialmente, ocorre o transporte do adsorvato do seio da solução até a camada limite que contorna o sólido adsorvente. Em seguida, acontece a etapa de difusão externa, na qual o adsorvato atravessa a camada limite e se aproxima da superfície do adsorvente. A etapa seguinte é denominada difusão intrapartícula, e é caracterizada pela difusão do adsorvato pelo fluido para o interior dos poros e ao longo das paredes deste. Por fim, ocorre o fenômeno de adsorção nos sítios ativos localizados no interior dos poros (PLAZINSKI *et al.*, 2009).

A velocidade do processo pode ser controlada por uma dessas etapas ou pela combinação de seus efeitos. Usualmente, é possível desprezar o efeito da primeira etapa, que pode ser eliminado pelo uso de agitação. As etapas de difusão externa e intrapartícula são descritas como lentas, sendo as mais propícias a controlar a cinética. Já a adsorção propriamente dita é considerada instantânea (PLAZINSKI *et al.*, 2009).

Diversos modelos matemáticos já foram propostos para descrever o comportamento cinético do processo de adsorção. Tais modelos são divididos entre difusionais e reacionais. Os modelos difusionais têm como base nas etapas sucessivas de difusão externa, difusão intrapartícula e adsorção nos sítios ativos. Já os modelos reacionais expressam a cinética de adsorção como a de uma reação química, não fornecendo informações detalhadas sobre suas etapas (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017).

Dentre os modelos mais amplamente utilizados, pode-se citar os modelos reacionais de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem (NASCIMENTO *et al.*, 2014), que são comumente aplicados à adsorção de DCF em meio aquoso (LU *et al.*, 2020; SHAMSUDIN *et al.*, 2022; YOUNES *et al.*, 2022).

### 3.2.3.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

A equação de pseudoprimeira ordem, desenvolvida por Lagergren em 1898, se baseia na capacidade de adsorção dos sólidos. Ela é apresentada na Equação 8, na qual  $k_1$  refere-se à constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ), enquanto  $q_e$  e  $q(t)$  são as quantidades adsorvidas por massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), respectivamente (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014). A resolução da equação diferencial apresentada em 8 com a condição inicial de  $q(t) = 0$  quando  $t = 0$  é mostrada na Equação 9 (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

$$q(t) = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad (9)$$

O modelo é geralmente utilizado em processos nos quais a adsorção é rápida, atingindo o equilíbrio na faixa de 20 a 30 min (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017). Também apresenta um bom ajuste para os processos em que as concentrações são muito diluídas, em que é possível negligenciar o efeito da interação entre as moléculas e utilizar a Equação de Henry (que prevê a dependência linear de  $q_e$  em relação a  $C_e$ ) (CAMARA, 2014) para representar a isoterma de adsorção no equilíbrio (PLAZINSKI *et al.*, 2009).

### 3.2.3.2 Modelo de pseudosegunda ordem

O modelo de pseudosegunda ordem refere-se à equação proposta por Blanchard e colaboradores (1984) para descrever a remoção de metais pesados por zeólitas naturais. O modelo assume que a cinética do processo de adsorção é controlada pela taxa da reação que ocorre na superfície do adsorvente (PLAZINSKI *et al.*, 2009). Proporciona um bom ajuste para adsorção de íons metálicos, corantes e substâncias orgânicas de soluções aquosas (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017). Na Equação 10, é mostrado o modelo cinético de pseudosegunda ordem, em que  $k_2$  é a constante de adsorção de segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) (NASCIMENTO *et al.*, 2014). De modo análogo ao modelo de pseudoprimeira ordem, é possível resolver esta equação diferencial, e reescrevê-la na forma da Equação 11 (TRAN *et al.*, 2017).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

$$q(t) = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (11)$$

Desta forma, é fundamental a compreensão do efeito dos parâmetros operacionais, do equilíbrio e da cinética de adsorção para a avaliação de novos materiais adsorventes na remoção do DCF, como os filmes reticulados de PVA, e comparação de seu desempenho com adsorventes tradicionais e demais materiais alternativos que vêm sendo utilizados (IGHALO; ADENIYI, 2020; LU *et al.*, 2020; SHAMSUDIN *et al.*, 2022).

### 3.3 REMOÇÃO DE DICLOFENACO DE SÓDIO POR ADSORÇÃO

A adsorção é um processo econômico e facilmente aplicável, que vem demonstrando um bom desempenho no campo do tratamento de efluentes (VIOTTI *et al.*, 2019). Diversos são os adsorventes que podem ser empregados na remoção do DCF. Na Tabela 3, são elencados alguns adsorventes e suas respectivas capacidades máximas de adsorção para este fármaco, determinadas segundo o modelo de Langmuir (IGHALO; ADENIYI, 2020).

Tabela 3 – Capacidade máxima de adsorção de diclofenaco de alguns adsorventes.

<b>Adsorvente</b>	<b>Capacidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>)</b>
Carvão ativado (utilizando CO <sub>2</sub> , ativado por 40 h)	1033,0
Estrutura organometálica MIL-100	773,0
Estrutura organometálica UiO-66-NH <sub>2</sub>	555,0
Poli (vinil álcool)/quitosana/sílica enriquecida com grupos amino	493,8
Celulose/quitosana funcionalizada com grupos amino	444,4
Microesferas de celulose/poli (vinil álcool)/alginato de sódio	418,4
Bagaço de uva Isabel	76,98

Fonte: Adaptado de Ighalo e Adeniyi (2020)

O carvão ativado é um dos materiais mais amplamente utilizados para este fim, obtido por meio do processamento de materiais ricos em carbono e posterior ativação química ou física (IGHALO; ADENIYI, 2020). Ele figura entre as melhores tecnologias para remoção de compostos orgânicos (VIOTTI *et al.*, 2019). Entretanto, seu custo elevado e as dificuldades relacionadas à sua regeneração restringem sua aplicação (ZHOU *et al.*, 2019). Além disso, considerando que o material é comumente utilizado na conformação de um pó fino, podem

ocorrer perdas de massa relacionadas à complexidade em recuperar o adsorvente da matriz aquosa (SHAMSUDIN *et al.*, 2022).

Outros materiais incluem *biochar*, argilas, materiais poliméricos e estruturas organometálicas (YOUNES *et al.*, 2022), bem como os bioadsorventes desenvolvidos a partir de resíduos agroindustriais (VIOTTI *et al.*, 2019). A exemplo desse último, o bagaço de uva Isabel foi utilizado por Antunes (2011) como bioadsorvente na remoção de DCF em meio aquoso. O material, mesmo com uma área superficial relativamente baixa e estrutura macroporosa, apresentou boa capacidade de adsorção, devido à presença de grupos funcionais com afinidade pelo adsorvato.

As estruturas organometálicas são materiais com alta porosidade, elevada área superficial e estrutura bem definida. Younes e colaboradores (2022) empregaram estruturas organometálicas à base de zircônio na adsorção do diclofenaco de sódio em meio aquoso. Foram incorporados íons de cobre e ferro ao material, por meio de técnicas de modificação pós-sintética, obtendo capacidade máxima de adsorção de 480,5 mg g<sup>-1</sup> e 769,1 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente para as modificações com cobre e ferro. Os adsorventes apresentaram também boa reciclabilidade, podendo ser reutilizados quatro vezes.

Os materiais poliméricos empregados na adsorção podem ser sintéticos, como a polianilina, ou orgânicos, como a celulose (IGHALO; ADENIYI, 2020). No trabalho de Ares *et al.*, (2019), foi desenvolvido um adsorvente à base de um filtro de celulose, modificado com  $\beta$ -ciclodextrina, para remoção de medicamentos em água. A funcionalização do material pela  $\beta$ -ciclodextrina proporcionou uma maior afinidade pelo diclofenaco, cuja adsorção se deu pela formação de complexos de inclusão com as ciclodextrinas. A máxima capacidade de adsorção obtida foi de 25 mg de DCF por grama de papel filtro.

De acordo com o trabalho de revisão desenvolvido por Ighalo e Adeniyi (2020), alguns dos melhores adsorventes para a remoção do DCF são o carvão ativado fisicamente modificado, as estruturas organometálicas e os adsorventes poliméricos à base de quitosana e celulose. A cinética normalmente segue o modelo de pseudossegunda ordem, indicando que o processo depende da concentração de diclofenaco em solução e da quantidade de sítios ativos disponíveis. Quanto ao equilíbrio, geralmente se obtém um bom ajuste para os modelos de Langmuir e Freundlich, a depender da homogeneidade energética da superfície, sendo os homogêneos mais bem representados pelas isotermas de Langmuir e os heterogêneos pela de Freundlich.

### 3.4 USO DE FILMES POLIMÉRICOS NA ADSORÇÃO DE FÁRMACOS

Materiais adsorventes são comumente utilizados na forma de um pó fino, o que aumenta sua área superficial específica. Entretanto, essa configuração pode dificultar a separação entre o material e a fase líquida, intensificando as perdas de massa de adsorvente e aumentando os custos do processo. Nesse sentido, adsorventes na forma de filmes poliméricos podem superar algumas desvantagens dos materiais tradicionais, devido à sua facilidade de utilização, manutenção e regeneração (SHAMSUDIN *et al.*, 2022).

Dentre os polímeros que podem ser aplicados na forma de filmes para adsorção de fármacos, pode-se citar a quitosana, que também já é utilizada na remoção de corantes e metais pesados. Trata-se de um amino-polissacarídeo, subproduto da desacetilação alcalina da quitina, sendo, portanto, de origem natural. Também é biodegradável e biocompatível, características que vão ao encontro do desenvolvimento de uma aplicação ambientalmente correta (RIZZI *et al.*, 2019).

No trabalho de Rizzi e colaboradores (2019), foi avaliada a adsorção de diclofenaco de sódio e cetoprofeno em filmes de quitosana. Para o diclofenaco de sódio, a capacidade máxima de adsorção obtida foi de 10 mg g<sup>-1</sup>. O processo foi associado à interação entre os grupos amino da quitosana e a porção carboxílica do diclofenaco, obtendo máxima adsorção sob o pH 5, quando a superfície do polímero apresenta carga positiva, e o poluente carga negativa.

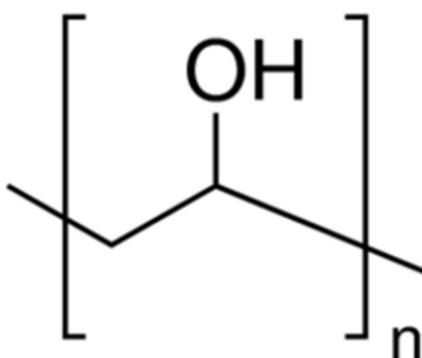
O alginato, polímero hidrofílico obtido a partir de algas marrons, também tem potencial para ser empregado em diversas aplicações ambientais, em razão da versatilidade de suas conformações. No trabalho de Shamsudin *et al.* (2022), foi desenvolvido um adsorvente de alginato e carvão ativado, na forma de filme, para a remoção de DCF no tratamento de águas. A adsorção máxima obtida foi de 29,9 mg g<sup>-1</sup>, sob pH 3, a 30 °C. O processo apresentou dependência em relação à temperatura e ao pH, com seu desempenho decrescendo conforme o aumento desses dois parâmetros.

Outros polímeros hidrofílicos podem ser empregados na adsorção de DCF, porém, requerem uma etapa de redução da solubilidade em água para se tornarem estáveis e adequados para aplicações na remoção de poluentes de matrizes aquosas. Um exemplo é o PVA.

### 3.5 POLI (VINIL ÁLCOOL) RETICULADO

O PVA é um polímero sintético originário do petróleo, produzido comercialmente por meio da hidrólise do poli (vinil acetato) com um catalisador alcalino, promovendo a eliminação dos grupos acetato e a formação de grupos álcoois. A fórmula molecular da unidade de repetição do PVA é mostrada na Figura 3. Como a reação de hidrólise usualmente é incompleta, uma importante característica do material é seu grau de hidrólise, que influencia suas propriedades, como a resistência à tração e a solubilidade em água (NAGARKAR; PATEL, 2019).

Figura 3 – Unidade de repetição do PVA.



Fonte: Nagarkar e Patel (2019).

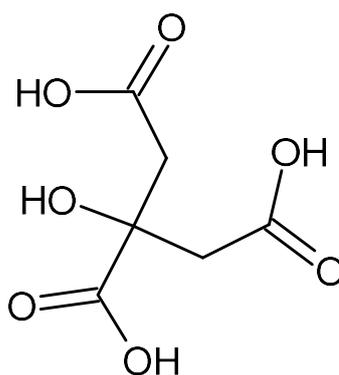
Esse material é extremamente solúvel em água, apresentando natureza hidrofílica. Além disso, é atóxico, biodegradável, biocompatível (NAGARKAR; PATEL, 2019) e excelente para formar filmes (GÖKSEN *et al.*, 2021). Em virtude dessas características, já tem sido utilizado nas áreas médica e farmacêutica, na indústria de alimentos (NAGARKAR; PATEL, 2019), e no tratamento de água (SABZI *et al.*, 2020).

Entretanto, a elevada solubilidade em água também traz consigo a desvantagem de tornar o material instável nesse meio (SABZI *et al.*, 2020), o que limita as possibilidades de sua aplicação. Assim, existem estratégias para mitigar os efeitos adversos associados a tal característica. Dentre elas, cita-se a mistura com outros polímeros e a reticulação (GÖKSEN *et al.*, 2021).

A reticulação pode ser conduzida através de métodos físicos (tais como tratamentos térmicos, e irradiação gama) ou químicos (uso de agentes reticulantes, ricos em grupos funcionais) (GÖKSEN *et al.*, 2021). O processo promove a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, que aumentam sua resistência à dissolução em água (BELLELLI *et al.*, 2018). Quanto aos agentes reticulantes, muitos deles são altamente tóxicos, o que limitaria a utilização do material em diversos campos, principalmente relacionados à área da saúde e de alimentos (SABZI *et al.*, 2020).

Nesse sentido, um reagente que tem sido empregado como alternativa é o ácido cítrico (AC), sendo atóxico, biodegradável e de origem natural (SABZI *et al.*, 2020). Esse composto apresenta três grupos carboxila em sua estrutura, como pode ser visualizado na Figura 4. Tais grupos podem reagir com as hidroxilas presentes na cadeia do PVA, através de uma esterificação (BELLELLI *et al.*, 2018). Assim, ocorre a formação das ligações cruzadas, e são consumidos grupos hidroxila da cadeia polimérica, reduzindo o caráter hidrofílico do polímero. Como exemplos de materiais desenvolvidos à base de PVA reticulados com AC, pode-se citar membranas (NASCIMENTO *et al.*, 2020), as embalagens ativas e biodegradáveis para alimentos (GÖKSEN *et al.*, 2021) e os sistemas de liberação controlada de fármacos (SABZI *et al.*, 2020).

Figura 4 – Fórmula estrutural do AC.



Fonte: Adaptado de NIST (2023).

A liberação prolongada é dependente das forças intermoleculares entre os fármacos e a matriz polimérica (AILINCAI *et al.*, 2020). Assim, sistemas caracterizados por fortes interações podem desacelerar a liberação da droga, o que é um comportamento de interesse no

desenvolvimento de medicamentos de liberação entérica (ORIENTI *et al.*, 2001). Alternativamente, essas interações poderiam ser também exploradas aplicando o material como adsorvente na remoção do fármaco em meio aquoso.

### 3.5.1 Poli (vinil álcool) reticulado para adsorção de diclofenaco de sódio

Não existem muitos relatos na literatura acerca do uso de PVA para adsorção de DCF, sendo que alguns dos trabalhos existentes empregam o PVA como polímero base no desenvolvimento dos adsorventes, ou então como aditivo, a fim de aprimorar propriedades mecânicas. Lu *et al.* (2020) desenvolveram um adsorvente constituído de PVA e quitosana, enriquecido com nanopartículas de sílica e polietilenoimina (PEI). Nesse trabalho, foi utilizado o PVA para aprimorar a estabilidade mecânica do material, função também desempenhada pela sílica, enquanto a PEI introduz grupos amino à estrutura, melhorando a capacidade de adsorção. O adsorvente apresentou capacidade máxima de  $493,81 \text{ mg g}^{-1}$ , sob o pH de 5 a  $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Já no trabalho de Kebede, Dube e Nindi (2019) foi avaliada a remoção de anti-inflamatórios não-esteroides (cetoprofeno, fenoprofeno, ibuprofeno e diclofenaco) e carbamazepina de águas residuais, utilizando como adsorvente nanofibras constituídas de PVA e proteínas de semente de *Moringa oleifera*. Os parâmetros operacionais (pH, temperatura, tempo de contato e dosagem de adsorvente) foram otimizados, e o adsorvente foi então testado em amostras das correntes afluentes e efluentes de uma estação de tratamento. Dentre os fármacos avaliados, o DCF apresentou a maior afinidade pelo material adsorvente, visto que sua remoção foi de 92,1 % para o afluente e 96,6 % para o efluente.

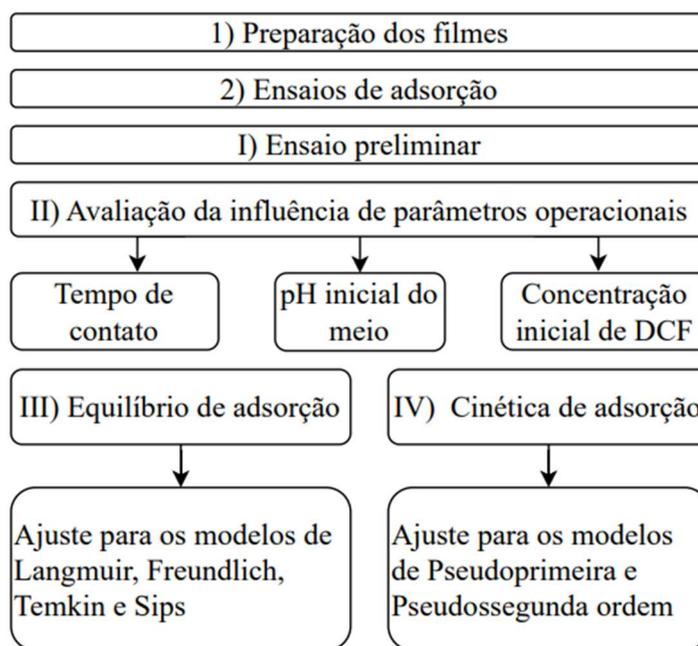
Dessa forma, denota-se a necessidade de estudar as propriedades adsorptivas do PVA de forma mais aprofundada, a fim de aplicar esse polímero no desenvolvimento de materiais adsorventes.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada a este trabalho está sumarizada no fluxograma apresentado na Figura 5. Foram preparados e reticulados os filmes de PVA, conforme método já desenvolvido em trabalho anterior (RAOTA *et al.*, 2021), no qual o material foi aplicado como uma membrana para remoção de diclofenaco de sódio de matrizes aquosas.

Em seguida, foi realizado um estudo preliminar de adsorção, a fim de verificar a necessidade de ajustes nas condições experimentais para a realização dos próximos ensaios. Após essa etapa, foi realizada a otimização do processo, avaliando os efeitos do tempo de contato, pH inicial do meio e concentração inicial de DCF. Por fim, foram avaliados o equilíbrio e a cinética de adsorção. Os experimentos foram realizados sem repetições, exceto nos casos em que a repetição é citada no texto.

Figura 5 – Fluxograma referente à metodologia proposta.



Fonte: A Autora (2023).

#### 4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Foram utilizados o diclofenaco de sódio de alta pureza e o PVA (massa molar 85 000 - 24 000 kDa e grau de hidrólise superior a 99 %) provenientes da Sigma-Aldrich, o glicerol 30 (propano 1,2,3-triol) PA e o etanol 95 % da Vetec Química Fina, o ácido cítrico (ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico) anidro PA da Cinética e o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\geq 99,0\%$ ) da Merck. Para o preparo das soluções e realização dos ensaios, foi utilizada água destilada, obtida de um destilador de água tipo Pilsen (Quimis, modelo Q341-210). Para as etapas que demandam ajuste de pH, foram utilizadas soluções aquosas de ácido clorídrico e hidróxido de sódio, na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE PVA

Inicialmente, foi preparada uma solução aquosa de PVA 10 % (m/v). O polímero foi dissolvido em água destilada sob agitação (Velp Scientifica, modelo ARE) à temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 24 horas, sendo utilizado para manutenção da temperatura um banho de aquecimento (VEB MLW, modelo U2C).

Os filmes foram preparados pelo método de espalhamento e evaporação do solvente, utilizando 10 % (m/ $m_{\text{PVA}}$ ) de AC como agente reticulante. Além disso, foram adicionados 4 % (m/ $v_{\text{total}}$ ) de glicerol e 20 % (v/ $v_{\text{total}}$ ) de uma solução de nanopartículas de prata (AgNPs), que atuam como aditivos de performance no contexto da utilização do material nos processos de separação por membrana (RAOTA *et al.*, 2021).

As AgNPs foram sintetizadas conforme metodologia desenvolvida em trabalho anterior (RAOTA *et al.*, 2019), pela combinação, em volumes iguais, de uma solução aquosa de nitrato de prata ( $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e extrato hidroalcolico de bagaço de uva ( $50 \text{ g L}^{-1}$ , pH 10,0), em temperatura ambiente.

No preparo de cada filme, 32 mL da solução de PVA 10 % foram adicionados a um béquer de 50 mL e aquecidos à temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação. Foram adicionados 0,320 g de AC e 1,6 g de glicerol, e a solução foi mantida sob aquecimento e agitação por 30 min. Em seguida, foram adicionados 8 mL da solução de nanopartículas de prata, e a agitação foi mantida

por mais 5 min. Por fim, a solução foi submetida a um banho de ultrassom (Unique, modelo USC-1400A) por 30 minutos, para remoção das bolhas de ar.

Após, a solução foi vertida para uma placa de vidro previamente limpa, e o espalhamento foi realizado com o auxílio de um bastão de vidro com espaçadores, a fim de formar um filme com a espessura úmida de 1 mm. A secagem dos filmes foi conduzida à temperatura de 23 °C, por 24 horas, e eles então foram retirados das placas. Para a reticulação, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico, em uma estufa de circulação de ar (DeLeo, modelo AGSEDT). Dispostos em placas de poli (tetraflúor-etileno) (PTFE), foram levados à estufa (pré-aquecida) por 110 minutos à temperatura de 110 °C. Após o resfriamento, foram armazenados à temperatura ambiente até o momento dos ensaios.

#### 4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os experimentos foram conduzidos em uma incubadora *shaker* refrigerada de bancada (Nova Técnica, modelo NT-715). Foram adicionados ao Erlenmeyer 50 mL da solução aquosa de DCF, bem como os filmes reticulados, na forma de quadrados com lado igual a 1 cm. Na Figura 6, é apresentado o registro fotográfico dos filmes produzidos, reticulados e recortados. As soluções aquosas de DCF foram preparadas pela pesagem da massa adequada do material em pó, seguida da dissolução em água destilada do pó previamente solubilizado em algumas gotas de etanol (cerca de 500 µL), para facilitar a dissolução.

Figura 6 – Filmes reticulados à base de PVA, recortados em quadrados de 1 cm<sup>2</sup>.

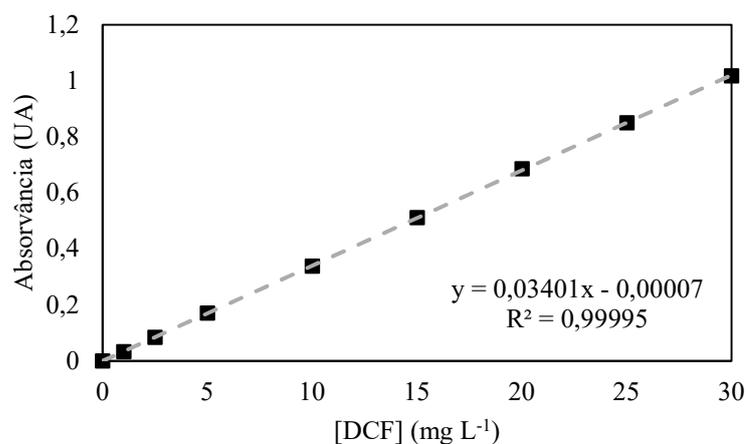


Fonte: A Autora (2023).

Após o término dos experimentos, foi coletada uma alíquota da solução aquosa, para posterior determinação da concentração final de DCF por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), utilizando um espectrofotômetro Beckman Coulter DU-530. Para determinação da concentração inicial, foi utilizada uma alíquota da solução aquosa de DCF antes de ser utilizada no ensaio. O comprimento de onda utilizado foi de 274 nm (LU *et al.*, 2020).

Foi construída uma curva de calibração, utilizando o intervalo de concentrações de 1 a 30 mg L<sup>-1</sup> (ANTUNES, 2011), e as concentrações das amostras foram determinadas por meio da equação obtida pela regressão linear das absorvâncias de cada nível da curva de calibração. Na Figura 7, é apresentada a curva de calibração, bem como a equação obtida e seu respectivo R<sup>2</sup>.

Figura 7 – Curva de calibração empregada na quantificação de DCF.



Fonte: A Autora (2023).

O desempenho do adsorvente foi avaliado por meio da capacidade de adsorção ( $q(t)$ , mg g<sup>-1</sup>) e do percentual de remoção ( $R$ , %). Essas grandezas são calculadas conforme as Equações 12 e 13, em que  $C_0$  representa a concentração inicial de DCF (mg L<sup>-1</sup>),  $C(t)$  a concentração de DCF ao final do período do experimento (mg L<sup>-1</sup>),  $V$  é o volume da solução de DCF (L) e  $m$  a massa de adsorvente (g) (LU *et al.*, 2020).

$$q(t) = \frac{(C_0 - C(t)) \cdot V}{m} \quad (12)$$

$$R = \frac{(C_0 - C(t))}{C_0} \cdot 100 \% \quad (13)$$

### 4.3.1 Descontaminação da vidraria

O procedimento inicialmente empregado para descontaminação dos Erlenmeyers utilizados nos ensaios de adsorção consiste na lavagem com água, seguida de uma imersão em Extran<sup>®</sup> alcalino 5 % v/v por no mínimo 24 h, seguido de enxágue com água para remoção do Extran<sup>®</sup> e secagem à temperatura ambiente. Esse procedimento foi alterado após a obtenção dos resultados do branco, sendo eliminada a etapa de imersão em Extran<sup>®</sup>, e substituída pela lavagem com detergente neutro e enxágue vigoroso e sucessivo com água. Esse tópico é retomado na seção de resultados e discussão.

### 4.3.2 Estudo preliminar de adsorção

Tendo em vista a escassez de informações a respeito do uso de filmes de PVA para adsorção de fármacos, inicialmente foram realizados ensaios preliminares de adsorção, a fim de compreender o comportamento do material. Foram fixadas a temperatura de 25 °C, o volume da solução de DCF em 50 mL, o pH desta solução em aproximadamente 5,6 (seu pH natural) e a frequência de agitação em 240 rpm.

Foram variadas a massa de adsorvente (50 e 500 mg) e o tempo de contato (240 e 360 minutos). Quanto à concentração inicial de DCF, foi estipulada em 10 mg L<sup>-1</sup> no primeiro momento, ocorrendo variações relacionadas a erros experimentais. O primeiro experimento foi realizado com 100 mg de adsorvente e tempo máximo de 240 min, sendo feitas coletas em 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180 e 240 min. As condições que possibilitaram a obtenção dos melhores resultados foram empregadas nos ensaios seguintes.

Nessa etapa, também foram realizados ensaios “brancos”, em que foram empregadas as mesmas condições (temperatura, frequência de agitação, volume de solução) dos ensaios de

adsorção, mas adicionando ao Erlenmeyer apenas água destilada. Estes tiveram a finalidade de verificar a possibilidade de contaminações ou interferências nos ensaios de adsorção.

Excetuando o tempo de contato, os demais parâmetros avaliados nessa etapa do estudo não foram considerados como pertencentes à avaliação do efeito dos parâmetros operacionais, tendo em vista que não foram estudados em diferentes níveis, e que o objetivo do estudo preliminar foi estabelecer o ponto de partida para as demais etapas.

### **4.3.3 Avaliação da influência de parâmetros operacionais no processo de adsorção**

A influência dos parâmetros operacionais foi avaliada após o estudo preliminar, com o objetivo de otimizar as condições de operação do processo. Foram avaliados o tempo de contato, o pH inicial do meio e a concentração inicial de DCF. Para a avaliação do tempo de contato, foram utilizados os dados provenientes dos resultados dos ensaios preliminares, identificando-se o tempo em que é possível observar o equilíbrio.

O efeito do pH inicial do meio foi avaliado utilizando o tempo de contato otimizado na etapa anterior, bem como as demais condições operacionais estipuladas a partir do ensaio preliminar. Além disso, foi utilizada exatamente a mesma concentração inicial de DCF empregada ao ensaio preliminar no qual foi determinado o tempo de contato (8,5 mg L<sup>-1</sup>). Foram estudadas variações de pH entre 4 e 9 (LU *et al.*, 2020), em intervalos de uma unidade de pH. Assim, foram conduzidos ensaios em pH 4, 5, 7, 8 e 9, além de comparar estes resultados com os obtidos para a solução em seu pH natural (em torno de 5,6). O pH da solução de DCF foi ajustado antes da adição do filme ao Erlenmeyer, utilizando soluções aquosas de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, nas concentrações de 0,1 mol L<sup>-1</sup>, bem como um pHmetro (MS Tecnocon, modelo mPA-210).

Por fim, foi avaliado o efeito da variação de concentração inicial de DCF. Os experimentos foram conduzidos utilizando as concentrações de 2,5; 5,0; 8,5; 10,0 e 15,0 mg L<sup>-1</sup>, empregando o valor otimizado de pH inicial do meio, bem como as demais condições fixadas para os ensaios anteriores. Fixou-se o tempo otimizado como máximo intervalo de tempo, e foram realizadas também coletas ao longo desse período, a fim de observar como se dá a evolução do processo ao longo do tempo.

#### 4.3.4 Estudo do equilíbrio e cinética de adsorção

Para o estudo do equilíbrio de adsorção, foram utilizados os dados obtidos na avaliação do efeito da concentração inicial de DCF. Foram inicialmente calculadas as concentrações no equilíbrio ( $C_e$ ) através da média aritmética de duas concentrações compreendidas no equilíbrio e, a partir desses valores, foi calculada a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ), conforme Equação (1). Em seguida, foi construída a isoterma, plotando o gráfico de  $q_e$  em função de  $C_e$ . Também foram calculados ajustes aos valores experimentais, conforme os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Sips.

Para a obtenção dos ajustes aos modelos de isotermas, os parâmetros foram estimados a partir das equações não linearizadas, através da função *Solver* do *software* Microsoft Excel, estipulando como objetivo o menor resultado possível para a função objetivo ( $f_{obj.}$ ) (TRAN *et al.*, 2017). O cálculo de  $f_{obj.}$ , que corresponde ao erro quadrático médio, foi realizado por meio da Equação (14), na qual  $q_{i, exp}$  e  $q_{i, calc}$  são respectivamente as capacidades de adsorção no equilíbrio obtidas experimentalmente e estimadas pelo modelo, e  $PE$  refere-se ao número de pontos experimentais (BORTOLUZ, 2020).

$$f_{obj.} = \frac{1}{PE} \cdot \sum_{i=1}^{PE} (q_{i, exp} - q_{i, calc.})^2 \quad (14)$$

O valor de  $f_{obj.}$  deve, portanto, aproximar-se de zero quando há um bom ajuste entre o modelo e os dados experimentais, visto que o parâmetro expressa a diferença que existe entre eles. Foi calculado também o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para todos os modelos testados. O cálculo foi realizado conforme a Equação 15, em que  $q_{e, calc}$  corresponde à capacidade de adsorção no equilíbrio calculada pelo modelo,  $q_{e, exp}$  à capacidade de adsorção obtida experimentalmente e  $q_{e, med}$  à média das capacidades de adsorção obtidas experimentalmente.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (q_{e, exp} - q_{e, calc})^2}{\sum (q_{e, exp} - q_{e, med})^2} \quad (15)$$

Quanto ao estudo da cinética de adsorção, foram novamente utilizados os dados obtidos na avaliação do efeito da concentração inicial de DCF. A partir dos dados de concentração de DCF em cada intervalo de tempo, para cada concentração inicial estudada, foram plotadas curvas da capacidade de adsorção em função do tempo e obtidos ajustes para os dados experimentais, segundo os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.

A obtenção dos parâmetros cinéticos se deu de forma análoga ao procedimento realizado para as isotermas de equilíbrio. Nesse caso, foram obtidos ajustes aos dois modelos cinéticos para todas as concentrações iniciais avaliadas. Assim, foram utilizados os dados de capacidade de adsorção ( $q(t)$ ) experimentais e calculados através das equações de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, aplicando-os nas equações 14 e 15, a fim de obter os valores de  $f_{obj.}$  e  $R^2$  para cada um dos ajustes.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ESTUDO PRELIMINAR DE ADSORÇÃO DE DCF PELO FILME À BASE DE PVA

Nesta etapa do estudo, foram realizados os ensaios descritos na Tabela 4. Estes foram nomeados conforme suas condições operacionais, conforme o esquema M + (massa de adsorvente) + T + (tempo de contato).

Tabela 4 – Ensaios preliminares de adsorção de DCF utilizando filmes à base de PVA.

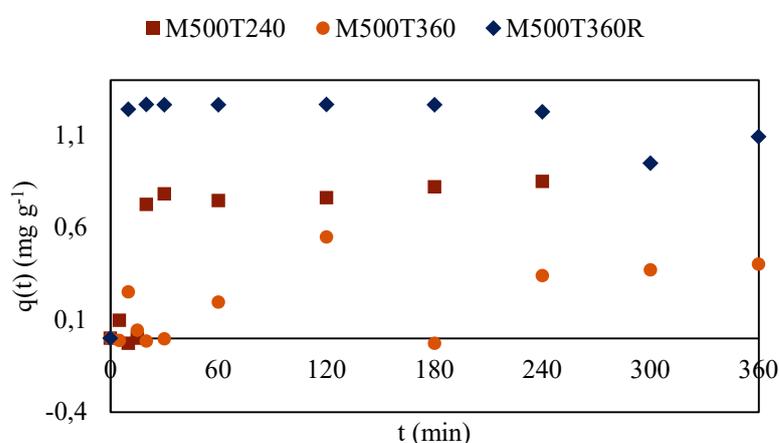
<b>Ensaio<sup>1</sup></b>	<b>Massa de adsorvente (mg)</b>	<b>Concentração inicial de DCF (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo máximo (min)</b>
<b>M500T240</b>	500	11,8	240
<b>M500T360</b>	500	9,0	360
<b>M500T360R<sup>2</sup></b>	500	15,5	360
<b>M50T240</b>	50	8,5	240

<sup>1</sup>O número precedido pela letra “M” indica a massa de adsorvente (mg) e o número precedido pela letra “T” refere-se ao tempo de contato (min)

<sup>2</sup>O sufixo “R” indica a repetição de tais condições do ensaio.

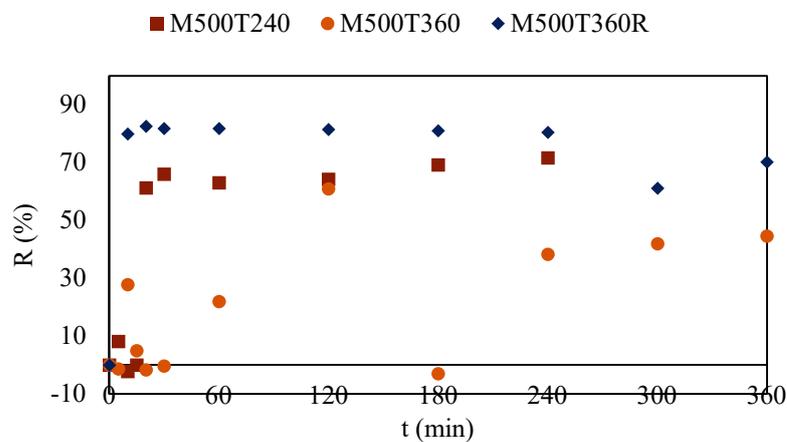
O desempenho do adsorvente nos ensaios realizados com 500 mg do material é descrito pelos gráficos de capacidade de adsorção (Figura 8) e percentual de remoção (Figura 9) em função do tempo. Em M500T240, observa-se um rápido aumento da capacidade de adsorção no início do processo, e ao final uma tendência ao equilíbrio. Dessa forma, o tempo foi estendido a 360 min para os ensaios seguintes, visando garantir o equilíbrio.

Figura 8 – Capacidade de adsorção de DCF em função do tempo nos ensaios preliminares, utilizando 500 mg de filme.



Fonte: A Autora (2023).

Figura 9 – Percentual de remoção de DCF em função do tempo nos ensaios preliminares, utilizando 500 mg de filme.



Fonte: A Autora (2023).

Entretanto, os resultados de M500T360 apresentaram divergência em relação ao ensaio anterior, além de uma visível falta de estabilidade. Desse modo, foi investigada a possibilidade de contaminações ou interferências no ensaio de adsorção, por meio de um ensaio “branco”, ou seja, sem a presença de DCF.

Além disso, também foi coletada uma amostra de água destilada para análise. Constatou-se uma contaminação nos Erlemeyers, possivelmente em razão da presença de resíduos de Extran<sup>®</sup> na vidraria (detergente utilizado para a limpeza), que causaram interferência na leitura da amostra em espectrofotômetro a 274 nm. Assim, substituiu-se o Extran<sup>®</sup> por detergente neutro, sendo em seguida repetido o ensaio “branco”. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Absorvância e concentração correspondente calculada obtidas nas amostras de água após o teste de contaminação.

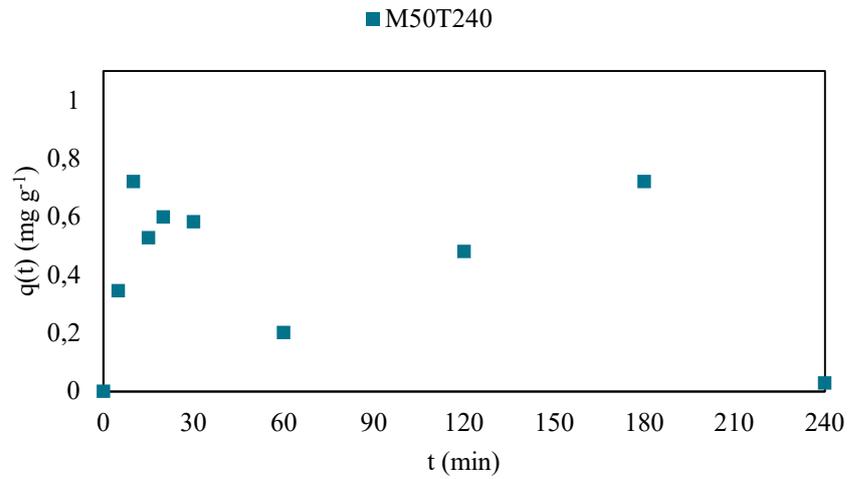
<b>Amostra</b>	<b>Absorvância (u. a.)</b>	<b>Concentração de DCF correspondente (mg L<sup>-1</sup>)</b>
<b>Água destilada</b>	-0,001	-0,03
<b>Branco (Extran<sup>®</sup>)</b>	0,120	3,53
<b>Branco (detergente neutro)</b>	0,006	0,18

Fonte: A Autora (2023).

A partir dos resultados obtidos, os frascos passaram a ser descontaminados sem a etapa do banho de Extran<sup>®</sup>, porém sendo exaustivamente enxaguados com água. Dessa forma, o ensaio M500T360 foi repetido, e os resultados são mostrados em M500T360R (Figuras 8 e 9). O ensaio apresentou um comportamento semelhante ao observado em M500T240, atingindo o equilíbrio até o tempo de 240 min. Entretanto, não foi possível observar a evolução do processo nas etapas iniciais, visto que  $q(t)$  aumentou rapidamente desde os primeiros intervalos de tempo (0 a 5 min).

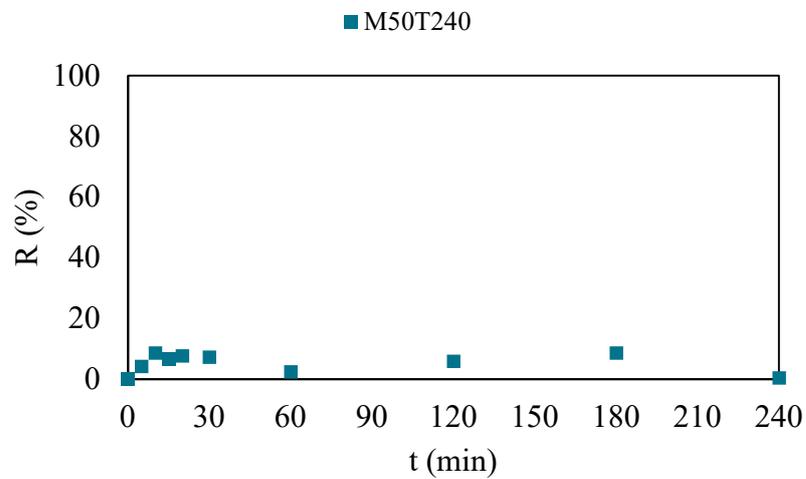
Assim, foram feitos ajustes nas condições operacionais, visando observar mais gradualmente o estabelecimento do equilíbrio nos instantes iniciais do processo. Para tanto, foi reduzida a massa de adsorvente para 50 mg e o tempo de contato novamente para 240 min, (M50T240). Os resultados são descritos nas Figuras 10 (capacidade de adsorção) e 11 (percentual de remoção).

Figura 10 – Capacidade de adsorção de DCF em função do tempo com 50 mg de filme.



Fonte: A Autora (2023).

Figura 11 – Percentual de remoção de DCF em função do tempo com 50 mg de filme.



Fonte: A Autora (2023).

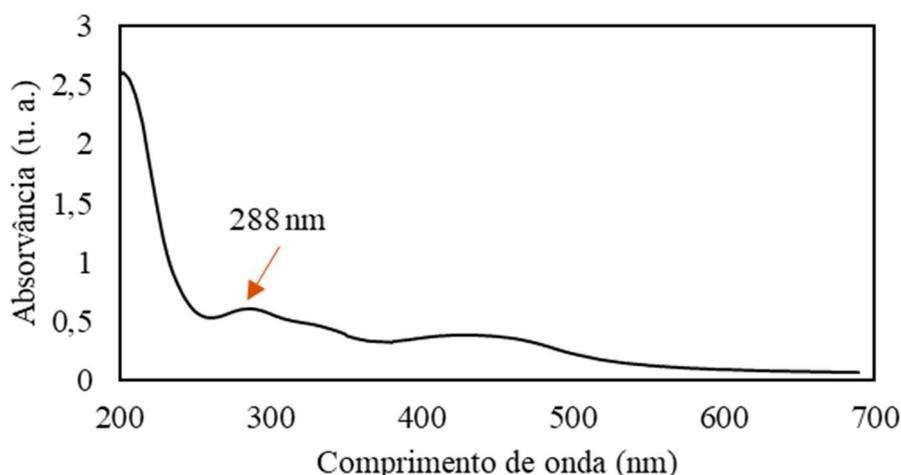
A redução observada no percentual de remoção se justifica pela alteração na massa de adsorvente utilizada, que foi dez vezes menor. Entretanto, de modo geral, o comportamento do processo foi similar ao observado utilizando 500 mg, como pode ser visto no gráfico referente à capacidade de adsorção (Figura 10). Nessas condições, uma evolução mais gradual do

processo pôde ser observada nos instantes iniciais, embora os resultados ainda apresentem certa instabilidade.

Tanto em M500T360R quanto em M50T240, nota-se uma queda de desempenho ao final do tempo de contato. Esse fenômeno pode estar relacionado à liberação de algum composto do filme capaz de absorver na região do ultravioleta ao longo do período do ensaio. Uma das hipóteses é de que ocorra a liberação do próprio PVA não reticulado para a solução. O polímero, por ser sintetizado a partir da hidrólise do poli (vinil acetato), possui grupos acetato residuais em sua estrutura. Esses apresentam carbonilas, que possibilitam a ocorrência de transições eletrônicas, tornando possível identificar a absorção de energia na região do ultravioleta e visível (RUSU *et al.*, 2007). Assim, no trabalho de Pandit e Kundu (2018), foram identificados os picos em 280 e 335 nm no espectro de um filme de PVA puro, enquanto Rusu *et al.* (2007) identificaram esses picos em 282 e 327 nm.

Outra hipótese seria a liberação de AC remanescente pelo filme. Esse composto, por apresentar três grupos carboxila, absorve na região do ultravioleta. No trabalho de Krishnaswamy *et al.* (2018), foi identificado um pico em 282 nm no espectro do AC comercial. Já no trabalho de Mohan *et al.* (2015), foi identificado um pico em 230 nm no espectro de um extrato de suco de limão, associado à presença do AC. Na Figura 12, tem-se o espectro de absorção ultravioleta e visível dos filmes.

Figura 12 – Absorção ultravioleta dos filmes de PVA utilizados nesse trabalho.



Fonte: A Autora (2023).

Nota-se que existe uma banda de absorção, com máxima intensidade em 288 nm. Esse comprimento de onda é bastante próximo do utilizado na quantificação do DCF (274 nm). Desse modo, quando o adsorvente atinge sua capacidade máxima e continua em contato com a solução, uma quantidade maior do interferente pode acabar se desprendendo do filme. Isso justificaria o aumento observado na absorvância ao final do processo.

Dado o exposto, as condições iniciais do processo adsortivo foram ajustadas para 50 mg de filme, visando uma melhor observação da evolução da adsorção nos momentos iniciais de contato. Os demais parâmetros operacionais foram igualmente avaliados e serão discutidos nas próximas Seções.

## 5.2 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NO PROCESSO ADSORTIVO

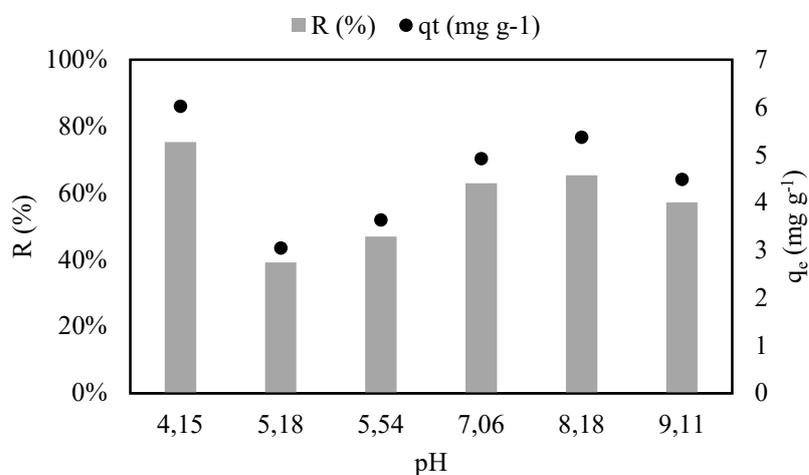
### 5.2.1 Tempo de contato entre o filme e a solução de DCF

A partir dos resultados obtidos para os ensaios preliminares, observou-se que o adsorvente atingiu seu desempenho máximo em até 240 min. Desse modo, o tempo de 240 min foi adotado como tempo de contato, sendo então empregado na determinação do efeito do pH e como intervalo máximo para avaliação do efeito da concentração inicial do DCF no processo adsortivo.

### 5.2.2 pH inicial da solução de DCF

Para avaliar o efeito do pH, foram utilizadas as condições do ensaio M50T240: 50 mg de adsorvente, 8,5 mg L<sup>-1</sup> de DCF e 240 min de tempo de contato. Na Figura 13, são apresentados os resultados obtidos para capacidade de adsorção e percentual de remoção em diferentes valores de pH. Segundo o gráfico, a melhor capacidade de adsorção e percentual de remoção ocorrem no pH de 4,15. Entretanto, foi possível observar a formação de precipitado após o ensaio, o que sugere que a remoção nesse pH se dá por meio da precipitação do fármaco além da adsorção.

Figura 13 – Efeito do pH sobre capacidade de adsorção e percentual de remoção de DCF pelos filmes à base de PVA.



Fonte: A Autora (2023).

Sabe-se que a solubilidade do DCF depende fortemente do pH do meio, sendo um ácido fraco, com  $pK_a$  igual a 4,00 (SHAMSUDIN *et al.*, 2022). Assim, em pH 4, metade do DCF se apresenta em sua forma neutra, reduzindo sua solubilidade (YOUNES *et al.*, 2022). A redução do pH para valores abaixo de 4 aumenta a fração da forma neutra e reduz a solubilidade, enquanto o aumento para valores acima de 4 a torna mais abundante a forma desprotonada, e o DCF assume uma carga negativa devido à ionização (SHAMSUDIN *et al.*, 2022).

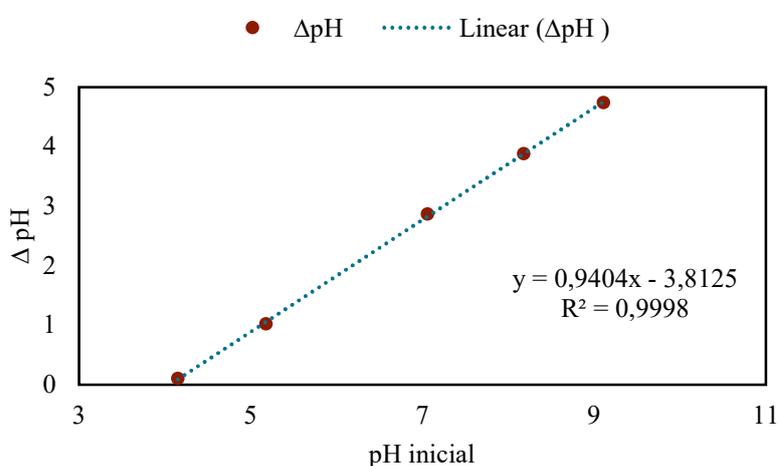
Tendo sido observada presença de precipitado nos pHs de 4,15 até 7,06, foi medido o pH final de todas as amostras, a fim de verificar a influência do filme sobre o pH do meio e, conseqüentemente, na solubilidade do fármaco. Na Tabela 6, são apresentados os valores de pH obtidos após a realização do ensaio, bem como a variação de pH obtida. Nota-se que, independentemente do valor inicial, o pH final apresenta uma tendência. Para melhor compreendê-la, foi construído um gráfico da variação de pH em função do pH inicial, apresentado na Figura 14.

Tabela 6 – Valores do pH inicial, final e a variação na solução de DCF para as condições estudadas.

<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>	<b><math>\Delta</math>pH</b>
<b>4,15</b>	4,04	0,11
<b>5,18</b>	4,16	1,02
<b>7,06</b>	4,20	2,86
<b>8,18</b>	4,30	3,88
<b>9,11</b>	4,37	4,74

Fonte: A Autora (2023).

Figura 14 – Variação de pH em função do pH inicial.



Fonte: A Autora (2023).

Foi realizado o ajuste através de regressão linear, e, a partir da equação obtida, calculou-se o valor de pH inicial para o qual não há variação de pH ( $\Delta$ pH), observado em 4,05. Esse valor está compreendido na faixa de 1,0 a 4,5, na qual o DCF apresenta solubilidade entre 1,2 e 3,6 mg L<sup>-1</sup> (BAJPAI; BHOWMIK, 2010). Nessa faixa de pH, espera-se a precipitação do montante de DCF acima da concentração limite de solubilidade.

O procedimento empregado é similar à determinação do pH no ponto de carga zero, realizado em água pura (KANDIL *et al.*, 2021). Mas, como era mais interessante para esse estudo compreender o comportamento do adsorvente em meio à solução de DCF, o ensaio foi realizado na presença do fármaco. Admitindo que o valor no qual não ocorreu variação de pH (4,05) seja próximo ao pH no ponto de carga zero, a superfície do adsorvente em valores acima

deste se encontraria carregada negativamente. Como o DCF em sua forma desprotonada também assume carga negativa, a condução do processo em valores mais elevados de pH tem a desvantagem de provocar a repulsão eletrostática entre adsorvente e adsorvato, tornando a adsorção reversível (ANTUNES, 2011).

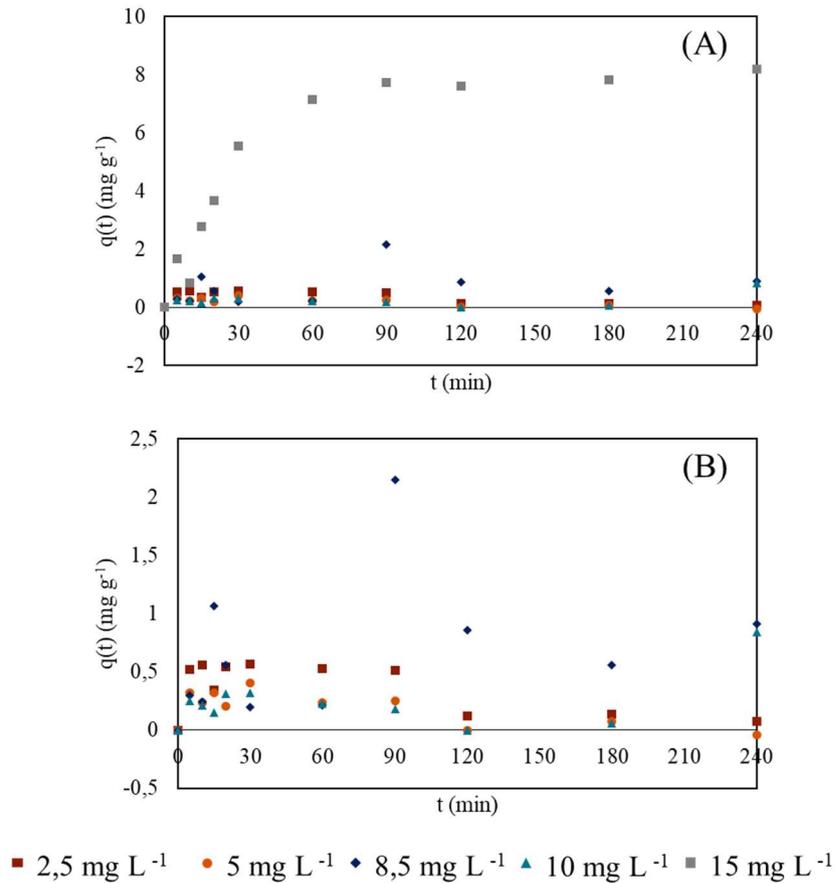
Portanto, foi preciso selecionar o pH em que o adsorvente apresentasse bom desempenho, mas também evitando a influência da precipitação sobre os resultados. Desse modo, foi selecionado o pH inicial de 8, visto que proporcionou uma boa remoção ( $R = 65,27\%$ ,  $q_e = 5,37 \text{ mg g}^{-1}$ ) e também o pH final (4,30) entre os mais distantes do  $pK_a$  do DCF.

### 5.2.3 Concentração inicial de DCF

Para avaliar o efeito da concentração inicial de DCF, variou-se este parâmetro empregando valores superiores e inferiores ao utilizado no ensaio de pH ( $8,5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Assim, foram realizados ensaios nas concentrações de 2,5; 5,0; 8,5; 10,0 e  $15 \text{ mg L}^{-1}$ . O pH foi ajustado para 8 em todas as concentrações, e os intervalos de tempo utilizados foram de 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 180 e 240 min.

As diferenças de espessura do filme, naturais de seu processo de fabricação manual, bem como a absorção de umidade alteravam a massa dos filmes, o que foi relacionado com a instabilidade dos resultados. Dessa forma, manteve-se a área do filme constante em relação aos ensaios anteriores (seis quadrados com área de  $1 \text{ cm}^2$ ), correspondendo a uma massa de adsorvente de 75 mg. Ressalta-se que a massa de adsorvente foi pesada individualmente e considerada para o cálculo do  $q(t)$ . Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 15 (capacidade de adsorção) e 16 (percentual de remoção). Em “A”, são apresentados os resultados para todas as concentrações de DCF avaliadas, enquanto em “B” foi feita uma ampliação dos resultados para as quatro menores concentrações.

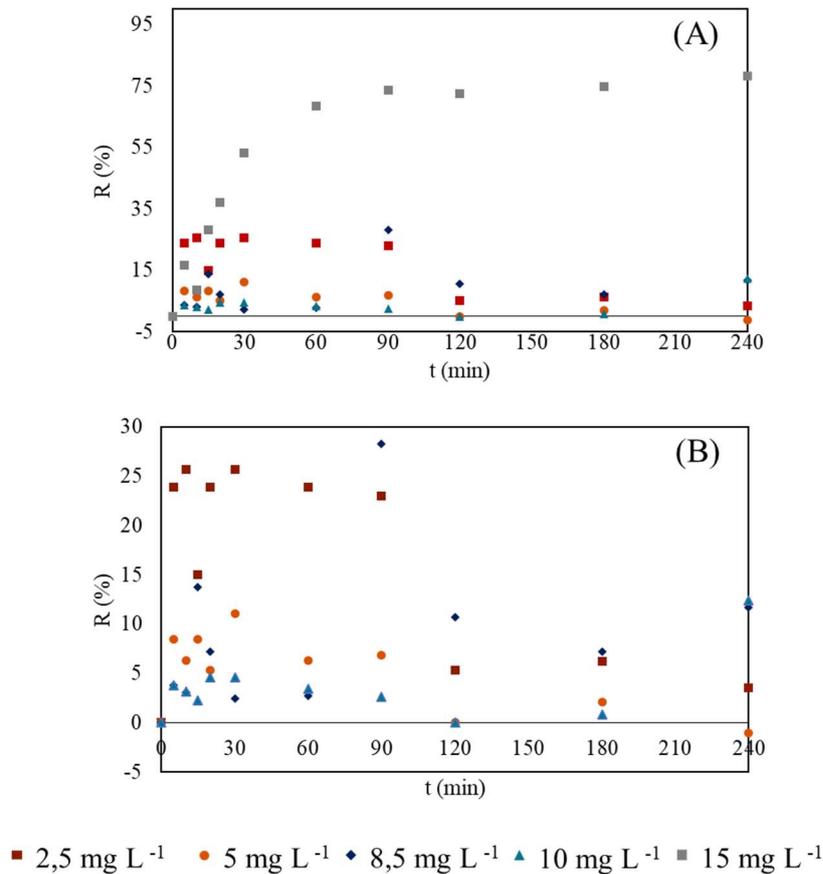
Figura 15 – Capacidade de adsorção de DCF em função do tempo nas concentrações iniciais estudadas.



Fonte: A Autora (2023).

A partir da Figura 15, observa-se uma considerável similaridade dos resultados entre as quatro primeiras concentrações estudadas (2,5 – 10,0  $\text{mg L}^{-1}$ ). Para estas, o equilíbrio se estabelece entre 60 e 90 min, sendo que a concentração de 2,5  $\text{mg L}^{-1}$  apresentou o melhor desempenho entre as quatro. A capacidade de adsorção obtida foi de 0,511  $\text{mg g}^{-1}$  para o ensaio de 2,5  $\text{mg L}^{-1}$ , enquanto que para 5,0; 8,5 e 10,0  $\text{mg L}^{-1}$ , obteve-se 0,246, 0,202 e 0,206  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente.

Figura 16 – Percentual de remoção de DCF em função do tempo nas concentrações iniciais estudadas.



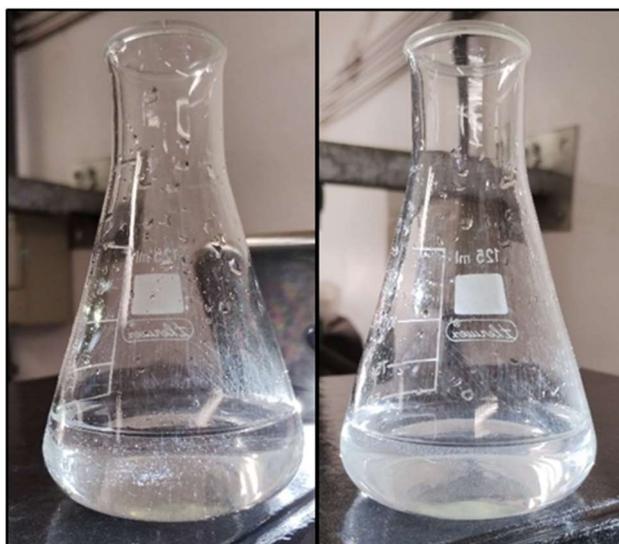
Fonte: A Autora (2023).

A similaridade nas capacidades de adsorção se reflete nas diferenças observadas entre as séries de dados, no gráfico do percentual de remoção (Figura 16). Como o material manteve a mesma faixa de eficiência de remoção enquanto ocorria o aumento da quantidade de DCF disponível no meio, houve o decréscimo dos percentuais de remoção. Desse modo, para 2,5 mg L<sup>-1</sup> esse percentual foi de 23,44 %, enquanto para 5,0 8,5 e 10,0 mg L<sup>-1</sup>, foram obtidos, respectivamente, 6,61, 2,59 e 3,03 %.

Quanto à concentração de 15,0 mg L<sup>-1</sup>, tanto a capacidade de adsorção quanto o percentual de remoção apresentaram resultados em uma ordem de grandeza superior aos observados para as demais concentrações. O equilíbrio foi atingido em torno de 90 min, obtendo uma capacidade de adsorção de 7,997 mg g<sup>-1</sup>, que corresponde à remoção de 76,48 % do fármaco.

Destaca-se que nesta concentração foi observada precipitação do fármaco, visualizada na Figura 17. Esse comportamento está de acordo com o observado no ensaio de pH, visto que a concentração estaria bastante acima do limite de solubilidade ( $3,6 \text{ mg L}^{-1}$ ), de modo que a formação de precipitado foi visível. Assim, não é possível, a partir do experimento realizado, diferenciar a remoção promovida pela adsorção da provocada pela precipitação do fármaco.

Figura 17 – Formação de precipitado (em 5 min à esquerda e 240 min à direita) no ensaio de adsorção com o DCF na concentração inicial de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ .



Fonte: A Autora (2023).

Para as demais concentrações, não foi constatada presença de precipitado. Contudo, as concentrações também se encontram acima do limite de solubilidade do DCF ( $3,6 \text{ mg L}^{-1}$ ). Logo, pode ter ocorrido precipitação da mesma forma que ocorreu na concentração mais alta ( $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), embora não facilmente identificável. Apenas o valor de  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  está abaixo do limite de solubilidade, de modo que nessas condições é possível afirmar que a remoção observada se deve à adsorção e não à precipitação.

Portanto, não foi observado o aumento da capacidade de adsorção em função da concentração inicial de DCF, o que seria o comportamento esperado de um adsorvente convencional, em decorrência do aumento do gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e o meio. Isso pode ter relação com a forma do adsorvente, que, sendo um filme, não dispõe de elevada área superficial específica. Tal característica limita a disponibilidade de

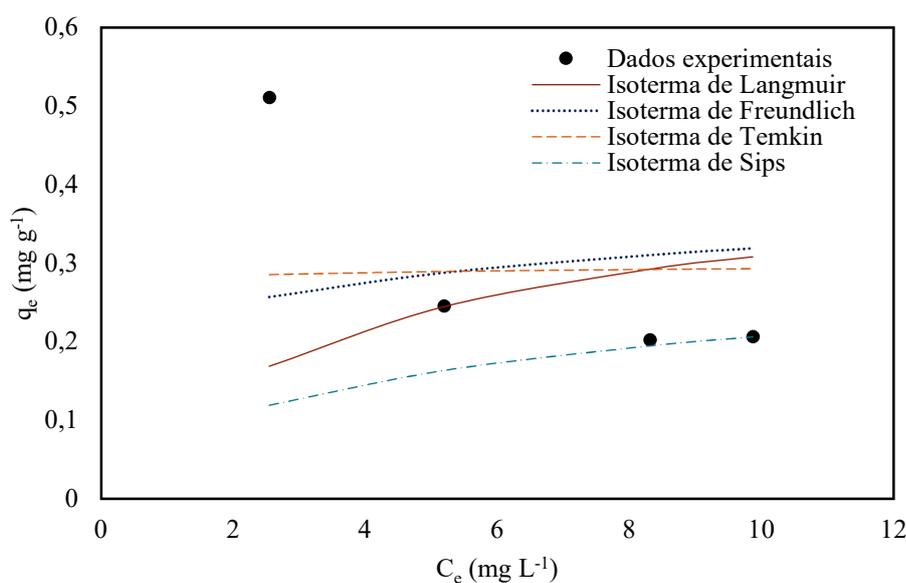
sítios de adsorção, de modo que uma baixa concentração já parece bastar para saturar o adsorvente. Assim é esperado que não ocorram melhorias no desempenho.

Além disso, em concentrações menores, há uma menor razão entre as quantidades de DCF e adsorvente, ocasionando uma maior disponibilidade de sítios ativos, como observado por Rizzi *et al.* (2019). Esse comportamento também foi investigado através dos ajustes para os modelos cinéticos e de equilíbrio.

### 5.3 EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os valores obtidos experimentalmente para  $C_e$  e  $q_e$ , bem como os ajustes para os modelos matemáticos de isotermas de equilíbrio são apresentados na Figura 18. Nota-se que a capacidade de adsorção no equilíbrio não aumentou conforme o aumento da concentração inicial de fármaco, sendo inclusive observado o oposto entre 2,55 e 5,19  $\text{mg L}^{-1}$ . A partir de 5,19  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $q_e$  permanece praticamente constante. Isso dificultou o ajuste aos modelos de isotermas, como evidenciado na Figura 18.

Figura 18 – Dados experimentais dos ensaios de adsorção de DCF utilizando os filmes à base de PVA e os ajustes às isotermas de equilíbrio.



Fonte: A Autora (2023).

Na Tabela 7, são apresentados os parâmetros obtidos para cada modelo matemático avaliado. Observa-se que o modelo de Temkin obteve o menor valor para a função objetivo, enquanto o modelo de Langmuir obteve o  $R^2$  mais próximo da unidade. Entretanto, é evidente que nenhum deles apresenta uma boa correlação com os dados experimentais com base no ajuste ineficiente observado na Figura 18.

Tabela 7 – Parâmetros obtidos para os modelos de isotermas de equilíbrio.

Modelo	Constantes	$f_{obj.}$	$R^2$
Langmuir	$q_{máx} = 0,4331 \text{ mg g}^{-1}$ $K_L = 0,2504 \text{ L mg}^{-1}$	0,0339	0,9000
Freundlich	$1/n = 0,1593$ $K_F = 0,221 \text{ mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$	0,0226	0,8686
Temkin	$A_t = 1,09 \cdot 10^{22} \text{ L mg}^{-1}$ $b_t = 448512 \text{ J mol}^{-1}$	0,0170	0,8873
Sips	$q_{mS} = 0,3803 \text{ mg g}^{-1}$ $K_s = 0,2364 \text{ L mg}^{-1}$ $\beta_s = 0,7042$	0,0400	0,8756

Fonte: A Autora (2023).

A perceptível falha no ajuste aos modelos de isotermas também tem relação com o método de obtenção dos parâmetros. Dada a ordem de grandeza dos valores experimentalmente obtidos para  $q_e$ , o erro entre os dados experimentais e calculados também acaba resultando em um valor pequeno para  $q_e$ . Assim, são obtidos os valores baixos para  $f_{obj.}$ , que se analisados sem levar em conta o gráfico da Figura 18, podem induzir à conclusão de que existe um bom ajuste.

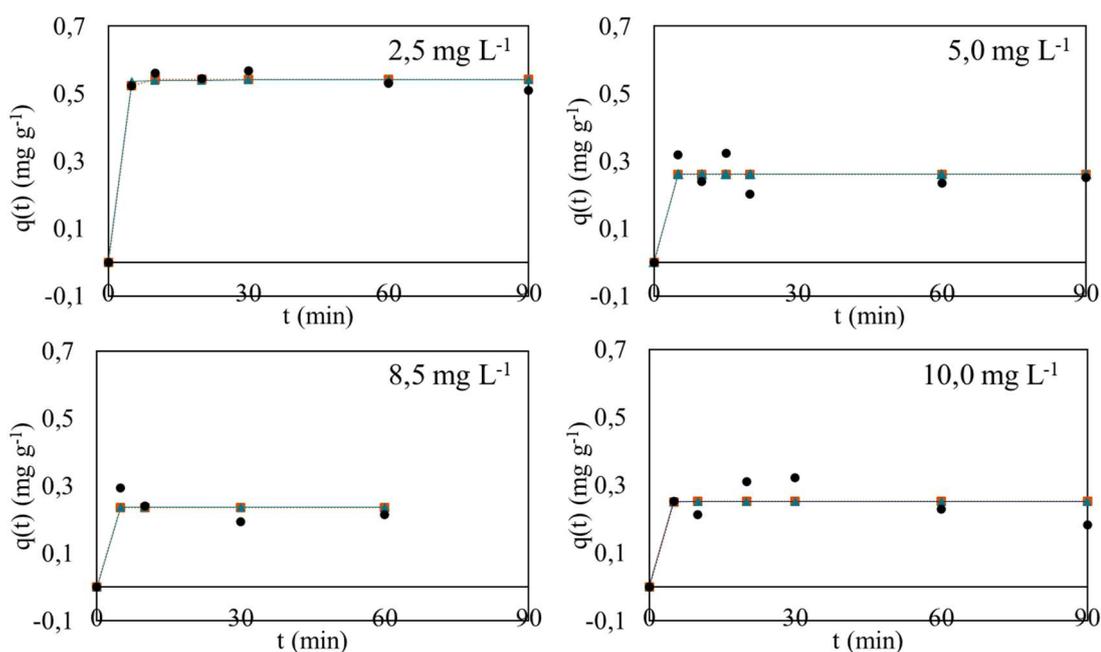
Assim, não foi possível associar o comportamento observado nos dados experimentais a nenhum modelo de equilíbrio de adsorção conhecido. Um fenômeno que pode estar relacionado a esse comportamento é a competição entre o DCF e algum outro composto pelos sítios de adsorção disponíveis. No trabalho de Hilbrandt *et al.* (2019), foi estudada a adsorção em um sistema multicomponentes, contendo íons fosfato e silicato. O estudo revelou que a presença de cada íon dificulta a adsorção do outro, utilizando como adsorvente o hidróxido férrico, sendo inclusive observado que a presença de fosfato provocou a inclinação negativa nas isotermas de equilíbrio de adsorção do silicato.

Sendo esse o caso, alguns possíveis interferentes seriam o sódio proveniente do fármaco utilizado (diclofenaco de sódio), íons das soluções utilizadas para o ajuste de pH (NaOH e HCl), ou até mesmo os íons remanescentes na água destilada. Para todos os casos, seria necessário identificar o interferente por meio de estudos mais aprofundados.

#### 5.4 CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Na Figura 19 são apresentados os valores da capacidade de adsorção em função do tempo obtidos experimentalmente para as concentrações de 2,5; 5,0; 8,5 e 10,0 mg L<sup>-1</sup>, bem como os ajustes destes dados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. Em relação ao gráfico apresentado na Figura 15, foram descartados os *outliers* para o cálculo de parâmetros dos modelos cinéticos, visando um ajuste mais adequado. Na concentração de 8,5 mg L<sup>-1</sup> foi identificado um número maior desses pontos, por isso apresenta um menor número de dados. A concentração inicial de 15,0 mg L<sup>-1</sup> não foi avaliada visto que a precipitação do DCF foi o processo dominante da remoção do fármaco, ao invés da adsorção.

Figura 19 – Dados experimentais da remoção de DCF nas diferentes concentrações iniciais do fármaco e os ajustes aos modelos cinéticos.



Fonte: A Autora (2023).

A partir da Figura 19, nota-se que os ajustes para os dois modelos apresentam valores de  $q(t)$  muito semelhantes entre si, visto que as curvas estão sobrepostas em todas as concentrações. Observa-se também que na concentração de  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  existe uma melhor correlação entre os valores experimentais e calculados. Além disso, os modelos preveem um rápido estabelecimento do equilíbrio, visto que os valores calculados a partir do tempo de 5 min não sofrem grandes variações ao longo do tempo, permanecendo muito próximos do  $q_e$  calculado.

Esses comportamentos observados nos gráficos também são evidenciados através dos parâmetros obtidos para os modelos, apresentados na Tabela 8. Para a concentração de  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ , os valores obtidos para a função objetivo são menores e o  $R^2$  é mais próximo da unidade. Para as outras concentrações, não são obtidos ajustes adequados a nenhum dos modelos.

Tabela 8 – Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos.

Concentração inicial de DCF ( $\text{mg L}^{-1}$ )	2,5	5,0	8,5	10,0
$q_e$ experimental ( $\text{mg g}^{-1}$ )	0,5108	0,2456	0,2024	0,2063
<b>Pseudoprimeira ordem</b>				
$q_e$ calculado ( $\text{mg g}^{-1}$ )	0,5424	0,2612	0,2357	0,2521
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,6738	3,5640	5,0536	0,8921
$f_{obj.}$	0,00033	0,00169	0,00094	0,00219
$R^2$	0,9909	0,8320	0,8875	0,7792
<b>Pseudossegrunda ordem</b>				
$q_e$ calculado ( $\text{mg g}^{-1}$ )	0,5403	0,2612	0,2357	0,2511
$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	61,136	6.815.736	8.584.777.868	7.137.444
$f_{obj.}$	0,00037	0,00169	0,00113	0,00219
$R^2$	0,9897	0,8320	0,8875	0,7793

Fonte: A Autora (2023).

Segundo a equação de pseudoprimeira ordem, um maior valor de  $k_1$  propicia uma menor variação de  $q(t)$  em função do tempo, aproximando  $q$  de  $q_e$ . Assim, as concentrações de 5 e 8,5 apresentaram os maiores valores para esta constante, e a partir de 5 minutos,  $q(t)$  permanece constante e igual a  $q_e$ . Já para as demais concentrações (com menor  $k_1$ ) foi observado um pequeno aumento de  $q(t)$  até 10 minutos. Dessa forma, os resultados não mostram uma relação de dependência entre a constante e a concentração inicial de adsorvato. Sabendo que a constante serve de indicativo da velocidade de obtenção do equilíbrio, um valor mais alto deveria significar que o equilíbrio é atingido em menor tempo (PLAZINSKI *et al.*, 2009). Entretanto, não é observada diferença significativa no tempo de equilíbrio para as diferentes concentrações.

Quanto ao modelo de pseudossegrunda ordem, a constante  $k_2$  obtida é um número muito maior em ordem de grandeza em relação aos demais parâmetros envolvidos na equação. Isso faz com que  $q(t)$  se aproxime muito de  $q_e$  para todos os tempos a partir de zero. Isso foi observado para todas as concentrações, sendo o menor valor de  $k_2$  obtido para a concentração de 2,5 mg L<sup>-1</sup>, mostrando uma maior variação de  $q(t)$  com o tempo. Dessa constante seria esperado que decrescesse conforme o aumento da concentração inicial de DCF (PLAZINSKI *et al.*, 2009). Além disso não ter sido observado, foi identificado o comportamento oposto.

A redução das constantes  $k_1$  e  $k_2$  em função do aumento da concentração inicial de adsorvato seria um indicativo de que o tempo de equilíbrio aumentaria com o aumento da concentração de adsorvato no meio (PLAZINSKI *et al.*, 2009). As divergências observadas em relação ao comportamento reportado na literatura estão relacionadas à instabilidade dos dados experimentais obtidos em concentrações superiores a 2,5 mg L<sup>-1</sup>, que dificultam a obtenção de bons ajustes. Possivelmente a precipitação que ocorre concomitante ao processo de adsorção distorce os resultados e impossibilita uma análise mais acurada. Entretanto, apesar dessa instabilidade, os resultados revelam que o tempo de equilíbrio não apresentou grande variação entre as diferentes concentrações iniciais de DCF. Portanto, é retomada a hipótese admitida na discussão do efeito da concentração inicial de DCF: o adsorvente apresenta reduzida capacidade de adsorção, e atinge a saturação em baixas concentrações.

Apesar disso, a capacidade adsortiva foi semelhante à obtida no trabalho de Rizzi *et al.*, com a concentração inicial de  $3,00 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (equivalente a cerca de 2,38 mg L<sup>-1</sup>), trabalho no qual foram utilizados filmes de quitosana como adsorventes. Com 50 mg de adsorvente, no pH = 5, foi obtido o  $q_e$  de 0,55 mg g<sup>-1</sup>, com o tempo de equilíbrio de 120 min.

Entende-se que há fatores interferentes no processo que ainda não foram identificados. Desse modo, acredita-se que uma maior compreensão da cinética pode ser alcançada por meio de dados referentes a intervalos de tempo menores do que 5 min, bem como experimentos em concentrações iniciais de DCF mais baixas.

## 6 CONCLUSÃO

Por meio do estudo realizado, foi possível compreender alguns aspectos do desempenho do filme reticulado à base de PVA na adsorção do diclofenaco de sódio, bem como elencar possíveis interferentes do processo. Foi identificada, por meio dos ensaios “brancos”, a interferência de resíduos decorrentes do procedimento de lavagem dos Erlenmeyers. Entretanto, esse tópico poderia ser mais explorado, a fim de identificar quais componentes do Extran<sup>®</sup> seriam detectáveis pela técnica, ou a possibilidade da presença de algum outro contaminante na solução de Extran<sup>®</sup> utilizada para imersão da vidraria.

Outra possibilidade de interferentes foi proposta ao observar a queda de desempenho do processo ao fim do tempo de contato. Acredita-se que ocorra a liberação de algum composto interferente pelo filme para a solução de DCF ao longo do ensaio. A teoria é reforçada pelo espectro de absorção UV-Vis obtido dos filmes, que apresenta uma banda de absorção com máxima intensidade em 288 nm, comprimento de onda muito próximo do utilizado na quantificação do DCF. Ainda não foi identificado o composto interferente, mas já se sabe que moléculas de PVA e AC que não sofreram reticulação são fortes candidatas, dada sua absorção na região do ultravioleta e visível.

Quanto à avaliação do efeito do pH inicial do meio, o melhor desempenho foi observado sob pH inicial de 8, visto que nessa condição foi obtido um percentual de remoção de 65,27 %, não foi observada formação de precipitado, e o pH ao final do ensaio foi de 4,30. A precipitação, observada nos ensaios com pH inicial de 4 a 7, foi atribuída à capacidade do adsorvente de alterar o pH do meio ao longo do tempo de contato, para valores ligeiramente superiores a 4,0, que coincidentemente é o valor do  $pK_a$  do DCF. Assim, quanto menor (e, conseqüentemente, mais próximo de 4,0) for o pH, maior será a fração do DCF na forma neutra, e menor será sua solubilidade.

Em relação ao efeito da concentração inicial de DCF, foi visível a formação de precipitado ao utilizar a concentração de 15 mg L<sup>-1</sup>, de modo que nessa condição a remoção ocorreu majoritariamente por precipitação, sendo seus resultados desconsiderados na avaliação de cinética e equilíbrio. Quanto às demais concentrações, o melhor desempenho foi obtido com a concentração de 2,5 mg L<sup>-1</sup>, com  $q_e$  de 0,511 mg g<sup>-1</sup> e 23,44 % de remoção. Já para 5,0; 8,5 e 10,0 mg L<sup>-1</sup>, o desempenho foi inferior e bastante próximo entre as três concentrações.

Como não foi observado aumento da capacidade de adsorção no equilíbrio conforme o aumento da concentração inicial de fármaco, não foram obtidos bons ajustes para os modelos de isotermas. Já em relação à cinética, o processo evoluiu rapidamente até seu máximo desempenho, sendo constatado, para as concentrações entre 2,5 e 10,0 mg L<sup>-1</sup>, tempo de equilíbrio entre 60 e 90 min. Os ajustes aos modelos cinéticos apresentaram boa correlação com os dados experimentais apenas para a concentração de DCF de 2,5 mg L<sup>-1</sup>, evidenciados pelo  $R^2$  mais próximo da unidade e valores mais baixos para  $f_{obj}$ . Para as demais, como ocorreu uma maior instabilidade dos dados experimentais, não foram obtidos bons ajustes.

O comportamento demonstrado pelo adsorvente sugere que ele dispõe de baixa capacidade de adsorção, relacionada à sua pequena área superficial específica, de modo que a saturação é atingida sob baixas concentrações de adsorvato. Além disso, como o material interage com as soluções, reduzindo seu pH, isso reduz a disponibilidade da forma desprotonada do DCF, o que também prejudica a adsorção. Assim, entende-se que para uma melhor compreensão e otimização do processo, deve-se avaliar o desempenho do adsorvente em concentrações menores de DCF. Acredita-se que dessa forma seria possível observar uma evolução mais gradual do processo, além de se obter mais dados em que a concentração de DCF está seguramente compreendida dentro de seu limite de solubilidade, minimizando o efeito da precipitação sobre os resultados.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- I. Estudar a adsorção de DCF pelos filmes reticulados à base de PVA em concentrações mais baixas do que  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;
- II. Realizar um número maior de coletas nos instantes iniciais do processo (adicionar coletas anteriores a 5 min), nos ensaios cinéticos;
- III. Aprofundar o estudo acerca da influência de resíduos de Extran<sup>®</sup> nas determinações espectrofotométricas;
- IV. Investigar a presença de interferentes no próprio adsorvente e nas soluções utilizadas nos ensaios;
- V. Estudar o desempenho adsorptivo do filme com e sem os aditivos (nanopartículas de prata e glicerol).

## REFERÊNCIAS

- AILINCAI, Daniela *et al.* Poly(vinyl alcohol boric acid)-Diclofenac Sodium Salt Drug Delivery Systems: experimental and theoretical studies. **Journal of Immunology Research**, [S.L.], v. 2020, p. 1-14, 31 maio 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2020/3124304>.
- ALTMAN, Roy *et al.* Advances in NSAID Development: evolution of diclofenac products using pharmaceutical technology. **Drugs**, [S.L.], v. 75, n. 8, p. 859-877, maio 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40265-015-0392-z>.
- ANTUNES, Márjore. **Utilização do bagaço da uva Isabel para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso**. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.
- AQUINO, S.F.; BRANDT, E.M.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187-204, set. 2013. DOI: [dx.doi.org/10.1590/s1413-41522013000300002](http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522013000300002).
- ARES, Ana M. *et al.* Cyclodextrin-functionalized cellulose filter paper for selective capture of diclofenac. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 220, p. 43-52, set. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.055>.
- ATKINS, Peter; PAULA, Julio D. **Físico-Química - Vol. 2, 10ª edição**. Rio de Janeiro: Grupo GEN, 2017. ISBN 9788521634751.
- BAJPAI, S. K; BHOWMIK, M. Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solution using polyaniline as a potential sorbent. I. Kinetic studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, 2010, p. 3615-3622. DOI: 10.1002/app.32263.
- B. CHUASUWAN *et al.* Biowaiver Monographs for Immediate Release Solid Oral Dosage Forms: diclofenac sodium and diclofenac potassium. **Journal Of Pharmaceutical Sciences**, [S.L.], v. 98, n. 4, p. 1206-1219, abr. 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/jps.21525>.
- BELLELLI, Massimo *et al.* Properties of poly (vinyl alcohol) films as determined by thermal curing and addition of polyfunctional organic acids. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 18, p. 95-100, dez. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.10.004>.
- BLANCHARD, G; MAUNAYE, M; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, [S.L.], v. 18, n. 12, p. 1501-1507, jan. 1984. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6).
- BONNEFILLE, Bénilde *et al.* Diclofenac in the marine environment: a review of its occurrence and effects. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 131, p. 496-506, jun. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.04.053>.
- BONETTO, Luís Rafael. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. 2016. 153f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.

BONILLA-PETRICIOLET, Adrián.; MENDOZA-CASTILLO, Didilia. Ileana.; REYNEL-ÁVILA, Hilda. Elizabeth. Adsorption processes for water treatment and purification. Switzerland: Springer, 2017.

BORTOLUZ, Jordana. **Caracterização e aplicações de serragem de *Pinus elliottii* da indústria moveleira na remoção do corante azul de metileno.** 2020. 126 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2020.

CAMARA, Álisson Schons. **Adsorção de cormo (VI) em leito fixo utilizando partículas de areia recobertas com quitosana.** 2014. 79 f. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2014.

CAYRES, V. P. **Processo de degradação e adsorção de compostos orgânicos aromáticos em água residual e efluente da indústria do petróleo.** 2006. 79 f. Dissertação de mestrado – Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 1 jan. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.

FREUNDLICH, Herbert. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift Für Physikalische Chemie**, [S.L.], v. 57, n. 1, p. 385-470, 1 out. 1907. DOI: <http://dx.doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>.

GÖKSEN, Gülden *et al.* Biodegradable active food packaging structures based on hybrid cross-linked electro spun polyvinyl alcohol fibers containing essential oils and their application in the preservation of chicken breast fillets. **Food Packaging and Shelf Life**, [S.L.], v. 27, p. 100613, mar. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100613>.

HILBRANDT, Inga *et al.* Quantification and isotherm modelling of competitive phosphate and silicate adsorption onto micro-sized granular ferric hydroxide. **RSC Advances**, v. 9, n. 41, p. 23642-23651, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9ra04865k>.

HOWE, Kerry J. *et al.* **Princípios de Tratamento de Água.** São Paulo: Cengage Learning Brasil, 2016. ISBN 9788522124084.

IGHALO, Joshua O.; ADENIYI, Adewale George. Mitigation of Diclofenac Pollution in Aqueous Media by Adsorption. **Chembioeng Reviews**, [S. L.], v. 7, n. 2, p. 50-64, 19 mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/cben.201900020>

KANDIL, Heba *et al.* Functionalized PVA film with good adsorption capacity for anionic dye. **Polymer Engineering & Science**, [S.L.], v. 62, n. 1, p. 145-159, 29 out. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pen.25840>.

KEBEDE, Temesgen Girma *et al.* Biopolymer electro spun nanofibers for the adsorption of pharmaceuticals from water systems. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 7, n. 5, p. 103330, out. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103330>.

KRISHNASWAMY, Srimathi *et al.* Study of optical and electrical property of NaI-doped PPy thin film with excellent photocatalytic property at visible light. **Polymer Bulletin**, v. 76, n. 10, p. 5213-5231, 11 dez. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2650-1>.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens**. Handlingar, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal Of the American Chemical Society**, [S.L.], v. 40, n. 9, p. 1361-1403, set. 1918. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004>.

LANZARINI, Bianca. **Remoção de fármacos de efluentes a partir do uso de membranas de osmose inversa**. 2020. 57 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Engenharia Química, Área do Conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2020.

LICONA, K.P.M. *et al.* Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water. **Journal of Water Process Engineering**, [S.L.], v. 25, p. 195-204, out. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.08.002>.

LONAPPAN, Linson *et al.* Diclofenac and its transformation products: environmental occurrence and toxicity - a review. **Environment International**, [S.L.], v. 96, p. 127-138, nov. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2016.09.014>.

LU, Yuqing *et al.* PEI-modified core-shell/bead-like amino silica enhanced poly (vinyl alcohol)/chitosan for diclofenac sodium efficient adsorption. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 229, p. 115459, fev. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115459>.

McCABE, Warren. L., SMITH, Julian. C., HARRIOT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7 ed. Nova Iorque: McGraw Hill Education, 2001.

MELO, Silene Alessandra Santos *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, [S.L.], v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000100034>.

MOHAN, Sweta *et al.* Synthesis of CuO nanoparticles through green route using Citrus limon juice and its application as nanosorbent for Cr(VI) remediation: Process optimization with RSM and ANN-GA based model. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 96, p. 156-166, jul. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.05.005>.

MOMPELAT, S.; BOT, B. Le; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment International**, [S.L.], v. 35, n. 5, p. 803-814, jul. 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2008.10.008>.

NAGARKAR, Rigved; PATEL, Jatin. Polyvinyl Alcohol: A Comprehensive Study. **Acta Scientific Pharmaceutical Sciences**. [S.L.], v. 3, n. 4, p. 34-44, abr. 2019.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NASCIMENTO, Fabiana Campos do *et al.* Formulation and characterization of crosslinked polyvinyl alcohol (PVA) membranes: effects of the crosslinking agents. **Polymer Bulletin**, v. 78, n. 2, p. 917-929, 2 mar. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-020-03142-2>.

National Institute of Standards and Technology. **Citric acid**. U. S.: 2023. Base de dados de referência padrão do NIST nº 69. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=77-92-9>. Acesso em 06 jul. 2023.

ORIENTI, I. *et al.* Hydrogels Formed by Cross-Linked Polyvinylalcohol as Colon-Specific Drug Delivery Systems. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, [S.L.], v. 27, n. 8, p. 877-884, jan. 2001. DOI: <http://dx.doi.org/10.1081/ddc-100107253>.

PANDIT, Subhankar; KUNDU, Sarathi. Optical and structural behaviors of crosslinked polyvinyl alcohol thin films. **DAE Solid State Physics Symposium**, [S.L.], v. 1942, n. 1, p. 080029-1 - 080029-4, abr. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5028863>.

PLAZINSKI, Wojciech *et al.* Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review. **Advances In Colloid and Interface Science**, [S.L.], v. 152, n. 1-2, p. 2-13, nov. 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.009>.

RAOTA, Camila Suliani *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles using an extract of Ives cultivar (*Vitis labrusca*) pomace: characterization and application in wastewater disinfection. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 7, n. 5, p. 103383, out. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103383>.

RAOTA, Camila Suliani *et al.* **Membrana polimérica, seu uso e processo de produção e método de filtração de matrizes aquosas**. Depositante: Universidade de Caxias do Sul. BR n. 102021015162-5 A2. Depósito: 30 jul. 2021.

RIZZI, Vito *et al.* Chitosan Film as Eco-Friendly and Recyclable Bio-Adsorbent to Remove/Recover Diclofenac, Ketoprofen, and Their Mixture from Wastewater. **Biomolecules**, [S.L.], v. 9, n. 10, p. 571, 5 out. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/biom9100571>.

ROSSNER, Alfred *et al.* Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. **Water Research**, [S.L.], v. 43, n. 15, p. 3787-3796, ago. 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.009>.

RUZU, E. *et al.* Some characteristics of poly(vinyl alcohol) with azido aromatic groups. **Journal of optoelectronics and advanced materials**, [S.L.], v. 9, n. 4, p. 1044-1047, abr. 2007.

SABZI, Mohammad *et al.* PH-dependent swelling and antibiotic release from citric acid crosslinked poly(vinyl alcohol) (PVA)/nano silver hydrogels. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [S.L.], v. 188, p. 110757, abr. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110757>.

SATHISHKUMAR, Palanivel *et al.* Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review. **Science of The Total Environment**, [S.L.], v. 698, p. 134057, jan. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134057>.

SCHMIDT, Stephan *et al.* Liquid chromatography–tandem mass spectrometry detection of diclofenac and related compounds in water samples. **Journal of Chromatography A**, [S.L.], v. 1538, p. 112-116, fev. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2018.01.037>.

SHAMSUDIN, Muhamad Sharafee *et al.* Performance and interactions of diclofenac adsorption using Alginate/Carbon-based Films: experimental investigation and statistical physics modelling. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 428, p. 131929, jan. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2021.131929>.

SINGH, R.; YADAV, V.S.K.; PURKAIT, M.K. Cu<sub>2</sub>O photocatalyst modified antifouling polysulfone mixed matrix membrane for ultrafiltration of protein and visible light driven

photocatalytic pharmaceutical removal. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 191-204, abr. 2019. DOI: [dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.029](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.029)

SIPS, Robert. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, [S.L.], v. 16, n. 5, p. 490-495, 1 maio 1948. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1746922>.

SITE, Alessandro Delle. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants: a review. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, [S. L.], v. 30, n. 1, p. 187-439, 2001.

SNYDER, S.A. *et al.* Removal of EDCs and pharmaceuticals in drinking and reuse treatment processes. Denver: AWWA Research Foundation. 2007. 331p.

TEMKIN, M. I.; PYZHEV, V. Kinetic of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. **Acta Physicochimica U. R. S. S.**, [S.L.], v. 12, p. 327-356, 1940.

TIXIER, Céline *et al.* Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 37, n. 6, p. 1061-1068, 6 fev. 2003. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/es025834r>.

TRAN, Hai Nguyen *et al.* Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. **Water Research**, [S.L.], v. 120, p. 88-116, set. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.

VEBBER, M.C.; CRESPO, J.S.; GIOVANELA, M. Self-assembled thin films of PAA/PAH/TiO<sub>2</sub> for the photooxidation of ibuprofen. Part I: Optimization of photoactivity using design of experiments and surface response methodology. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, p. 1447-1458, mar. 2019. DOI: [dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.189](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.189)

VERAS, Tatiane Barbosa *et al.* Analysis of the presence of anti-inflammatories drugs in surface water: a case study in beberibe river - PE, Brazil. **Chemosphere**, [S.L.], v. 222, p. 961-969, maio 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.167>.

VIOTTI, Paula Valéria *et al.* Diclofenac removal from water by adsorption on Moringa oleifera pods and activated carbon: mechanism, kinetic and equilibrium study. **Journal of Cleaner Production**, [S.L.], v. 219, p. 809-817, maio 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.129>.

WEBER, Thomas W. *et al.* Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers. **Aiche Journal**, [S.L.], v. 20, n. 2, p. 228-238, mar. 1974. Wiley. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690200204>.

YOUNES, Heba A. *et al.* High adsorption of sodium diclofenac on post-synthetic modified zirconium-based metal-organic frameworks: experimental and theoretical studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.L.], v. 607, p. 334-346, fev. 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.158>.

ZHANG, Yongjun *et al.* Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**, [S.L.], v. 73, n. 8, p. 1151-1161, nov. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.086>.

ZHOU, Yanbo *et al.* Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 252, p. 352-365, set. 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>.