

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA  
ENGENHARIA QUÍMICA**

**PIETRO SERRAGLIO FIGUEIREDO**

**REMOÇÃO DE PREDNISONA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO OBTIDO  
A PARTIR DO BAGAÇO DE OLIVEIRA**

**Bagé  
2022**

**PIETRO SERRAGLIO FIGUEIREDO**

**REMOÇÃO DE PREDNISONA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO OBTIDO  
A PARTIR DO BAGAÇO DE OLIVEIRA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcilio Machado  
Morais

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gabriela  
Silveira da Rosa

Coorientadora: MSc. Íris Nunes Raupp

**Bagé**

**2022**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

F626r Figueiredo, Pietro Serraglio  
REMOÇÃO DE PREDNISONA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO OBTIDO  
A PARTIR DO BAGAÇO DE OLIVEIRA / Pietro Serraglio Figueiredo.  
69 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade  
Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, 2022.

"Orientação: Marcilio Machado Moraes".

1. Adsorção de fármacos. 2. Efluentes líquidos. 3.  
Planejamento experimental. 4. Cinética de adsorção. 5.  
Isoterma de equilíbrio. I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Federal do Pampa

**PIETRO SERRAGLIO FIGUEIREDO**

**REMOÇÃO DE PREDNISONA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DO BAGAÇO DE OLIVEIRA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 23 de março de 2022.

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Marcilio Machado Morais  
Orientador  
(UNIPAMPA)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gabriela Silveira da Rosa  
Co-orientadora

(UNIPAMPA)

---

MSc. Íris Nunes Raupp

Co-orientadora

(UNIPAMPA)

---

MSc. Alaor Valério Filho

(UFPeI)



Assinado eletronicamente por **Alaor Valério Filho, Usuário Externo**, em 23/03/2022, às 15:26, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **IRIS NUNES RAUPP, Aluno**, em 23/03/2022, às 15:33, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **GABRIELA SILVEIRA DA ROSA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 23/03/2022, às 15:34, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MARCILIO MACHADO MORAIS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 23/03/2022, às 15:53, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

[https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)

[acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0756485** e o código CRC **545E1838**.

Referência: Processo nº 23100.004128/2022-33 SEI nº 0756485

## RESUMO

A contaminação por fármacos nos recursos hídricos tem chamado a atenção dos pesquisadores, uma vez que tratamentos tradicionais não fornecem a remoção total dessas substâncias dos efluentes líquidos. A literatura reporta a presença do fármaco prednisona em diversas Estações de tratamento de efluentes, havendo assim a necessidade de removê-lo. No processo de adsorção são utilizados diversos tipos de materiais adsorventes, como os carvões ativados, que possuem elevada área superficial e elevada estabilidade térmica, os quais podem ser obtidos através da pirólise de resíduos vegetais. Com isso, esse trabalho objetivou avaliar o potencial de uso do carvão ativado obtido a partir do bagaço de oliveira para remoção da prednisona. Realizaram-se ensaios preliminares e um planejamento experimental para estudar o efeito das condições da dosagem do adsorvente, pH e concentração inicial de prednisona na remoção e na capacidade de adsorção. Após, foram determinadas a cinética da adsorção usando concentração inicial de prednisona de 60 ppm e 10 ppm e isoterma de equilíbrio usando uma faixa de 25-800 ppm. A dosagem de adsorvente escolhida foi de  $1,25 \text{ g.L}^{-1}$  e pH natural em torno de 5. As cinéticas de adsorção da prednisona apresentaram tempos de equilíbrio de 120 min e 105 min, capacidades de adsorção de  $7,923 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $34,367 \text{ mg.g}^{-1}$ . Os modelos que melhor se ajustaram aos dados foram Elovich e Pseudo-primeira ordem com altos coeficientes de determinação (98,73 e 97,3 %) e baixos erros relativos (5,98 e 11,25 %). para as concentrações de 10 e 60 ppm. respectivamente. A isoterma de adsorção apresentou uma capacidade de adsorção de  $166,71 \text{ mg.g}^{-1}$  e o modelo que melhor representou o processo foi o de Langmuir, com coeficiente de determinação de 93,96 % e capacidade de adsorção máxima de  $176,06 \text{ mg.g}^{-1}$ . Os resultados obtidos mostraram uma boa performance do carvão ativado a partir do bagaço de oliveira para adsorção do fármaco prednisona, que se demonstrou eficaz e viável para realização do processo, sendo possível dar seguimento para trabalhos futuros.

Palavras-chave: Adsorção de fármacos; Efluentes líquidos; Planejamento experimental.

## ABSTRACT

Contamination by drugs in water resources has drawn the attention of researchers since traditional treatments don't provide the total removal of these substances from liquid effluents. The literature reports the presence of the drug prednisone in several effluent treatment plants, with the need to remove it. In the adsorption process, several types of adsorbent materials are used, such as activated carbons, which have a high surface area and high thermal stability, which can be obtained through the pyrolysis of plant residues. Thus, this work aimed to evaluate the potential use of activated carbon obtained from olive pomace to remove prednisone. Preliminary tests and an experimental design were carried out to study the effect of adsorbent dosage conditions, pH and initial prednisone concentration on removal and adsorption capacity. Afterwards, the adsorption kinetics were determined using initial prednisone concentration of 60 ppm and 10 ppm and equilibrium isotherm using a range of 25-800 ppm. The adsorbent dosage chosen was 1.25 g.L<sup>-1</sup> and natural pH around 5. The adsorption kinetics of prednisone presented equilibrium times of 120 min and 105 min, adsorption capacities of 7.923 mg.g<sup>-1</sup> and 34.367 mg.g<sup>-1</sup>. The models that best fit the data were Elovich and Pseudo-first order with high determination coefficients (98.73 and 97.3%) and low relative errors (5.98 and 11.25%) for concentrations of 10 and 60 ppm, respectively. The adsorption isotherm showed a adsorption capacity of 166.71 mg.g<sup>-1</sup> and the model that best represented the process was the Langmuir model, with a coefficient of determination of 93.96% and a maximum adsorption capacity of 176.06 mg.g<sup>-1</sup>. The results obtained showed a good performance of activated carbon from olive pomace for adsorption of the drug prednisone, which proved to be effective and viable for carrying out the process, making it possible to proceed with future work.

Keywords: Drug adsorption; Liquid effluents; Experimental planning.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Fontes de distribuição de fármacos no meio ambiente.....   | 20 |
| Figura 2 – Esquema do processo de adsorção na superfície de um adsorvente...  | 26 |
| Figura 3 – Etapas de transferência de massa da adsorção.....  | 28 |
| Figura 4 – Formas de isotermas de adsorção.....   | 31 |
| Figura 5 – Produção de azeitonas e azeites no estado do Rio Grande do Sul nos últimos anos.....   | 36 |
| Figura 6 – Diagrama de blocos ilustrativo das etapas do trabalho.....   | 38 |
| Figura 7 – Procedimento adotado para os ensaios de adsorção.....  | 40 |
| Figura 8 – Diagrama de Pareto para a capacidade de adsorção (q). (b): Diagrama de Pareto para o percentual de remoção (R).....  | 47 |
| Figura 9 – Superfícies de resposta do planejamento experimental. (a): q em relação ao pH e <i>Dad</i> . (b): q em relação a <i>Ci</i> e pH. (c): q em relação a <i>Dad</i> e <i>Ci</i> . (d): R em relação ao pH e <i>Dad</i> . (e): R em relação ao <i>Dad</i> e <i>Ci</i> ..... | 50 |
| Figura 10 – (a): Ajuste dos modelos PPO, PSO e Elovich para 10 ppm. (b): Ajuste do modelo de Weber e Morris para 10 ppm. (c): Ajuste dos modelos PPO, PSO e Elovich para 60 ppm. (d): Ajuste do modelo de Weber e Morris para 60 ppm.....   | 52 |
| Figura 11 – Isotermas de equilíbrio para adsorção de prednisona.....  | 56 |

## LISTA DE QUADROS

|  |    |
|--|----|
| Quadro 1 – Modelos cinéticos.....  | 29 |
| Quadro 2 – Esquema do processo de adsorção na superfície de um adsorvente. | 32 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Propriedades físico-químicas da prednisona.....   | 24 |
| Tabela 2 – Condições utilizadas no planejamento experimental com as variáveis nos níveis codificado e real.....                          | 41 |
| Tabela 3 – Resultados preliminares dos ensaios de adsorção.....  | 45 |
| Tabela 4 – Resultados do planejamento experimental da adsorção.....  | 46 |
| Tabela 5 – ANOVA para a análise dos efeitos dos parâmetros utilizados no planejamento experimental.....                                  | 49 |
| Tabela 6 – (a): Parâmetros cinéticas para adsorção de prednisona em 10. (b): Parâmetros cinéticas para adsorção de prednisona em 60..... | 52 |
| Tabela 7 – Parâmetros das isotermas de equilíbrio para adsorção de prednisona.....   | 56 |

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BET – Brunauer Emmett Teller

EMR – Erro Médio Relativo

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

GPEPSP – Grupo de Pesquisa Engenharia de Processos em Sistemas Particulados

SEAPDR – Secretaria da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento Rural

SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas

TCC – Trabalho de Conclusão de Curso

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

## LISTA DE SÍMBOLOS

| <b>Símbolo</b>        | <b>Nome</b>   | <b>Dimensão</b>  |
|-----------------------|---|--|
| <i>Abs</i>            | Absorbância   | L  |
| <i>C</i>              | Constante relacionada à espessura da camada limite      | M.M <sup>-1</sup>  |
| <i>C<sub>e</sub></i>  | Concentração do soluto no equilíbrio                    | M.L <sup>-3</sup>  |
| <i>C<sub>i</sub></i>  | Concentração inicial do adsorvato                       | M.L <sup>-3</sup>  |
| <i>c<sub>f</sub></i>  | Concentração final do adsorvato                         | M.L <sup>-3</sup>  |
| <i>C<sub>s</sub></i>  | Concentração do adsorvato na saturação das multicamadas | M.L <sup>-3</sup>  |
| <i>c<sub>0</sub></i>  | Concentração inicial do soluto                          | M.L <sup>-3</sup>  |
| <i>D<sub>ad</sub></i> | Dosagem de adsorvente                                   | M.L <sup>-3</sup>  |
| <i>d<sub>p</sub></i>  | Diâmetro da partícula                                   | L  |
| <i>D<sub>p</sub></i>  | Diâmetro de poros                                       | L  |
| <i>k<sub>1</sub></i>  | Constante cinética de pseudo-primeira ordem             | T <sup>-1</sup>  |
| <i>k<sub>2</sub></i>  | Constante cinética de pseudo-segunda ordem              | M.M <sup>-1</sup> .T <sup>-1</sup>   |
| <i>k<sub>di</sub></i> | Constante cinética de difusão intrapartícula            | M.M <sup>-1</sup> .T <sup>-1/2</sup>   |
| <i>K<sub>F</sub></i>  | Constante de Freundlich                                 | M.M <sup>-1</sup> . [L <sup>3</sup> .M <sup>-1</sup> ] <sup>-1/n<sub>F</sub></sup> |
| <i>k<sub>F</sub></i>  | Coefficiente de transferência de massa no filme         | L <sup>2</sup> .T <sup>-1</sup>  |
| <i>K<sub>L</sub></i>  | Constante de Langmuir                                   | L <sup>3</sup> .M  |
| <i>m<sub>ad</sub></i> | Massa de adsorvente                                     | M  |
| <i>N</i>              | Número de parâmetros do modelo                          | -  |
| <i>n</i>              | Número de intervalos definidos                          | -  |
| <i>n<sub>F</sub></i>  | Expoente de Freundlich                                  | -  |
| <i>p</i>              | nível de significância                                  | -  |
| <i>q</i>              | Capacidade de adsorção                                  | M.M <sup>-1</sup>  |
| <i>q<sub>e</sub></i>  | Quantidade adsorvida no equilíbrio                      | M.M <sup>-1</sup>  |

|             |  |                                    |
|-------------|--|------------------------------------|
| $q_{i,exp}$ | Valor do parâmetro determinado experimentalmente                                       | -                                  |
| $q_{i,mod}$ | Valor do parâmetro predito pelo modelo   | -                                  |
| $q_t$       | Quantidade adsorvida em um determinado instante  | M.M <sup>-1</sup>                  |
| $q_{máx}$   | Quantidade máxima adsorvida  | M.M <sup>-1</sup>                  |
| $R$         | Percentual de remoção  | -                                  |
| $R^2$       | Coefficiente de determinação   | -                                  |
| $S_0$       | Área superficial da partícula adsorvente por unidade de volume da partícula adsorvente | L <sup>-1</sup>                    |
| $S_{BET}$   | Área superficial específica do adsorvente  | L <sup>2</sup> .M <sup>-1</sup>    |
| $t$         | Tempo  | T                                  |
| $V$         | Volume de adsorvato  | L <sup>3</sup>                     |
| $V_p$       | Volume de poros  | L <sup>3</sup>                     |
| $\alpha$    | Taxa inicial de adsorção   | M.M <sup>-1</sup> .T <sup>-1</sup> |
| $\beta$     | Constante de dessorção de Elovich  | M.M <sup>-1</sup>                  |
| $\beta_i$   | Coefficiente da interação i  | -                                  |
| $B_j$       | Coefficiente da interação j  | -                                  |
| $X_i$       | Nível da variável independente   | -                                  |
| $X_j$       | Nível da variável independente   | -                                  |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b>  | <b>16</b> |
| <b>2 OBJETIVOS</b>   | <b>19</b> |
| <b>2.1 Objetivo Geral</b>  | <b>19</b> |
| <b>2.2 Objetivos Específicos</b>   | <b>19</b> |
| <b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>   | <b>20</b> |
| <b>3.1 Contaminação por fármacos</b>   | <b>20</b> |
| <b>3.2 Prednisona</b>  | <b>23</b> |
| <b>3.3 Adsorção</b>  | <b>25</b> |
| <b>3.3.1 Mecanismos de transferência de massa</b>  | <b>27</b> |
| <b>3.3.2 Cinética da adsorção</b>  | <b>28</b> |
| <b>3.3.3 Isoterma de equilíbrio</b>  | <b>30</b> |
| <b>3.4 Carvão ativado</b>  | <b>33</b> |
| <b>3.4.1 Aplicações de resíduos vegetais para obtenção de carvão ativado</b>                   | <b>33</b> |
| <b>3.4.2 Olivicultura</b>  | <b>35</b> |
| <b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>   | <b>38</b> |
| <b>4.1 Material</b>  | <b>38</b> |
| <b>4.2 Preparo da solução e curva de calibração</b>  | <b>39</b> |
| <b>4.3 Testes preliminares e ensaios de adsorção de prednisona</b>                             | <b>39</b> |
| <b>4.3.1 Efeito da dosagem do adsorvente, pH e concentração inicial de prednisona</b>          | <b>40</b> |
| <b>4.3.2 Estudos de cinética de adsorção</b>   | <b>42</b> |
| <b>4.3.3 Estudos de equilíbrio de adsorção</b>   | <b>42</b> |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>  | <b>44</b> |
| <b>5.1 Análise do efeito da dosagem do adsorvente, pH e concentração inicial de prednisona</b> | <b>45</b> |
| <b>5.2 Cinética de adsorção</b>  | <b>51</b> |
| <b>5.3 Equilíbrio de adsorção</b>  | <b>55</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>6 CONCLUSÃO</b>                        | <b>58</b> |
| <b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> | <b>59</b> |
| <b>REFERÊNCIAS</b>                        | <b>60</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A contaminação por produtos farmacêuticos nas águas residuárias e efluentes tem chamado a atenção dos pesquisadores, uma vez que tratamentos convencionais não oferecem a remoção total dessas substâncias dos efluentes líquidos. No Brasil a legislação não controla a dosagem de fármacos presentes no ambiente, assim o descarte de efluentes farmacêuticos proporciona efeitos adversos para o ecossistema. As classes de fármacos mais consumidas pela população correspondem às dos analgésicos, anti-inflamatórios e corticoides, por não ser preciso prescrição médica para consumo. Dentre esses fármacos, a prednisona vem recebendo destaque especial durante a pandemia mundial ocasionada pelo novo coronavírus, Covid-19. Esse medicamento é ministrado em conjunto com outros para combater quadros de inflamação no organismo humano, aliviando sintomas leves e mostrando-se efetivo para casos mais graves (GÓMEZ-CANDELA *et al.*, 2013; FERRARI *et al.*, 2003; NUNES, 2010; MAMANI, 2021).

Prednisona é um corticosteroide sintético fabricado com base em hormônios produzidos pelas glândulas suprarrenais, que possuem ação anti-inflamatória muito potente. Esse medicamento é prescrito para doenças autoimunes, tumores e inflamações, sendo administrado de forma oral e convertido em prednisolona no fígado (ANVISA, 2017). Mesmo possuindo baixa solubilidade em água, a prednisona pode se dissolver em elevados volumes de água em conjunto com outras substâncias que podem ser prejudiciais à saúde humana. Chang *et al.* (2007) reportaram prednisona na concentração de  $2,6 \text{ ng.L}^{-1}$  em uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) na China e Creusot *et al.* (2014) encontraram elevados níveis de prednisona em uma ETE na França na concentração de  $300 \text{ ng.L}^{-1}$ . Com isso, a adsorção surge como opção para remover esse fármaco por ser um dos processos mais efetivos para tratamento de água e efluentes industriais (NUNES, 2010).

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície que envolve a transferência de massa de um constituinte em um fluido (gás ou líquido) para a superfície de uma fase sólida. Para completar esse processo, o constituinte adsorvido deve ser removido do sólido. O sólido é denominado adsorvente, e o constituinte transferido é chamado de adsorvato (FOUST, 1982). No processo de

adsorção são utilizados diversos tipos de materiais adsorventes, que possuem elevada área superficial e elevada estabilidade térmica (SANTOS, 2007). Os carvões ativados são constituídos de materiais a base de carbono com elevada porosidade e área superficial, o que proporciona uma alta capacidade adsorvente, sendo utilizados principalmente para tratamento de efluentes e água (RAMOS, 2009). Assim, resíduos vegetais surgem como uma opção para produção destes adsorventes por serem gerados em larga escala na agricultura brasileira e muitas vezes depositados de forma inadequada, agregando valor ao produto (WERLANG, 2013). Dentro da agroindústria do Brasil, destaca-se a olivicultura por ser uma das principais atividades agrícolas do país, com ênfase no Rio Grande do Sul que possui a maior área cultivada para a produção de azeite de oliva (Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas, 2017).

O estado do Rio Grande do Sul possui a maior área cultivada de oliveira do Brasil, ao redor de 6.000 ha em 2020. De acordo com o Zoneamento Agroclimático da Embrapa (2009), várias regiões do RS são recomendadas para o cultivo de oliveiras, principalmente a região da campanha que possui o clima ideal para essa prática.

A oliveira (*Olea europaea* L.) é uma das plantas mais antigas cultivadas pela humanidade apresentando benefícios à saúde humana, como a prevenção de problemas cardíacos; por estes motivos, o consumo do azeite proveniente dos frutos dessa planta ganhou relevância (EMBRAPA CLIMA TEMPERADO, 2009). Existem diversas aplicações potenciais para o resíduo de oliveiras, como fertilizante agrícola, ração animal, geração de energia por gaseificação e fornecimento de fornos industriais, entretanto, a maior parte desse resíduo ainda assim é descartada (Secretaria da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento Rural, 2020).

Dessa forma, devido às características deste resíduo, a produção de carvão ativado a partir da pirólise do bagaço da oliveira se torna uma alternativa interessante. O Grupo de Pesquisa Engenharia de Processos em Sistemas Particulados (GPEPSP) da UNIPAMPA, campus Bagé, vem realizando pesquisas de reaproveitamento de resíduos vegetais e desenvolvimento de novos materiais. Entre as pesquisas já realizadas tem-se o uso do bagaço do butiá no tratamento de efluentes para remoção de corantes; a utilização da casca da jabuticaba para produção de um adsorvente alternativo para remover azul de metileno de efluentes líquidos; a otimização da remoção de corante catiônico usando um carvão ativado

de alta área de superfície proveniente de lodo de tratamento de água (PIN *et al.* 2021; JANNER *et al.* 2020; VALÉRIO FILHO *et al.* 2021). Ainda, Raupp *et al.* (2021) desenvolveram um carvão ativado a partir dos resíduos da olivicultura. O material foi caracterizado e aplicado para remoção de nimesulida, apresentando capacidade de adsorção de 142,98 mg.g<sup>-1</sup>. Sendo assim, o presente trabalho busca avaliar a remoção do fármaco prednisona por adsorção, utilizando como adsorvente o carvão ativado produzido a partir do bagaço de oliveira.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho teve por objetivo principal estudar a remoção do fármaco prednisona por adsorção presente em um efluente modelo, usando um material adsorvente produzido a partir do bagaço de oliveira.

### **2.2 Objetivos Específicos**

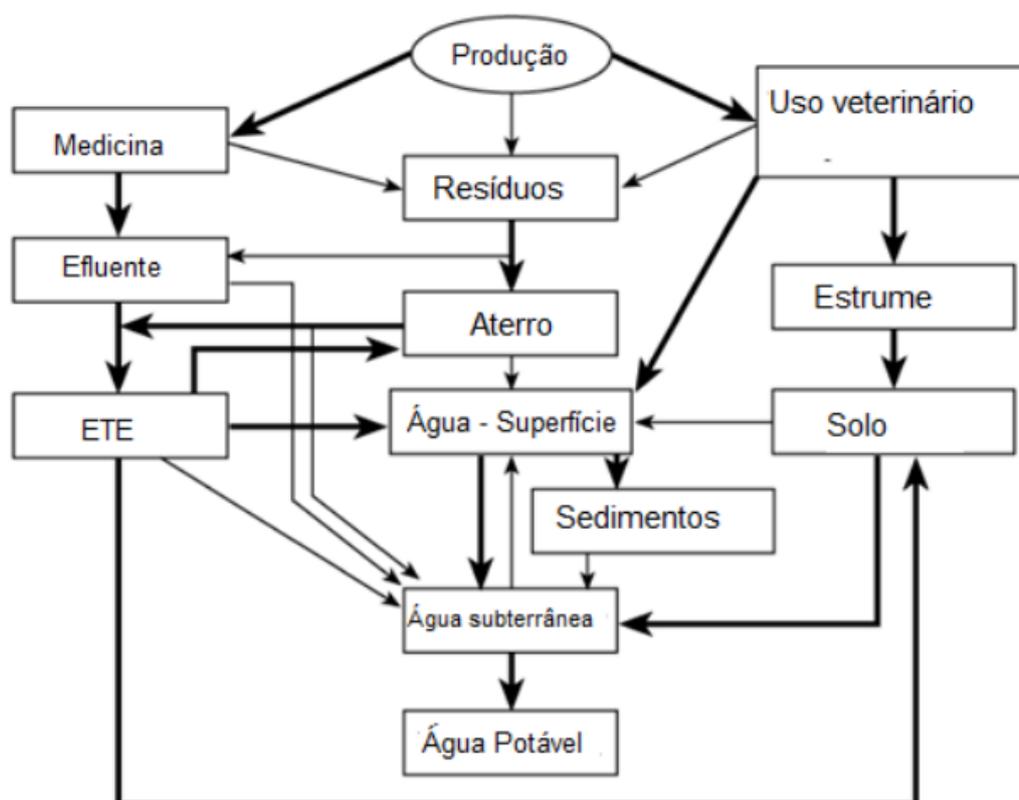
- Avaliar através de testes preliminares o potencial de aplicação do carvão ativado produzido a partir do bagaço de oliveira na adsorção do fármaco prednisona presente em fase líquida;
- Verificar a influência de parâmetros experimentais como o pH inicial, a concentração inicial de adsorvato e a dosagem do adsorvente no percentual de remoção e capacidade de remoção da prednisona presente em soluções líquidas via a técnica do planejamento experimental;
- Obter a cinética da adsorção e a isoterma de equilíbrio da adsorção utilizando o carvão ativado produzido a partir do bagaço de oliveira, avaliando os resultados a partir de modelos matemáticos disponíveis na literatura.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Contaminação por fármacos

Fármacos presentes no meio aquático vêm contaminando o meio ambiente e vem dividindo opiniões entre os pesquisadores, uma vez que processos de tratamento usuais não oferecem a total remoção desses componentes dos efluentes líquidos. Devido ao uso em larga escala, os fármacos têm sido detectados em estações de tratamento de efluentes e águas residuárias. Na Figura 1 é apresentado um esquema mostrando como os fármacos podem contaminar as águas e os solos (GÓMEZ-CANDELA *et al.*, 2013).

Figura 1: Fontes de distribuição de fármacos no meio ambiente.



Fonte: KÜMMERER, 2003.

Conforme a Figura 1 é possível observar as prováveis fontes de contaminação dos recursos hídricos por fármacos. Após a produção, os fármacos são destinados para medicina e medicina veterinária, assim, os medicamentos

destinados aos seres humanos são destinados aos efluentes hospitalares, que se tratados incorretamente podem contaminar o solo. No uso veterinário e na utilização em humanos, a contaminação é proveniente dos seus dejetos, pois nem toda medicação é absorvida pelos seus organismos. As fezes animais são utilizadas como fertilizantes por serem ricas em minerais, assim contaminando o solo onde é depositado. Já a excreção humana é destinada aos esgotos domésticos, que quando tratados incorretamente podem vir a contaminar os recursos hídricos. Por fim, há os resíduos provenientes da indústria farmacêutica que muitas vezes são descartados incorretamente devido a infraestrutura sanitária precária e a falta de aterros sanitários no Brasil (BILLA; DEZOTTI, 2003).

A legislação brasileira não controla a dosagem de fármacos presentes no ambiente, assim o descarte de efluentes farmacêuticos ocorre em quantidades variáveis nos recursos hídricos e solo brasileiros (FERRARI *et al.*, 2003). Dessa forma, podem ser encontrados desde baixas até altas concentrações, resultando em efeitos crônicos e sutis ou de imediato e graves, respectivamente, na saúde humana (DAUGHTON; TERNES, 1999). Com isso, a literatura reporta casos de concentrações agudas, como no estudo de Hamscher *et al.* (2000), onde foi detectado tetraciclina a  $20 \text{ mg.kg}^{-1}$  no solo.

Stelato *et al.* (2016) em sua pesquisa sobre a presença do anti-inflamatório diclofenaco em águas superficiais no município de Presidente Prudente-SP encontraram concentrações de  $2,8 - 10,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Já Américo *et al.* (2012) encontraram valores de  $2,471 \text{ mg.L}^{-1}$  para o diclofenaco em esgoto bruto na região do Mato Grosso do Sul em uma estação de tratamento de efluentes.

No estado do Rio de Janeiro, Stumpf *et al.* (1999) detectaram a presença de diversos fármacos no esgoto, ETE e rios. Foi avaliado que a presença desses resíduos é em sua grande maioria de origem doméstica através da excreção humana e possuem taxas de remoção variadas nas ETEs entre faixa de 12 a 90%, resultando em concentrações de  $0,02$  a  $0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Os resíduos fármacos além de contaminarem o ambiente, podem reagir com o mesmo, sofrendo diluições, oxidando, hidrolisando ou até sofrendo degradação microbiológica, assim intensificando os efeitos iniciais dessa contaminação. Dessa forma torna-se difícil avaliar as consequências desses poluentes devido a grande

quantidade de variáveis que interferem na toxicidade final do ambiente (NUNES, 2010).

A toxicidade proveniente dessa contaminação afeta diretamente os seres aquáticos, que conseqüentemente podem vir a serem consumidos pelo ser humano, ocasionando intoxicações alimentares, indisposição e problemas gastrointestinais. Ghelfi (2014) em seu estudo sobre a contaminação aguda de recursos hídricos com o diclofenaco, avaliou o efeito do fármaco no peixe jundiá (*Rhamdia quelen*) durante 96 h na concentração de 2 e 20  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e identificou alterações renais e hematológicas na espécie. Também foi avaliado na mesma espécie a contaminação por paracetamol durante 21 dias nas concentrações de 0,25 e 2,5  $\mu\text{g.L}^{-1}$  onde a oxidação do fármaco resultou no aumento da atividade superóxido dismutase no jundiá (GUILOSKI *et al.*, 2017). Franco *et al.*, (2019) em seus estudos sobre a toxicidade bupropiona (antidepressivo) no peixe-zebra em concentrações de 0,6 a 50  $\text{mg.L}^{-1}$  houve oscilação na atividade do organismo principalmente nos estágios iniciais da vida do peixe.

A classe de fármacos mais consumidas corresponde a dos analgésicos, anti-inflamatórios e corticoides, devido ao fato de não necessitarem de prescrição médica para seus consumos. Entre esses fármacos destaca-se a prednisona, que ganhou destaque nos últimos anos devido à pandemia mundial ocasionada pelo novo coronavírus, Covid-19, o qual é ministrado em conjunto com outros fármacos para combater os quadros de inflamação no organismo humano, aliviando sintomas leves e mostrando-se efetivo para casos mais graves (MAMANI, 2021).

Conseqüentemente, em conjunto com a pandemia, houve o aumento da automedicação de forma preventiva e até autodiagnosticada para o novo coronavírus. Estudos relatam um aumento significativo na venda de diversos fármacos destinados para o tratamento dessa doença sem mesmo a comprovação da sua eficácia, como por exemplo a ivermectina que teve uma alta de 829% com valores de R\$ 44 milhões para R\$ 409 milhões. A azitromicina apresentou um aumento de 30,8 % nas vendas desde o início da pandemia e a hidroxiquina e cloroquina tiveram suas receitas aumentadas em R\$ 36,6 milhões no período de um ano. Diversos outros fármacos tiveram seu consumo elevado devido a pandemia mundial, como suplementos vitamínicos, anti-inflamatórios e corticoides (MELO, 2021).

### 3.2 Prednisona

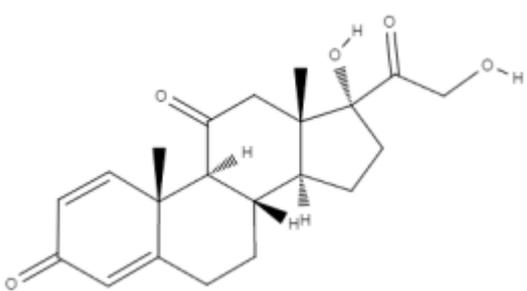
Prednisona é um corticosteroide sintético, ou seja, é um medicamento produzido em laboratório com base em hormônios que são produzidos pelas glândulas suprarrenais, que possuem uma ação anti-inflamatória muito potente. Esse medicamento é prescrito para doenças autoimunes, tumores e inflamações, alguns exemplos seriam alergias, lúpus, desordem gastrointestinais, doenças dermatológicas, asma, tuberculose e recentemente tem sido usado para amenizar os sintomas de inflamação causados pelo Covid-19 principalmente para os quadros onde o paciente encontra-se entubado com oxigênio (MAMANI, 2021; ANVISA, 2017).

A prednisona é administrada por via oral e ao ser absorvida pelo organismo é convertida em prednisolona no fígado. A enzima tipo 1 da desidrogenase 11-beta-hidroxiesteroide catalisa essa reação agindo de modo redutor. Os níveis de prednisolona podem ser detectados no organismo humano após trinta minutos da ingestão da prednisona e os picos de concentração são determinados dentro de um intervalo de 1 a 3 h sendo que a meia vida plasmática da prednisolona é de aproximadamente 3 h e a meia-vida biológica é de 12 a 36 h (ANVISA, 2017).

Para doenças autoimunes, a prednisona é utilizada para suprimir o sistema imune do paciente, diminuindo a atividade e o volume das células do sistema linfático. Já para doenças inflamatórias, o fármaco suprime a migração de leucócitos polimorfonucleares e a reverte o aumento da permeabilidade capilar. No caso de tumores, o medicamento inibe o transporte de glicose, da fosforilação que induz à morte celular de linfócitos imaturos. Quando usado em altas dosagens, a prednisona reduz a função adrenal, responsável pela produção dos hormônios adrenalina, noradrenalina e dopamina (ANVISA, 2017).

A Tabela 1 apresenta as principais características físico-químicas da prednisona.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas da prednisona.

| Analito                                   | Prednisona   |
|---|--|
| Fórmula                                   | $C_{21}H_{26}O_5$  |
| Estrutura Molecular                       |  |
| Nº CAS                                    | 53-03-2/   |
| Peso molecular ( $g \cdot mol^{-1}$ )     | 358,434  |
| Carga Formal                              | 0  |
| pKa                                       | 12,36  |
| Solubilidade em água ( $g \cdot L^{-1}$ ) | 0,011  |
| Dimensão Molecular (nm x nm)              | 0,82 x 2,03  |

Fonte: Adaptado de Zhai *et al.*, 2016.

De acordo com a Tabela 1, a prednisona é uma molécula grande constituída por 70,37 % em massa de Carbono, 22,319% em massa de Oxigênio e 7,311% em massa de Hidrogênio, representando um peso molecular total de  $358,434 g \cdot mol^{-1}$ . Apresenta dois grupos funcionais, sendo eles dois álcoois e três cetonas ao longo da cadeia. O pKa de 12,36 demonstra que o fármaco é um ácido fraco, por isso se dissocia fracamente em água, o que pode ser observado na sua solubilidade em água de  $0,011 g \cdot L^{-1}$ .

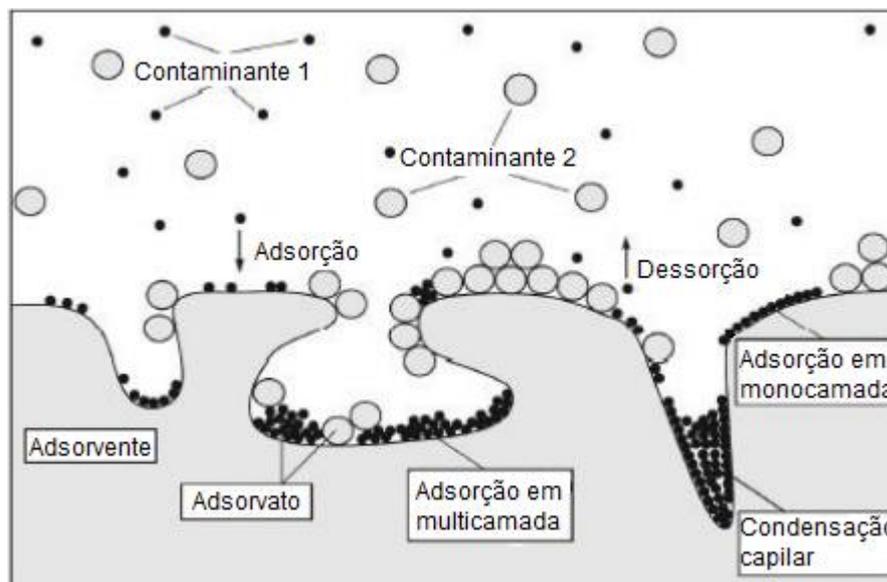
Em seu estudo sobre a presença de glicocorticoides em uma ETE, Chang *et al.* (2007), encontrou prednisona na concentração de  $2,6 ng \cdot L^{-1}$  e posteriormente detectaram a presença desse fármaco em amostras dos rios Tonghui e Qing concentrações muito superiores em diferentes datas de amostragem, indicando que o despejo do efluente não tratado ocorreu aleatoriamente. Na França, encontrou-se altos níveis de prednisona em uma ETE nas concentrações de  $300 ng \cdot L^{-1}$  (CREUSOT *et al.*, 2014). Já no Arizona (EUA), Anumol *et al.* (2013), encontraram no efluente de uma ETE, prednisona a  $20 ng \cdot L^{-1}$ .

Mesmo possuindo uma baixa solubilidade em água, a prednisona pode se dissolver em grandes volumes de água em conjunto com outros fármacos, resultando em reações que podem ser prejudiciais à saúde humana. Com isso há a necessidade da remoção desses fármacos, ou até mesmo um pré-tratamento antes do seu descarte. Neste contexto, a adsorção surge como opção por ser um dos processos mais efetivos para o tratamento de água e águas residuárias, empregado nas indústrias em geral para reduzir a presença de contaminantes em seus efluentes (NUNES, 2010).

### **3.3 Adsorção**

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície que envolve a transferência de massa de um constituinte em um fluido (gás ou líquido) para a superfície de uma fase sólida. Para completar esse processo, o constituinte adsorvido deve ser removido do sólido. O sólido é denominado adsorvente, e o constituinte transferido é chamado de adsorvato (FOUST, 1982). O adsorvato desloca-se da fase fluida para a interface sólido-líquido, ao atingir a superfície do adsorvente, o soluto difunde-se pelos poros do sólido e é adsorvido nos sítios ativos da estrutura (MCCABE *et al.*, 1993). A adsorção possui diversas aplicações como, catalisador em processos de secagem, controle da poluição, purificação de correntes fluidas, removendo os compostos indesejados presente nas mesmas (RUTHVEN, 1984). A Figura 2 representa o processo de adsorção.

Figura 2: Esquema do processo de adsorção na superfície de um adsorvente.



Fonte: adaptado de Dutta (2009)

De acordo com a Figura 2, durante a adsorção, o adsorvente é imerso no meio fluido para dar início ao processo, em seguida, as substâncias presentes no meio tendem a aderir na superfície da partícula e, posteriormente, nos poros do adsorvente, onde fica retido, formando camadas de adsorvato que variam de espessura de acordo com a natureza da adsorção. A adsorção ocorre em monocamadas quando o sítio ativo comporta apenas uma molécula das substâncias adsorvidas, nesse sentido, na adsorção em multicamada o sítio ativo comporta mais de uma molécula da substância. Também pode ocorrer um fenômeno chamado de condensação capilar, o qual a fase líquida preenche completamente o capilar com as substâncias presentes no líquido. Quando o processo de adsorção for reversível, é denominado dessorção, ou seja, as substâncias retidas nos sítios ativos do adsorvente migram para o fluido através do fenômeno de difusão. Esse fenômeno serve para avaliar o potencial de reutilização do adsorvente (GEANKOPLIS, 1993).

O modo que o adsorvato se liga ao adsorvente é classificado de acordo com a natureza das ligações entre eles, podendo ser de forma física (fisissorção) ou de forma química (quimissorção). Vale ressaltar que a fisissorção e quimissorção podem atuar em conjunto ou separadamente dependendo dos grupos funcionais presentes envolvidos no processo (IBARZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2003; TADINI *et al.*, 2016).

A fisissorção é caracterizada por interações relativamente fracas entre o adsorvato e toda a superfície do adsorvente, incluindo seus sítios ativos, por isso é denominada “não localizada”, sendo atribuída às forças de van der Waals. Com isso, a adsorção física ocorre quando as forças de atração entre as moléculas de adsorvato e adsorvente são superiores às forças de atração entre a molécula e o próprio fluido, ocorrendo de forma rápida e reversível (FOUST *et al.*, 1982). Já a quimissorção é caracterizada pela ocorrência de ligações químicas fortes, por serem provenientes da troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. Dessa forma, a adsorção química ocorre de forma específica, necessitando de sítios ativos para reter o adsorvato, lembrando que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas, somente aquelas capazes de se ligar aos sítios ativos disponíveis (DUTTA, 2009; TADINI *et al.*, 2016).

Diversos parâmetros podem influenciar no processo de adsorção, como a temperatura do sistema, a natureza do solvente (meio fluido), pH do meio e propriedades do adsorvato, e do adsorvente. Dentre as características do adsorvato podem ser ressaltados a sua polaridade, solubilidade, acidez, basicidade e tamanho da molécula. Já os principais parâmetros relacionados ao adsorvente são a sua área superficial, tamanho dos poros, grupos funcionais presentes, porosidade, densidade e hidrofobicidade (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984).

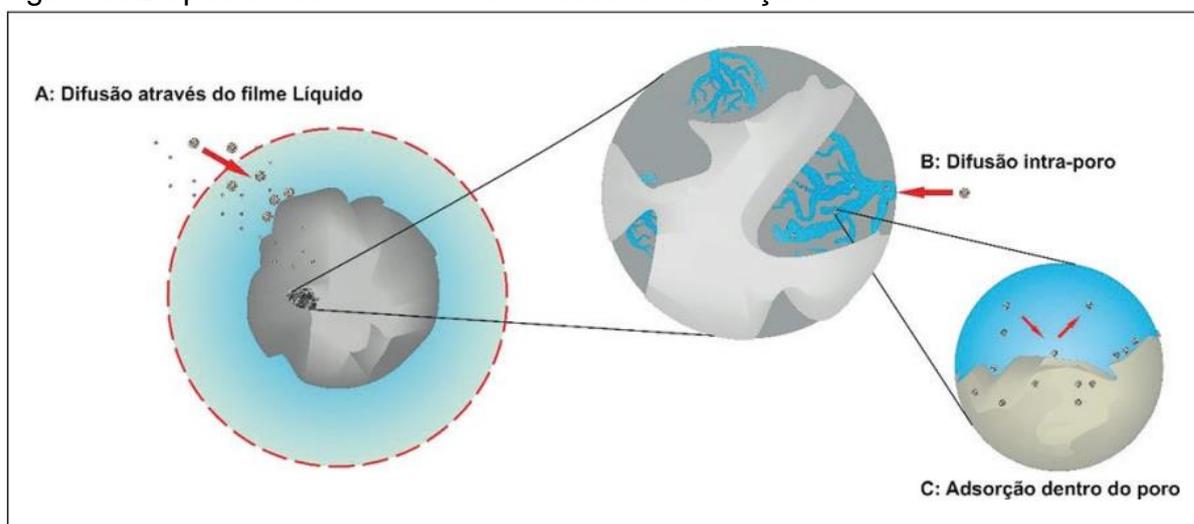
A operação unitária de adsorção pode ser realizada de forma descontínua ou contínua. A adsorção descontínua ou em batelada ocorre quando a solução contendo o adsorvato é colocada em contato com o adsorvente sob agitação e temperatura constantes em um recipiente. Por ser um processo simples e econômico, é utilizado para realizar ensaios de cinética e equilíbrio de adsorção. O processo de adsorção contínua ocorre quando o fluido passa por uma coluna de leito fixo que contém o material adsorvente, na qual o contaminante é retido. (GEANKOPLIS, 1993; TADINI *et al.*, 2016).

### **3.3.1 Mecanismos de transferência de massa**

A adsorção pode ocorrer em três etapas: difusão através do filme líquido, difusão no poro e adsorção dentro do poro, como pode ser observado na Figura 3. A primeira etapa corresponde a transferências de moléculas da fase fluida para a

superfície externa do adsorvente; a segunda etapa é ocasionada pela difusão de partículas para o interior do poro; A terceira etapa compreende a difusão das moléculas adsorvidas ao longo da superfície do poro (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 3: Etapas de transferência de massa da adsorção.



Fonte: Nascimento *et al.* (2014).

### 3.3.2 Cinética da adsorção

A cinética de adsorção é importante para observar o comportamento da adsorção ao longo do tempo, bem como prever o tempo em que o processo de adsorção atinge o equilíbrio, ou seja, quando a taxa de adsorção e dessorção tornam-se iguais. A cinética de adsorção é descrita como a velocidade ou a taxa na qual o adsorvato é removido do meio fluido para o adsorvente ao longo do tempo. Devido às diversas condições que influenciam o processo de adsorção, estabeleceu-se modelos cinéticos visando obter correlações que indicam a taxa de remoção apresentada por um processo de adsorção. Os modelos mais comuns utilizados são os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Weber e Morris. (QIU *et al.*, 2009). O Quadro 1 ilustra as equações dos modelos cinéticos citados.

Quadro 1: Modelos cinéticos comumente utilizados em processos de adsorção.

| Modelo Cinético       | Equação  |
|-----------------------|--|
| Pseudo-primeira ordem | $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ (1)                              |
| Weber e Morris        | $q_t = k_{di} t^{\frac{1}{2}} + C$ (2)                       |
| Elovich               | $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$ (3)          |
| Pseudo-segunda ordem  | $q_t = \left( \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \right)$ (4) |

Fonte: Ho; McKay, 1998; Lagergren, 1898; Lee; Tseng; Wu; Juang, 2003; Weber; Morris, 1963.

em que  $q_t$  e  $q_e$  são as quantidades adsorvidas ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no tempo  $t$  (min) e no equilíbrio respectivamente,  $k_1$  é a constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $k_{di}$  é a constante de difusão intrapartícula ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ );  $C$  é uma constante ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) que está relacionada à espessura da camada limite;  $\alpha$  é a taxa inicial de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ),  $\beta$  é a constante de dessorção de Elovich ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $k_2$  é a constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

Um dos primeiros modelos a surgir foi o modelo pseudo-primeira ordem, elaborado por Lagergren em 1898 a partir de uma comparação com a Lei do Resfriamento de Newton, buscando explicar a cinética de adsorção de processos sólido-líquido em função da capacidade de remoção que o adsorvente possui (HO, 2004). Lagergren assumiu que a taxa de adsorção do adsorvato é diretamente proporcional ao gradiente de concentração ao longo do tempo (Equação 1), sendo assim, o modelo se ajusta aos primeiros momentos do processo de adsorção onde a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente é baixa, havendo uma quantidade elevada de sítios ativos disponíveis no interior da partícula, logo a adsorção ocorre de forma mais rápida no início do processo (LAGERGREN, 1898).

Baseado na Lei de Fick, o modelo de Weber e Morris foi desenvolvido em 1963, onde a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, em que a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo (Equação 2). Esse

modelo sugere que se no início do processo de adsorção a curva de cinética parte da origem do gráfico (0,0), a difusão dentro do poro controla o processo, caso o contrário a difusão no filme controlará a adsorção e seu valor será obtido através do coeficiente linear da reta (WEBER; MORRIS, 1963).

Elovich desenvolveu um modelo cinético para estudo da adsorção química de um gás na superfície de um material sólido, onde prevê que a velocidade de remoção do adsorvato tende a diminuir com o passar do tempo (Equação 3), devido aos poros do adsorvente estarem sendo cobertos com o adsorvato. Também foi possível adaptar o mesmo para adsorção de diferentes espécies químicas em meio líquido, através de metodologias empíricas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Já o modelo de pseudo-segunda ordem foi desenvolvido por Ho e McKay em 1998; é semelhante ao modelo de pseudo-primeira, devido à utilização de hipóteses similares às utilizadas por Lagergren, entretanto, é considerado que a taxa de remoção do adsorvato é diretamente proporcional ao quadrado do gradiente de concentração no equilíbrio ao longo do (Equação 4) (HO; MCKAY, 1998).

Com isso, os modelos cinéticos fornecem os valores de capacidade adsorvativa durante o processo de adsorção. Já a capacidade máxima de adsorção, um parâmetro muito importante do adsorvente, é obtida da isoterma de adsorção em equilíbrio, ou seja, quando processo atinge o equilíbrio entre a adsorção e dessorção do adsorvato no adsorvente (GEANKOPLIS, 1993).

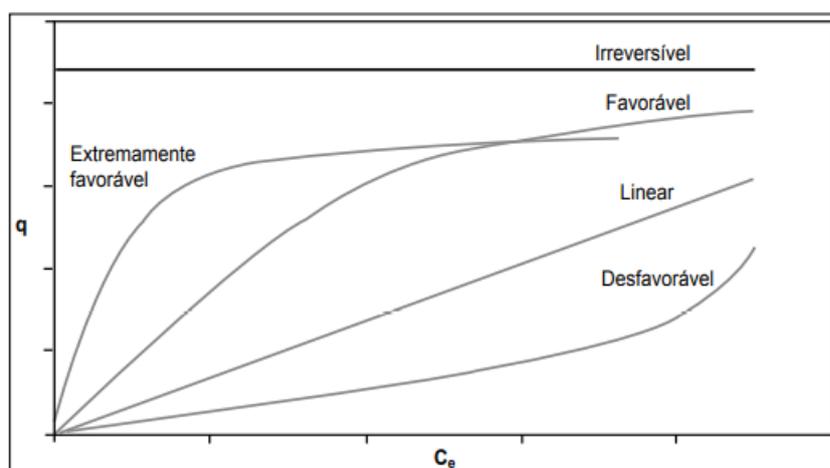
### **3.3.3 Isoterma de equilíbrio**

O processo de adsorção ocorre quando o adsorvente entra em contato com uma solução que contém o adsorvato a uma determinada concentração inicial. Dessa forma, a concentração de adsorvato na solução tende a diminuir até estabilizar, ou seja, até atingir um valor constante, assim o sistema atinge o equilíbrio. Entretanto, não significa que o processo de adsorção foi finalizado, significa que as taxas de dessorção e adsorção são iguais, ou seja, a velocidade com que o adsorvato deixa a superfície do adsorvente é igual a velocidade que ele é retido no sólido (GEANKOPLIS, 1993).

A operação unitária de adsorção pode ser melhor interpretada através do estudo das isotermas de equilíbrio, que são diagramas que mostram as quantidades

adsorvidas de adsorvato em função da sua concentração no meio fluido (se o fluido for gasoso, com a sua respectiva pressão parcial) em equilíbrio com a concentração no sólido adsorvente em uma certa temperatura. As isotermas podem apresentar diferentes comportamentos, que expressam como o processo de adsorção é favorecido (MOREIRA, 2008). A Figura 4 apresenta possíveis formas de isotermas de adsorção.

Figura 4: Formas típicas de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Moreira (2008).

De acordo com a Figura 4, observa-se que quando o comportamento é irreversível, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é independente da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. As isotermas extremamente favoráveis e favoráveis expressam que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é extremamente alta ou alta, respectivamente, para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma linear expressa essa relação das massas com a concentração de equilíbrio de forma proporcional. Por fim, a isoterma desfavorável demonstra que a massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente é baixa mesmo para altas concentrações de equilíbrio (Bohn *et al.*, 1979).

Com isso, houve a necessidade do desenvolvimento de modelos matemáticos para descrever o comportamento das isotermas de equilíbrio. Os modelos mais usuais são as isotermas de Langmuir e Freundlich. (FEBRIANTO *et al.*, 2009). O Quadro 2 apresenta as equações que expressam os modelos de isotermas descritos.

Quadro 2: Modelos de isotermas de equilíbrio comumente utilizados na adsorção.

| Modelo de Isotherma | Equação  |
|---------------------|--|
| Langmuir            | $q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$ |
| Freundlich          | $q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$                            |

Fonte: Freundlich, 1907; Langmuir, 1918.

em que  $q_{m\acute{a}x}$  é a capacidade máxima de adsorção do sólido ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ),  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot (\text{L.mg}^{-1})$ );  $n_F$  é o expoente de Freundlich (adimensional).

O modelo de Langmuir (1918) considera que existe um número fixo de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente, os quais são homogêneos e energeticamente iguais, podendo apenas comportar uma molécula adsorvida resultado em uma adsorção em monocamada, conforme apresentado na Figura 1 (DUTTA, 2009).

Freundlich (1907) criou um modelo a partir de métodos empíricos, Equação 6, onde os sítios ativos presentes no material adsorvente têm um comportamento exponencial e são energeticamente diferentes. Com isso, o modelo se adequa aos sistemas de adsorção em multicamadas e superfície do adsorvente heterogênea. Entretanto, esse modelo não prevê a saturação do material adsorvente, pois a quantidade de adsorção no equilíbrio tende ao infinito com o aumento da concentração do adsorvato no equilíbrio, o que é fisicamente impossível, por isso o modelo não se ajusta a valores elevados de concentração do adsorvato no equilíbrio (COONEY, 1999).

Dessa forma, esses modelos auxiliam a descrever o comportamento e a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente, cujo processo pode ser influenciado não somente pela natureza do adsorvente, mas também pela natureza do adsorvato. Assim, surge como opção o carvão ativado para ser utilizado no processo de adsorção, pois é altamente poroso e pode ser obtido a partir de diversos tipos de biomassa (GEANKOPLIS, 1993).

### 3.4 Carvão ativado

No processo de adsorção são utilizados diversos tipos de materiais adsorventes, que possuem elevada área superficial e elevada estabilidade térmica (SANTOS, 2007). As biomassas são um exemplo desses materiais, já que mesmo *in natura* ou com pré-tratamento químico, por exemplo, conseguem adsorver determinadas substâncias em meio fluido. Também há carvões ativados que são constituídos de materiais a base de carbono com elevada porosidade e área superficial, o que proporciona uma alta capacidade adsortiva, sendo utilizado principalmente para tratamento de efluentes e água (RAMOS, 2009).

O carvão ativado pode ser obtido através da desidratação de matérias-primas, carbonização (geralmente por pirólise), seguida de ativação química (utilizando-se um ácido ou uma base, por exemplo) ou física (a ativação em altas temperaturas, entre 800 a 1100 °C, sob fluxo de gases inertes ou via vapor de água), onde suas características físico-químicas irão variar de acordo com o material precursor e a metodologia utilizada para sua produção (GONÇALVES, 2007).

Todavia, a produção do carvão ativado pode ser de custo relativamente alto devido à origem da matéria prima (geralmente queima de cortiças e lascas de madeira) e às perdas durante o processo de fabricação. Com isso, procuram-se meios alternativos de produzir carvões ativados, tendo os resíduos vegetais como opção devido seu baixo custo e alto potencial precursor de material adsorvente (GONÇALVES, 2007).

#### 3.4.1 Aplicações de resíduos vegetais para obtenção de carvão ativado

Os resíduos vegetais, como cascas, folhas, caules e biomassa são produzidos em larga escala na agricultura brasileira. O reaproveitamento destes resíduos para produção de carvão ativado se torna interessante do ponto de vista ambiental, uma vez que estes são gerados em grandes quantidades e muitas vezes depositados de forma inadequada, e também do ponto de vista econômico, pela consequente agregação de valor ao produto, o que pode diminuir o custo de produção (WERLANG, 2013).

Para a produção do carvão ativado, é necessário um material com elevado teor de carbono em sua composição, como casca de arroz, caroços e casca de frutas, grãos de café, entre outros. Por isso, os resíduos agrícolas são utilizados como matérias-primas para a produção de carvão ativado, por serem ricos em carbono e lignocelulose (HAYASHI, 2000). O teor de carbono fixo destes materiais deve aumentar durante o tratamento térmico sem que haja o impedimento da formação de microporos, caso contrário, será necessário realizar uma ativação (física ou química) para elevar sua porosidade.

A literatura reporta diversos trabalhos de utilização de resíduos agrícolas, tem-se a casca da jabuticaba, obtida após o processamento da fruta; este material mostrou-se eficaz na remoção do corante azul de metileno presente em solução aquosa modelo, quando seco e ativado quimicamente com ácido fosfórico. Os ensaios executados com a casca da jabuticaba seca chegaram a atingir capacidade de adsorção ( $q$ ) superiores a  $125 \text{ mg.g}^{-1}$ , além de percentuais de remoção ( $R$ ) acima de 96%. Já para a casca de jabuticaba ativada com ácido, as condições utilizadas permitiram obter um  $q$  de aproximadamente  $90 \text{ mg.g}^{-1}$ , e  $R$  superior a 97% (JANNER, 2020).

De acordo com Krolow (2020), em seu estudo para obtenção de carvão ativado utilizando o bagaço de malte proveniente da indústria cervejeira, foi possível produzi-lo ao submeter o bagaço à pirólise em reator com atmosfera inerte de nitrogênio  $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 h. Ensaios de adsorção usando como contaminante uma solução modelo aquosa contendo azul de metileno apresentaram resultados satisfatórios, com valores de remoção superiores a 99% e capacidade adsorptiva máxima de  $14,92 \text{ mg.g}^{-1}$ .

O uso de biomassa de cana-de-açúcar modificada quimicamente apresentou potencial para adsorver glifosato em meio aquoso, removendo cerca de 80% do agrotóxico presente em efluente simulado com capacidade adsorptiva máxima de  $14,00 \text{ mg.g}^{-1}$  (BEZERRA, 2021). O bagaço de cana-de-açúcar também foi utilizado como carvão ativado alternativo para adsorção de amoxicilina com 10% de concentração em batelada e contínuo (SCHULTZ, 2012).

Aguiar *et al.* (2018), utilizaram o bagaço de feijão verde seco e moído para produção de material adsorvente para remoção dos fármacos cefalexina e amoxicilina contidos em solução aquosa simulando efluente hospitalar. Raupp *et al*

(2021), também removendo fármacos via processo de adsorção, utilizou um carvão ativado a partir do bagaço de oliveira para remoção de nimesulida, obtendo valores de capacidade adsorptiva máxima de  $142,98 \text{ mg.g}^{-1}$  com percentuais de remoção superiores a 95%.

Dessa forma, é possível observar que no processo de adsorção podem ser utilizados vários materiais precursores para produção do carvão ativado, possibilitando sua aplicação para a remoção de diversos contaminantes, como corantes, agrotóxicos e fármacos. Pôde-se observar que esses materiais são provenientes de diversos setores da agroindústria, onde no Brasil, destaca-se a olivicultura por ser uma das principais atividade agrícolas do país, com ênfase no Rio Grande do Sul que possui a maior área cultivada para a produção de azeite de oliva (Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas, 2017). O bagaço de oliveira pode ser aproveitado para produção de carvão ativado e inclusive pode ser aplicado para remoção de fármacos, como Raupp *et al.* (2021) em seu estudo sobre a produção de carvão ativado a partir do bagaço de oliveira para remoção de nimesulida presente em efluente líquido.

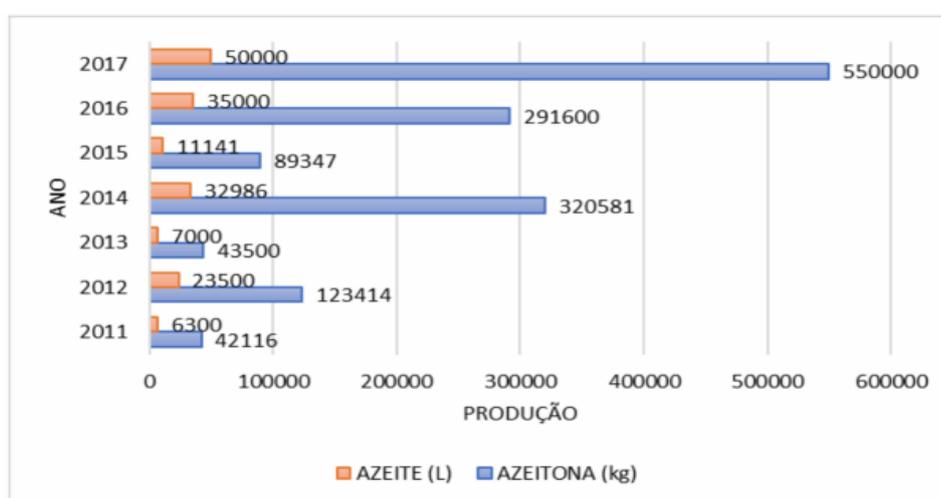
### 3.4.2 Olivicultura

A oliveira (*Olea europaea* L.) é uma das plantas mais antigas cultivadas pela humanidade, datando em torno de 6000 anos A.C na zona da Palestina. Devido aos benefícios à saúde humana, como a prevenção de problemas cardíacos, o consumo do azeite proveniente dos frutos dessa planta ganhou relevância, expandindo-se as áreas de plantio, principalmente nas regiões que apresentam o clima subtropical ou temperado como o Brasil (EMBRAPA CLIMA TEMPERADO, 2009).

Devido sua elevada extensão geográfica (cerca de 9,5 milhões de quilômetros quadrados), o Brasil abrange diversos tipos de solos e climas que favorecem versatilidade quando se trata de agricultura, assim tornando-o, hábil para a olivicultura. Anualmente, o Brasil importa mais de R\$ 1 bilhão em azeites e azeitonas, demonstrando a importância econômica que o seu plantio oferece. Entretanto, mesmo a oliveira estando a séculos em território brasileiro, seu cultivo intensivo e uso comercial só ganhou ênfase na última década, principalmente no Rio Grande do Sul (DUARTE, 2017).

O estado do Rio Grande do Sul possui a maior área cultivada de oliveira do Brasil, com valores de 6.000 ha em 2020. De acordo com o Zoneamento Agroclimático da Embrapa (2009), várias regiões do RS são recomendadas para o cultivo de oliveiras, principalmente a região da campanha que possui o clima ideal para essa prática. A Figura 5 demonstra a quantidade de produção de azeitonas e azeites no estado do Rio Grande do Sul nos últimos anos.

Figura 5: Produção de azeitonas e azeites no estado do Rio Grande do Sul nos últimos anos.



Fonte: Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas, 2017.

Conforme a Figura 5, a produção de azeitonas e azeites de oliva cresceram muito com o passar dos anos, mesmo apresentando instabilidade devido a condições climáticas e adequação ao solo. Nota-se também uma grande evolução na olivicultura no RS, onde quanto maior a produção de azeitonas, conseqüentemente, maior será a produção de azeites e também a produção de resíduos sólidos como o bagaço de oliveira (Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas, 2017).

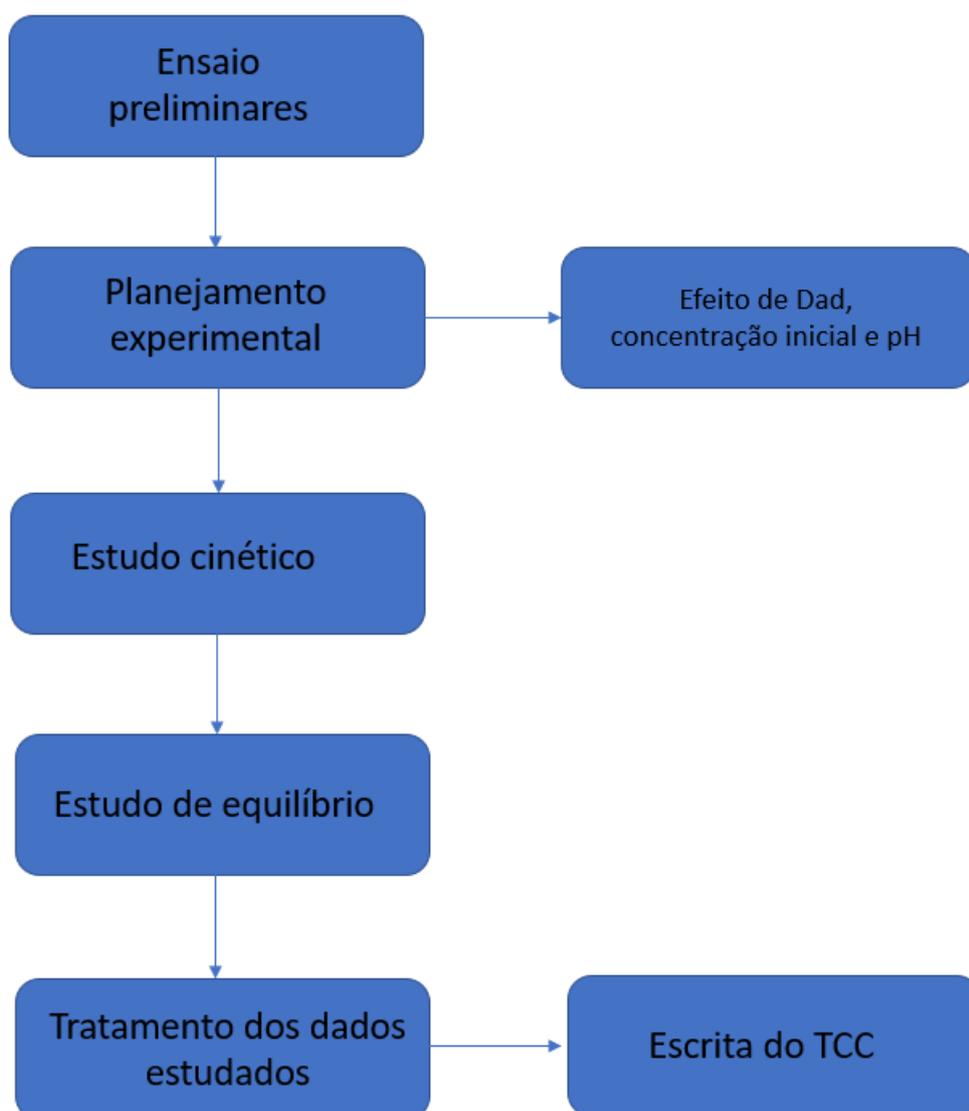
Estima-se que a cada 100 kg de azeitonas são gerados cerca de 80 kg de resíduos (bagaço de oliveira) e 20 kg de azeite, dependendo do processo de extração e separação. Existem diversas aplicações potenciais para esse resíduo, como fertilizante agrícola, ração animal, geração de energia por gaseificação e fornecimento de fornos industriais, entretanto, a maior parte desse resíduo ainda assim é descartada (Secretaria da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento Rural,

2020). Dessa forma, devido às características deste resíduo, a produção de carvão ativado a partir da pirólise do bagaço da oliveira se torna uma alternativa interessante.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção são apresentados os procedimentos experimentais e as metodologias utilizadas no decorrer do estudo. A Figura 6 apresenta um diagrama de blocos com as etapas de realização da pesquisa.

Figura 6: Diagrama de blocos ilustrativo das etapas do trabalho.



Fonte: Autor, 2021

### 4.1 Material

As matérias primas utilizadas neste trabalho foram o carvão ativado obtido a partir do bagaço de oliveira (RAUPP, 2021) e o fármaco prednisona obtido na forma pura em pó em uma farmácia local da cidade de Bagé-RS.

O carvão ativado utilizado caracteriza-se por possuir área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volume de poro ( $V_P$ ), diâmetro médio de poro ( $D_P$ ) e diâmetro da partícula ( $d_P$ ) de  $650,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ,  $0,305 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ,  $0,184 \text{ nm}$  e menor que  $495 \text{ }\mu\text{m}$ , respectivamente (RAUPP, 2021).

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram balança analítica (SHIMADZU, modelo ATY224, Kyoto, Japão) para pesagem do carvão ativado e da prednisona, *shaker* (NOVA ÉTICA, modelo 109-1, São Paulo, Brasil) para agitação dos experimentos, centrífuga (QUIMIS, modelo Q222TM2, São Paulo, Brasil) para decantar a fase sólida, espectrofotômetro UV- Visível (EQUILAM, UV 755B, Diadema, Brasil) para leitura das absorvâncias e medidor de pH (Metrohm, 827 pH Lab, São Paulo, Brasil) para controle de pH.

## 4.2 Preparo da solução e curva de calibração

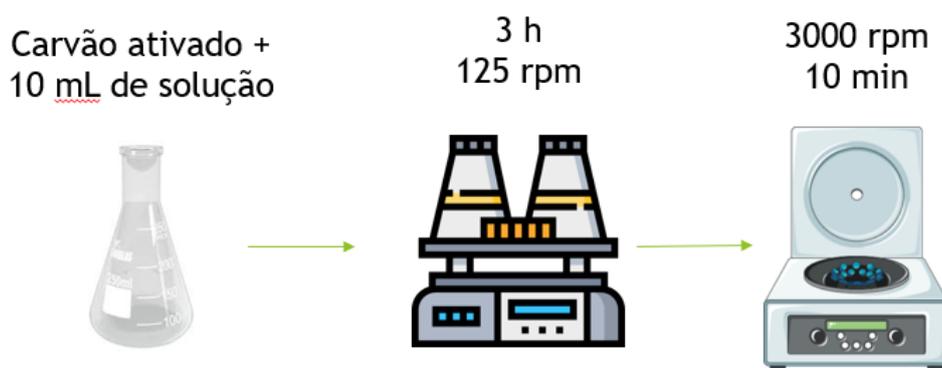
O efluente modelo foi constituído por uma solução hidro-alcoólica (álcool etílico a 20%) contendo a prednisona. A concentração de prednisona remanescente após cada ensaio de adsorção foi determinada a partir de uma curva de calibração, utilizando-se diferentes faixas de concentrações (6 até 42 ppm) do efluente modelo. As concentrações de adsorvato nas soluções foram quantificadas em espectrofotômetro de UV-visível (Equilam UV755B), no comprimento de onda de 248 nm (ZANETTE, 2018).

## 4.3 Testes preliminares e ensaios de adsorção de prednisona

Ensaio preliminares de adsorção em batelada foram realizados para verificar o potencial de uso do carvão ativado obtido a partir do bagaço de oliveira para adsorção do fármaco prednisona. Os testes foram realizados em duplicata com as dosagens de adsorvente de 1,25 e 2,50 e  $\text{g.L}^{-1}$  (ZANETTE, 2018). Inicialmente, adicionou-se o carvão ativado em *erlenmeyers* contendo 10 mL da solução de

prednisona na concentração de 60 ppm e pH 5 e temperatura ambiente. As misturas foram agitadas em *shaker* 125 rpm durante 3 h e centrifugadas a 3000 rpm e 10 min para a separação das fases sólida e líquida. A Figura 7 ilustra o procedimento adotado para os ensaios de adsorção.

Figura 7: Procedimento adotado para os ensaios de adsorção.



Fonte: Autor, 2022.

Foram utilizadas as Equações 7 e 8 para avaliar o processo de adsorção, as quais representam o percentual de remoção da substância da solução e a capacidade de adsorção do carvão ativado, respectivamente:

$$R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (7)$$

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m_{ad}} \quad (8)$$

em que  $R$  é o percentual de remoção (%),  $C_i$  é a concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $C_f$  é a concentração final do adsorvato ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $q$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $V$  o volume da solução (mL) e  $m_{ad}$  é a massa do adsorvente (g).

Também foram realizados experimentos variando o pH de 3 até 11 a fim de verificar o comportamento do processo de adsorção da prednisona utilizando o carvão ativado a partir do bagaço de oliveira utilizando soluções de HCl e NaOH a 0,1 molar para o controle de pH seguindo os mesmos procedimentos do ensaio preliminar.

#### 4.3.1 Efeito da dosagem do adsorvente, pH e concentração inicial de prednisona

A condição apropriada para realização dos ensaios de cinética de adsorção foi obtida analisando-se os efeitos da dosagem do adsorvente ( $Dad$ ), pH e concentração inicial de prednisona ( $C_i$ ) através da técnica de planejamento experimental. Essa técnica serve para minimizar a quantidade de experimentos e avaliar estatisticamente os melhores resultados para capacidade de adsorção (Equação 8) e percentual de remoção (Equação 7). O planejamento realizado foi o  $2^3$  (três fatores em dois níveis de variação), com tréplica no ponto central, resultando em 11 experimentos. As condições escolhidas para o planejamento foram definidas a partir de ensaios preliminares, onde o processo de adsorção foi favorecido no pH ácido, a dosagem de adsorvente apresentou um “custo-benefício” maior para a dosagem de 1,25 g. L<sup>-1</sup>, então avaliou-se o seu valor e uma dosagem maior de adsorvente e a concentração inicial foi definida a partir da metodologia de Zanette (2018). A Tabela 2 apresenta os valores utilizados no planejamento experimental.

Tabela 2: Condições utilizadas no planejamento experimental com as variáveis nos níveis codificado e real.

| Fatores | Níveis |       |    |
|---------|--------|-------|----|
|         | -1     | 0     | 1  |
| pH      | 3      | 4     | 5  |
| $Dad$   | 1,25   | 3,125 | 5  |
| $C_i$   | 10     | 35    | 60 |

Fonte: Autor, 2022.

Os resultados foram analisados em *software* estatístico. O diagrama de Pareto e as superfícies de resposta foram utilizadas para determinar o efeito e verificar a influência das variáveis significativas para as respostas de  $q$  e  $R$ . A qualidade do ajuste do planejamento experimental e dos efeitos estimados foi avaliada pela análise de variância (ANOVA) e de efeitos estimados com um intervalo de confiança de 95%. Um modelo estatístico empírico de primeira ordem que prevê as respostas ( $q$  e  $R$ ) é apresentado pela Equação 9 na sua forma geral.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1+i}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (9)$$

em que  $Y$  é a resposta,  $\beta_0$  é o coeficiente constante,  $\beta_{ij}$  é o coeficiente da interação,  $X_i$  e  $X_j$  são os níveis das variáveis independentes,  $k$  é o número de variáveis.

### 4.3.2 Estudos de cinética de adsorção

Os estudos de cinética foram realizados com parâmetros obtidos a partir das melhores condições experimentais proporcionadas pelo planejamento experimental, onde foram analisadas duas concentrações de prednisona na cinética, a fim de avaliar a influência da concentração inicial no tempo de adsorção da prednisona, pelo fato da mesma ser encontrada em baixas concentrações no meio ambiente, e verificar o comportamento do processo em altas concentrações. Os ensaios foram realizados em duplicata onde para ambas as concentrações iniciais de prednisona foram analisadas a capacidade adsorptiva do carvão no intervalo de 1 a 240 min. A taxa de remoção da prednisona foi analisada através dos modelos cinéticos apresentados nas Equações 1, 2, 3 e 4. Os parâmetros desses modelos foram determinados através de *software* estatístico. Para escolher o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, foi avaliado o valor dos parâmetros que o *software* retorna ao ajustar modelo (se há coerência nos valores ajustados), o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o erro médio relativo (Equação 9).

$$EMR = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{i,mod} - q_{i,exp}}{q_{i,exp}} \right| \quad (9)$$

em que  $q_{i,mod}$  é o valor do parâmetro predito pelo modelo,  $q_{i,exp}$  é o valor do parâmetro determinado experimentalmente,  $n$  é número de intervalos definidos.

### 4.3.3 Estudos de equilíbrio de adsorção

O estudo de equilíbrio de adsorção foi realizado com parâmetros obtidos a partir das melhores condições experimentais proporcionadas pelo planejamento experimental durante o tempo necessário para garantir o equilíbrio de adsorção. A faixa de concentração para o estudo das isotermas foi obtida de forma empírica onde optou-se por utilizar uma faixa de concentração de 25 até 800 ppm.

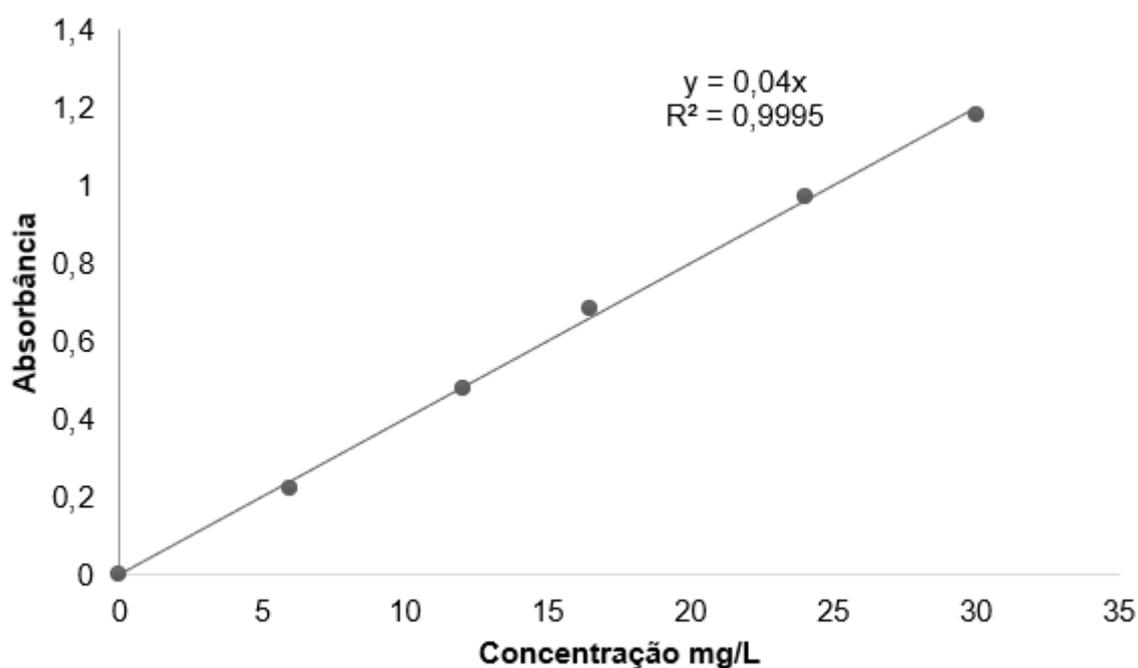
A capacidade de adsorção do adsorvente foi avaliada através dos modelos de isotermas representados pelas Equações 5 e 6. Os parâmetros desses modelos

foram determinados através de *software* estatístico. Para escolher o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foram avaliados o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o erro médio relativo (Equação 9).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através dos ensaios da curva de calibração foi possível determinar as absorbâncias das soluções em diferentes concentrações de prednisona, lidas no espectrofotômetro de UV-visível, A Figura 7 apresenta os valores médios obtidos para a curva de calibração.

Figura 7: Curva de calibração da prednisona.



Fonte: Autor, 2022.

A equação da curva de calibração a partir da regressão linear dos pontos ajustou-se de forma satisfatória devido ao alto valor de  $R^2$ , assim, pode-se afirmar que a absorbância da prednisona apresentou uma relação linear com a sua concentração. Logo, a equação obtida pode ser utilizada para determinar o valor de concentração (C), ao verificar-se a absorbância (Abs) no espectrofotômetro, para a faixa de concentração considerada.

Os resultados dos testes preliminares de potencial de uso do carvão ativado na remoção de prednisona estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados preliminares dos ensaios de adsorção.

| Experimento | $D_{ad}(\text{g.L}^{-1})$ | $C_f(\text{mg.L}^{-1})$ | $q(\text{mg.g}^{-1})$ | $R(\%)$    |
|-------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------|------------|
| 1           | 1,24±0,01                 | 40,26±0,14              | 15,92±0,02            | 32,90±0,23 |
| 2           | 2,52±0,02                 | 19,65±1,93              | 16,05±0,92            | 67,25±3,21 |

Fonte: Autor, 2021.

A partir dos resultados obtidos foi possível verificar que com o aumento da dosagem atingiu-se valores superiores de percentual de remoção, isso ocorreu devido ao aumento de sítios ativos disponíveis de carvão ativado para remoção das moléculas de prednisona na solução pela maior quantidade de adsorvente (VALÉRIO FILHO *et al.*, 2021). Foi obtido um valor ao redor de 16,05  $\text{mg.g}^{-1}$  de capacidade de adsorção do carvão ativado a partir do bagaço de oliveira com as duas dosagens de adsorvente. Assim, pode-se inferir que o carvão tendeu a ficar saturado de adsorvato no final de cada ensaio. Zanette (2018) em seu trabalho de modelagem matemática para adsorção de prednisona, conseguiu atingir uma faixa de capacidade adsortiva máxima de 12,50 a 23,76  $\text{mg.g}^{-1}$ . Com isso os resultados obtidos são interessantes, viabilizando o seguimento do trabalho sendo possível avaliar outros parâmetros do processo de adsorção, como a cinética de adsorção e as isotermas de equilíbrio.

### 5.1 Análise do efeito da dosagem do adsorvente, pH e concentração inicial de prednisona

A matriz de experimentos proposta utilizada para o planejamento experimental e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados do planejamento experimental da adsorção.

| Experimentos | pH | $D_{ad}$ (g.L <sup>-1</sup> ) | $C_i$ (mg.L <sup>-1</sup> ) | $q$ (mg. g <sup>-1</sup> ) | $R$ (%)    |
|--------------|----|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------|------------|
| 1            | 3  | 1,25                          | 10                          | 4,74 ± 0,09                | 59,00±1,08 |
| 2            | 5  | 1,25                          | 10                          | 4,56 ± 0,23                | 56,75±2,86 |
| 3            | 3  | 5                             | 10                          | 1,63 ± 0,12                | 81,50±6,07 |
| 4            | 5  | 5                             | 10                          | 1,67 ± 0,18                | 83,25±8,73 |
| 5            | 3  | 1,25                          | 60                          | 17,43 ± 0,09               | 36,25±0,18 |
| 6            | 5  | 1,25                          | 60                          | 24,86 ± 0,11               | 51,54±0,22 |
| 7            | 3  | 5                             | 60                          | 10,54 ± 0,06               | 87,96±0,46 |
| 8            | 5  | 5                             | 60                          | 10,60 ± 0,23               | 88,50±1,95 |
| 9            | 4  | 3,12                          | 35                          | 9,36 ± 0,42                | 83,57±3,78 |
| 10           | 4  | 3,12                          | 35                          | 9,31 ± 0,10                | 83,07±0,93 |
| 11           | 4  | 3,12                          | 35                          | 8,74 ± 0,09                | 78,00±0,77 |

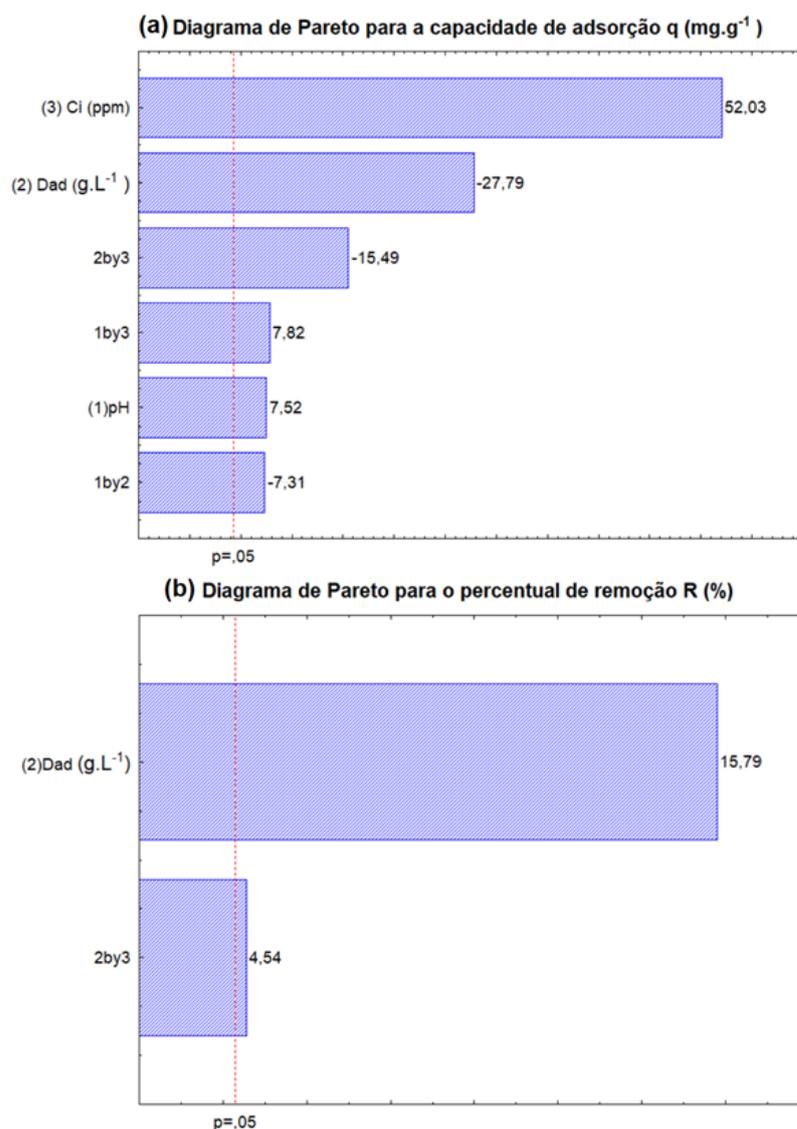
Fonte: Autor, 2022.

A partir da Tabela 4 é possível observar altos valores de  $q$  e  $R$ . O experimento 7 e 8 apresentou o maior valor de percentual de remoção 88,50% devido a maior quantidade de prednisona presente para ser removida (60 ppm) e maior dosagem de adsorvente 5 g.L<sup>-1</sup> o que implica em uma maior disponibilidade de sítios ativos para adsorver o fármaco durante o processo (VALÉRIO FILHO *et al.*, 2021). Já o ensaio 6 apresentou a maior capacidade de adsorção 24,86 mg. g<sup>-1</sup> devido à maior quantidade de prednisona presente para ser removida (60 ppm) e uma menor dosagem de adsorvente 1,25 g.L<sup>-1</sup>, dessa forma, com a menor disponibilidade de sítios ativos e a grande quantidade de soluto, o carvão tende a saturar e atingir

valores maiores de capacidade adsorviva (VALÉRIO FILHO *et al.*, 2021). Materiais adsorventes semelhantes foram utilizados para remoção de prednisona como é o caso do estudo de Zanette (2018) onde foi utilizado carvão ativado de origem vegetal a partir da casca de coco em uma solução de 8,38 ppm de prednisona, em um pH de 4,62, na dosagem de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  e obteve um percentual de remoção de 85,84 %.

A Figura 8 apresenta o Diagrama de Pareto para o efeito da dosagem de adsorvente ( $Dad$ ), concentração de inicial ( $C_i$ ), pH e o efeito desses parâmetros entre si representados pelos números 1,2 e 3 respectivamente.

Figura 8 (a): Diagrama de Pareto para a capacidade de adsorção ( $q$ ). (b): Diagrama de Pareto para o percentual de remoção ( $R$ ).



A partir dos diagramas de Pareto, é possível verificar que todas as variáveis para a resposta da capacidade de adsorção apresentaram-se significativas, (nível de significância de 5%) apresentando um efeito positivo para a concentração inicial de prednisona devido a maior quantidade de moléculas de prednisona presente no meio fluido, gerando uma maior força motriz no processo fazendo com que o carvão ativado adsorva mais moléculas de prednisona. O pH também apresentou um efeito positivo, sugerindo que a capacidade de adsorção é favorecida para pH em torno de 5. Já o a dosagem do adsorvente apresentou um efeito negativo para a capacidade de adsorção, pois quanto maior a dosagem do adsorvente maior a presença de sítios ativos resultando em uma distribuição das moléculas a serem adsorvidas, resultando em capacidades de adsorção menores. Já para o percentual de remoção foi possível observar que apenas a dosagem e a relação entre a dosagem e a concentração inicial apresentaram efeito positivo para o processo de adsorção. A dosagem do adsorvente influencia diretamente no percentual de remoção, pois haverá uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para alocar as moléculas de prednisona (VALÉRIO FILHO *et al.*, 2021).

A Tabela 5 apresenta a Análise de Variância (ANOVA) para os efeitos da dosagem do adsorvente, pH, concentração inicial de prednisona e a relação entre essas variáveis. A ANOVA estuda a variância entre as médias ou medianas de cada um desses parâmetros citados e expressa seu resultado a partir do teste de Fisher (F), onde o valor de F calculado referente à regressão e aos resíduos deve ser superior ao valor de F tabelado apresentado pela ANOVA para as respostas serem significativo.

Tabela 5: ANOVA para a análise dos efeitos dos parâmetros utilizados no planejamento experimental.

| $q$             | Soma quadrática | GL | Média quadrática | $F_{calc}$ | $F_{tab}$ | $R^2$ |
|-----------------|-----------------|----|------------------|------------|-----------|-------|
| Regressão       | 464,18          | 6  | 77,36            |            |           |       |
| Resíduos        | 7,72            | 4  | 1,93             |            |           |       |
| Falta de ajuste | 7,48            | 2  | 3,74             | 40,07      | 6,163     | 98,36 |
| Erro puro       | 0,24            | 2  | 0,1193           |            |           |       |
| Total           | 471,91          | 14 |                  |            |           |       |

| $R$             | Soma quadrática | GL | Média quadrática | $F_{calc}$ | $F_{tab}$ | $R^2$ |
|-----------------|-----------------|----|------------------|------------|-----------|-------|
| Regressão       | 2675,88         | 2  | 445,98           |            |           |       |
| Resíduos        | 457,87          | 8  | 114,47           |            |           |       |
| Falta de ajuste | 438,87          | 2  | 219,43           | 18,07      | 4,46      | 82,00 |
| Erro puro       | 19,00           | 2  | 9,502            |            |           |       |
| Total           | 3133,76         | 14 |                  |            |           |       |

Fonte: Autor, 2021.

Na descrição do processo de adsorção de prednisona com os parâmetros do planejamento experimental, a ANOVA apresentou um ajuste com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para  $q$  de 98,36% e para  $R$  de 82,00%, indicando que os modelos propostos conseguem explicar 98,36% da variabilidade dos dados experimentais da capacidade de adsorção do carvão ativado e 82,00% do percentual de remoção da prednisona em um nível de significância de 5%, indicando que o modelo testado é adequado para representar o processo de adsorção de prednisona.

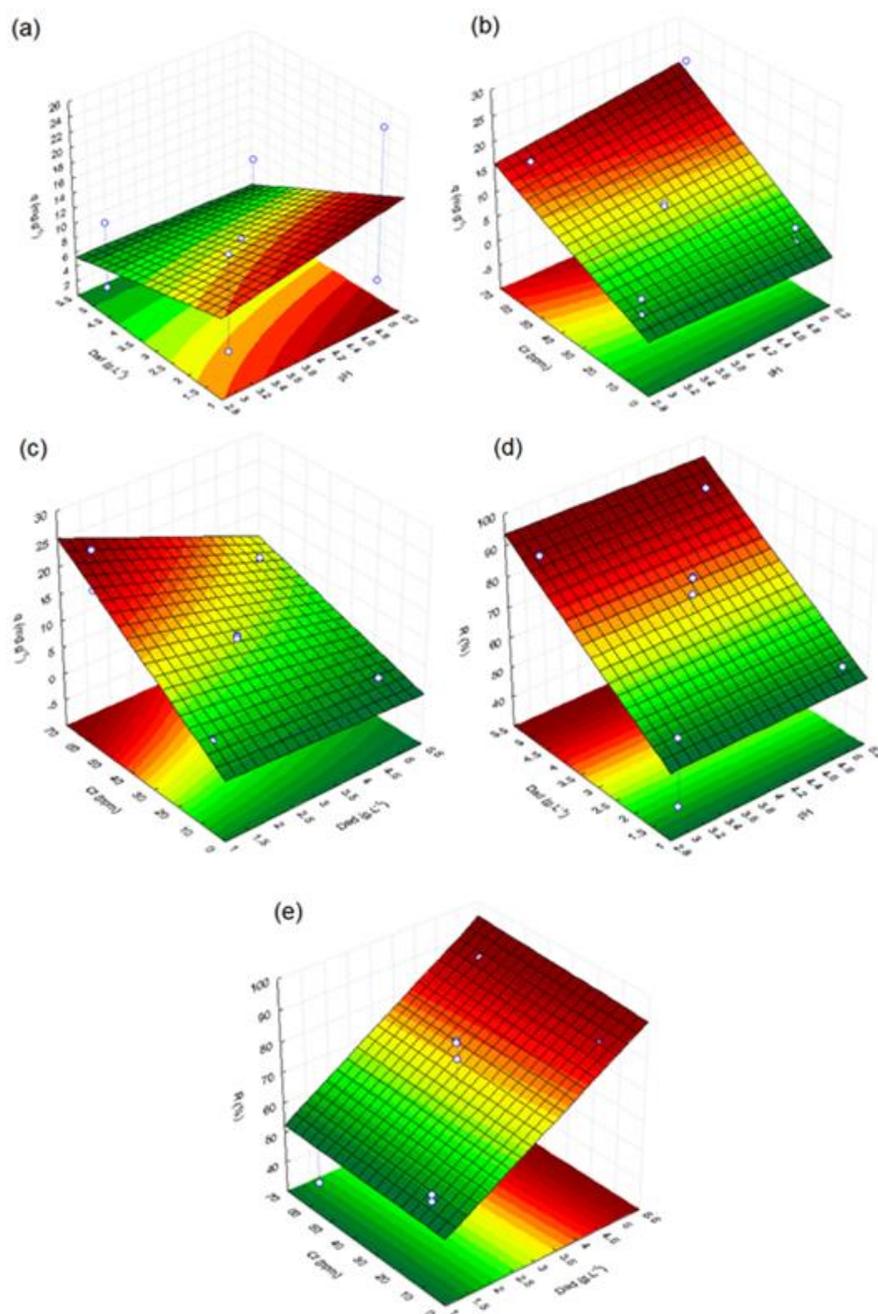
No teste de Fisher foi possível observar que todos os ajustes apresentaram o valor de  $F$  calculado superior ao valor de Fisher tabelado, indicando que o modelo tem boa correspondência com os valores experimentais com ajustes significativos. Com isso, foi possível gerar equações que resultam no percentual de remoção e capacidade adsorptiva para o processo de adsorção. A Equação 10 e Equação 11 apresentam as equações preditivas para a capacidade de adsorção e percentual de remoção, respectivamente, do processo de adsorção.

$$q = 9,40347 + 0,91898pH - 3,39430Dad + 6,35342Ci - 0,89367pH * Dad + 0,95511pH * Ci - 1,8922Dad * Ci \quad (10)$$

$$R = 71,76299 + 17,20833Dad + 4,95833Dad * Ci \quad (11)$$

A Figura 9 apresenta as superfícies de resposta obtidas nos planejamentos experimentais executados, com os valores preditos por cada um dos modelos.

Figura 9: Superfícies de resposta do planejamento experimental. (a):  $q$  em relação ao pH e  $Dad$ . (b):  $q$  em relação a  $Ci$  e pH. (c):  $q$  em relação a  $Dad$  e  $Ci$ . (d):  $R$  em relação ao pH e  $Dad$ . (e):  $R$  em relação ao  $Dad$  e  $Ci$ .



Observa-se que para o modelo ajustado a capacidade de adsorção do carvão ativado é maximizada para menores valores de dosagem. Entretanto, para o percentual de remoção acontece o contrário, ou seja, quanto maior a dosagem maior o percentual de remoção. Já o pH apresentou influência para a capacidade de adsorção e para o percentual de remoção não foi significativo. O comportamento oposto da dosagem de adsorvente na influência das respostas é explicado pela quantidade de sítios disponíveis em cada caso. Quando a dosagem é elevada, há um alto número de sítios livres disponíveis, fazendo com que o percentual de remoção seja maximizado. Quando é utilizada uma baixa dosagem de adsorvente, há uma quantidade menor de sítios não utilizados, o que resulta em uma alta capacidade de adsorção. (VALÉRIO FILHO *et al.*, 2021). A influência do pH na capacidade de adsorção pode ser explicada a partir do pH de carga zero do carvão ativado obtido a partir do bagaço de oliveira que é igual a 3,46 (RAUPP, 2021), sugerindo que a superfície do adsorvente favorece a adsorção de espécies catiônicas (sugerindo que a prednisona é catiônica) em valores maiores que o pH de carga zero. Isso sugere que devido a solução mais ácida conter mais íons  $H^+$ , há uma competição entre esses íons e as moléculas de prednisona para serem adsorvidos resultando em uma capacidade de adsorção de prednisona menor. Outro fator que pode ser levado em consideração é o fato do pH mais ácido (3) ser muito próximo ao valor de pH de carga zero (3,46), resultando em uma diferença entre as cargas da solução e do adsorvente muito baixa, diminuindo “atração” entre eles. Dessa forma, o pH 5 apresenta uma diferença entre cargas maior e uma concentração menor de íons  $H^+$  no meio fluido, assim favorecendo a capacidade de adsorção como pode ser observado na Figura 9 (a) e (b).

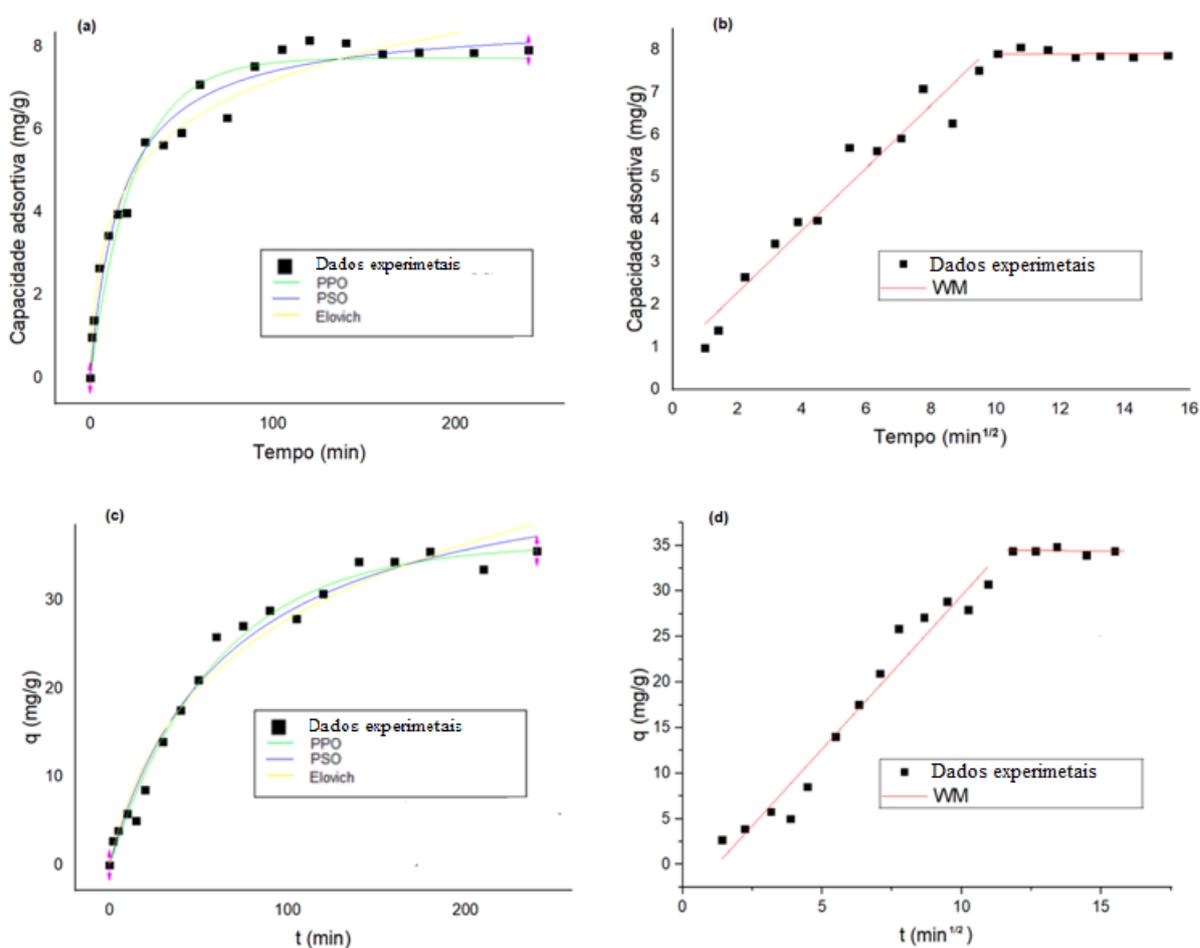
A partir desse planejamento experimental, foram determinadas as condições experimentais para os ensaios de cinética e isoterma de equilíbrio. Então, optou-se pelo estudo da cinética da adsorção nas concentrações de 60 ppm e 10 ppm. Utilizou-se a dosagem de  $1,25 \text{ g.L}^{-1}$  para a realização dos ensaios sem ajuste do pH.

## 5.2 Cinética de adsorção

As curvas de cinética para a concentração de 10 e 60 ppm são apresentadas na Figura 10 para os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda

ordem (PSO), Elovich e o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris. Os parâmetros obtidos para a concentração de 10 e 60 ppm dos modelos matemáticos são representados na Tabela 6.

Figura 10 (a): Ajuste dos modelos PPO, PSO e Elovich para 10 ppm. (b): Ajuste do modelo de Weber e Morris para 10 ppm. (c): Ajuste dos modelos PPO, PSO e Elovich para 60 ppm. (d): Ajuste do modelo de Weber e Morris para 60 ppm.



Fonte: Autor, 2022.

Tabela 6 (a): Parâmetros cinéticos para adsorção de prednisona em 10. (b): Parâmetros cinéticos para adsorção de prednisona em 60.

| <b>(a) PPO</b>              |        | <b>PSO</b>                  |        | <b>Elovich</b>                              |       | <b>Weber e Morris</b>                              |        |
|-----------------------------|--------|-----------------------------|--------|---|-------|--|--------|
| $q_1$ (mg.g <sup>-1</sup> ) | 7,725  | $q_2$ (mg.g <sup>-1</sup> ) | 8,671  | $a$ (mg.g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | 1,269 | $k_{di}$ (g.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> ) | 0,7366 |
| $K_1$ (L.mg <sup>-1</sup> ) | 0,04   | $K_2$ (L.mg <sup>-1</sup> ) | 0,007  | $b$ (g.mg <sup>-1</sup> )                   | 0,605 | $C$ (mg.g <sup>-1</sup> )                          | 0,806  |
| R <sup>2</sup> (%)          | 95,26  | R <sup>2</sup> (%)          | 97,30  | R <sup>2</sup> (%)                          | 97,30 | R <sup>2</sup> (%)                                 | 94,57  |
| ERM (%)                     | 13,94  | ERM (%)                     | 10,08  | ERM (%)                                     | 5,98  | ERM (%)  | 12,51  |
| <b>(b) PPO</b>              |        | <b>PSO</b>                  |        | <b>Elovich</b>                              |       | <b>Weber e Morris</b>                              |        |
| $q_1$ (mg.g <sup>-1</sup> ) | 36,236 | $q_2$ (mg.g <sup>-1</sup> ) | 47,378 | $a$ (mg.g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | 0,913 | $k_{di}$ (g.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> ) | 3,336  |
| $K_1$ (L.mg <sup>-1</sup> ) | 0,1684 | $K_2$ (L.mg <sup>-1</sup> ) | 0,0003 | $b$ (g.mg <sup>-1</sup> )                   | 0,073 | $C$ (mg.g <sup>-1</sup> )                          | 4,177  |
| R <sup>2</sup> (%)          | 98,73  | R <sup>2</sup> (%)          | 98,09  | R <sup>2</sup> (%)                          | 96,96 | R <sup>2</sup> (%)                                 | 95,53  |
| ERM (%)                     | 11,25  | ERM (%)                     | 10,08  | ERM (%)                                     | 13,87 | ERM (%)  | 17,72  |

Fonte: Autor, 2022.

De acordo com a Figura 10, pode ser observado que as maiores taxas de adsorção são obtidas no começo do experimento devido a maior disponibilidade de sítios ativos do carvão ativado. Dessa forma, conforme o tempo de contato aumenta, a taxa de adsorção tende a diminuir até o carvão saturar. Esse comportamento sugere que a primeira etapa é rápida e predominada pela difusão na superfície do adsorvente e a segunda etapa ocorre de forma mais lenta, sugerindo que a difusão ocorre dentro do poro, caracterizada por uma adsorção lenta. Os dados experimentais mostram que o sistema atingiu o equilíbrio, saturando o carvão ativado, nos tempos 105 e 120 min para 10 e 60 ppm, respectivamente. Essa diferença de tempo em cada cinética acontece devido a presença de mais moléculas de prednisona disponíveis no meio fluido aumentando a força motriz do processo e consequentemente elevando a taxa de adsorção do fármaco, entretanto existe um limite com que o carvão consegue adsorver a prednisona por unidade de tempo, não conseguindo superar a maior concentração da prednisona, assim levando mais tempo para realizar o processo de adsorção.

De acordo com a Tabela 6 (a), o coeficiente de correlação R<sup>2</sup> e o erro relativo médio EMR obtidos do ajuste dos modelos cinéticos, que melhor descreveu a adsorção da prednisona a partir do carvão ativado do bagaço de oliveira em 10 ppm

foi o Elovich, seguido de PSO e PPO. O modelo de Elovich apresentou um  $R^2$  de 97,30 e um EMR de 5,98. Também foi obtido o um valor de  $1,269 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$  para a taxa inicial de adsorção e  $0,605 \text{ (g.mg}^{-1})$  para a constante de adsorção. Esse modelo sugere que a velocidade de remoção o adsorvato tende a diminuir com o passar do tempo, devido aos poros do adsorvente estarem sendo cobertos com o adsorvato (WU *et al.*, 2009).

Analisando o comportamento global dos modelos, o modelo PSO teve um ajuste semelhante ao Elovich, apresentando um baixo desvio e uma distribuição satisfatória. Então pode ser assumido que a equação não linear PSO é confiável para fazer a relação entre as condições estudadas e as variáveis consideradas na remoção de prednisona, apresentando um  $R^2$  de 97,30 e um EMR de 10,08. Ao contrário do modelo PPO que é aplicado somente em determinado período da adsorção, o modelo PSO prevê o comportamento sobre todo o estudo da adsorção (Ho; MCKAY, 1998; LAGERGREN, 1898).

O modelo de Weber e Morris foi utilizado para estimar a difusão na cinética de adsorção. A literatura reporta que geralmente quando a linha reta do ajuste passa pela origem, a difusão intrapartícula é o único limitador da taxa de adsorção do processo. Por outro lado, se a linha reta do ajuste não passa pela origem pode se considerar que o processo é controlado por outros mecanismos, como difusão externa ou difusão no filme líquido (MCCABE *et al.*, 1993; WEBER; MORRIS, 1963).

A Figura 10 (b) e (d) mostram uma multi-linearidade, onde pode ser observado duas etapas no processo de adsorção. O ajuste dos dados experimentais não passou pela origem em nenhum dos casos, sugerindo que o processo é controlado pela difusão externa e intrapartícula na primeira etapa. A segunda etapa corresponde ao estágio final de equilíbrio, onde o carvão está saturado e há variação mínima na sua capacidade de adsorção. O modelo, em 10 ppm, resultou em  $0,806 \text{ mg.g}^{-1}$  para C, que representa a espessura da camada limite, e  $0,7366 \text{ g.mg}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$  para  $K_{di}$  que é a constante de difusão interna. Já o modelo em 60 ppm resultou em  $4,177 \text{ mg.g}^{-1}$  para C e  $3,336 \text{ g.mg}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$  para  $K_{di}$ .

Na cinética de 60 ppm o modelo de PPO teve o melhor ajuste, apresentando um baixo desvio e uma distribuição satisfatória. Então pode ser assumido que a equação do PPO é confiável para fazer a relação entre as condições estudadas e as variáveis consideradas na remoção de prednisona, apresentando um  $R^2$  de 98,73 e

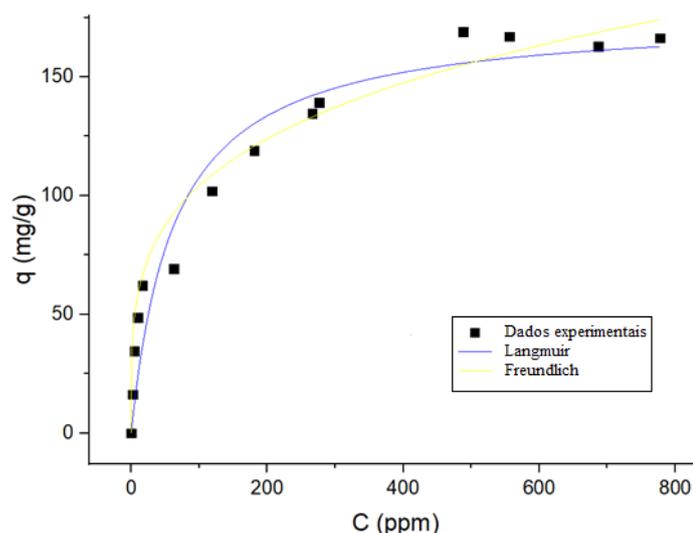
um EMR de 11,25. No modelo a PPO taxa de adsorção do adsorvato é diretamente proporcional ao gradiente de concentração ao longo do tempo, sendo assim, o modelo se ajusta aos primeiros momentos do processo de adsorção onde a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente é baixa, havendo uma quantidade elevada de sítios ativos disponíveis no interior da partícula, logo a adsorção ocorre de forma mais rápida no início do processo (LAGERGREN, 1898).

A literatura reporta estudos cinéticos usando carvão de origem vegetal para a remoção de prednisona, como o Zanette (2018) que obteve uma capacidade de adsorção de  $9,79 \text{ mg.g}^{-1}$ , utilizando um carvão ativado produzido a partir da casca de coco em seu estudo cinético na concentração de 10 ppm, levando 4 h para saturar. A literatura sobre a adsorção desse fármaco é escassa, entretanto fármacos semelhantes a prednisona, como a prednisolona, foram adsorvidos no estudo de Hayoun (2022) em um efluente simulado contendo prednisolona á 15 ppm utilizando um *hydrochar* de origem vegetal, obtendo uma capacidade de adsorção de  $0.549 \text{ mg.g}^{-1}$  durante 90 min de contato. Isso demonstra como o carvão obtido a partir do bagaço de oliveira foi eficiente na adsorção da prednisona ( $8,671 \text{ mg.g}^{-1}$ ), levando apenas 105 min para adsorver o fármaco nessa faixa de concentração.

### 5.3 Equilíbrio de adsorção

Os dados experimentais calculados que dizem respeito a adsorção de prednisona no carvão ativado a partir do bagaço de oliveira são apresentados na Figura 11. As isotermas de equilíbrio de Langmuir e Freundlich foram ajustadas nos dados experimentais. Os parâmetros das isotermas foram estimados usando o método de regressão não linear, obtidos no ajuste dos dados experimentais nos modelos matemáticos e são apresentados na Tabela 7.

Figura 11: Isotermas de equilíbrio para adsorção de prednisona.



Fonte: Autor, 2022.

Tabela 7: Parâmetros das isotermas de equilíbrio para adsorção de prednisona.

|                             | Langmuir |  | Freundlich |
|-----------------------------|----------|--|------------|
| $q_{máx}(\text{mg.g}^{-1})$ | 176,060  | $K_F(\text{mg.g}^{-1})(\text{mg.L}^{-1})^{-1/n_F}$ | 32,90      |
| $KL(\text{L.mg}^{-1})$      | 0,0157   | $n_F(\text{L.mg}^{-1})$                            | 3,990      |
| $R^2$ (%)                   | 93,96    | $R^2$ (%)  | 91,55      |
| ERM (%)                     | 20,58    | ERM (%)  | 20,95      |

Fonte: Autor, 2022.

As isotermas de adsorção para a prednisona para o carvão ativado demonstrados na Figura 14 mostram um comportamento de isoterma favorável, ou seja, a massa de prednisona retida por unidade de massa do carvão ativado é alta, para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (Bohn *et al.*, 1979). Os dados de equilíbrio para o processo de adsorção é melhor descrito pelo modelo de Langmuir por possuir um maior  $R^2$  (95,96 %) e um menor ERM (20,58%) como indicado na Tabela 7. O modelo de Langmuir (1918) considera que existe um número fixo de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente, os quais são homogêneos e energeticamente iguais. O valor de capacidade adsortiva máxima ( $q_{máx}$ ) predita pelo modelo foi de 176,060  $\text{mg.g}^{-1}$  e o valor da constante de Langmuir foi de 0,0157  $\text{L.mg}^{-1}$ . O valor de capacidade adsortiva apresenta-se coerente com o dado experimental obtido de 166,711  $\text{mg.g}^{-1}$  demonstrando que o modelo é confiável

para fazer a relação entre as condições estudadas e as variáveis consideradas na remoção de prednisona. O valor de capacidade adsortiva obtido experimental foi maior que os valores reportados pela literatura utilizando carvão ativado de origem vegetal para remoção de prednisona, como no estudo de Zanette (2018) que obteve um valor de capacidade adsortiva máxima de  $18,04 \text{ mg.g}^{-1}$ , sugerindo que o carvão obtido a partir do bagaço de oliveira possui maior facilidade para adsorver as moléculas de prednisona. A literatura sobre a adsorção desse fármaco é escassa, entretanto fármacos semelhantes à prednisona, como a prednisolona, foram adsorvidos no estudo de Hayoun (2022) em um efluente simulado com 120 ppm utilizando um *hydrochar* de origem vegetal, obtendo uma capacidade máxima de adsorção de  $16.608 \text{ mg.g}^{-1}$ , enfatizando ainda mais a eficiência do carvão nesse estudo.

Os parâmetros de adsorção obtidos com ajustes de modelos aos dados experimentais obtidos em laboratório são muito importantes tanto para um conhecimento maior do processo estudado quanto para a utilização destes parâmetros na elaboração de projetos do processo de adsorção de prednisona.

## 6 CONCLUSÃO

Os ensaios preliminares e o planejamento experimental permitiram determinar a concentração inicial da solução de prednisona e a dosagem de adsorvente para a continuidade dos ensaios em batelada. Além disso, a baixa influência do pH na adsorção e as características físico-químicas da prednisona permitiram que a solução fosse usada sem correção de pH, sendo esse em torno de 5. A melhor dosagem de adsorvente em ambos os casos foi de  $1,25 \text{ g.L}^{-1}$  e pH natural em torno de 5. As melhores condições experimentais obtidas a partir do planejamento foram a concentração inicial de prednisona de 60 ppm, mesmo assim optou-se por realizar ensaios de cinética na faixa de 10 ppm também, a fim de verificar seus comportamentos em um tempo de interação de 4 h.

As cinéticas de adsorção em batelada da prednisona apresentaram tempos de equilíbrio de 105 min e 120 min para as concentrações de 10 e 60 ppm, respectivamente. Também se obteve capacidades de adsorção experimentalmente de  $7,9227 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $34,3671 \text{ mg.g}^{-1}$  para 10 e 60 ppm, respectivamente. Os modelos que representaram melhor o processo de adsorção da prednisona em carvão ativado a partir do bagaço de oliveira foram Elovich e Pseudo-primeira ordem para 10 e 60 ppm respectivamente, com altos coeficientes de determinação (97,3 e 98,73 %) e baixos erros relativos (5,98 e 11,25 %).

A isoterma de adsorção de prednisona do carvão ativado a partir do bagaço de oliveira em batelada apresentou uma capacidade de adsorção de  $166,71 \text{ mg.g}^{-1}$ . O modelo que melhor representou o processo de adsorção foi o de Langmuir, com coeficiente de determinação de 93,96 % e capacidade de adsorção máxima de  $176,060 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Com isso, foi possível verificar a remoção do fármaco prednisona por adsorção usando um material adsorvente produzido a partir do bagaço de oliveira, que se demonstrou eficaz e viável para realização do processo, sendo possível dar seguimento para trabalhos futuros.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Ensaio de adsorção em leito fixo de carvão ativado a partir do bagaço de oliveira para remoção de prednisona em efluente simulado ou hospitalar.
- Estudos de dessorção e regeneração do carvão ativado. Determinação de tempo de dessorção.

## REFERÊNCIAS

AGUIAR, J. C. R. O. F.; OLIVEIRA, L. B. C. O.; NATHALLY, A.; LIMA, A. M. N. O.; NERYS, L. L. A.; RIBEIRO, A. S.; ZAIDAN, L. E. M. C.; MARQUES, O. M.; LIMA, V. F.; SILVA, G. A. S.; FILHO, I. J. C.; MACIEL, S. H. O. Planejamento fatorial para o estudo da remoção de antibióticos, amoxicilina e cefalexina, usando bagaço de feijão verde como adsorvente natural. In: CONGRESSO NACIONAL DE BIÓLOGOS, 8., 2018, João Pessoa. **Anais** [...] João Pessoa: Rebibio, 2018. p. 264-271. Disponível em: <http://congresso.rebibio.net/congrebio2018/anais2018.html>. Acesso em: 06 ago. 2021.

AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 21, n. 1, p. 285-294, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00212-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00212-4). Acesso em: 04 jul. 2021.

AMÉRICO, J. H. P.; ISIQUE, W. D.; MINILLO, A.; CARVALHO, S. L.; TORRES, N. H. Fármacos em uma estação de tratamento de esgoto na região Centro-oeste do Brasil e os riscos aos recursos hídricos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 17, n. 3, p. 61-67, jul./set. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21168/rbrh.v17n3.p61-67>. Acesso em: 17 jul. 2021.

ANVISA, **Bula Profissional da Saúde – Prednisona**, 2017. Disponível em: [http://www.anvisa.gov.br/datavisa/fila\\_bula/frmVisualizarBula.asp?pNuTransacao=5726912015&pldAnexo=2710389](http://www.anvisa.gov.br/datavisa/fila_bula/frmVisualizarBula.asp?pNuTransacao=5726912015&pldAnexo=2710389). Acesso em: 20 jul. 2021.

ANUMOL, T., MEREL, S., CLARKE, B., SNYDER, S. Ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for rapid analysis of trace organic contaminants in water. **Chemistry Central Journal**, v. 7, p. 1–14, 2013. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1186/1752-153X-7-104>. Acesso em: 10 set. 2021.

AVILA, L. B.; FONTES, M. R. V.; ZAVAREZE, E. R.; MORAES, C. C.; MORAIS, M. M.; ROSA, G. S. **Recovery of Bioactive Compounds from Jaboticaba Peels and Application into Zein Ultrafine Fibers Produced by Electrospinning.** *Polymers*, v. 12, p. 2916, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/12/2916>. Acesso em: 20 set. 2021

BILLA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/CL8FpLGxfhZqM66TMgPp9Xw/?lang=pt>. Acesso em: 15 jul. 2021

BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil chemistry New York: John Wiley**, 1979. 329p.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, . Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of American Chemical Society*, v. 60, n. 1, p. 309-319, 1938. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>. Acesso em: 17 jul. 2021.

CHANG, H., HU, J., SHAO, B. Occurrence of natural and synthetic glucocorticoids in sewage treatment plants and receiving river waters. *Environmental Science & Technology*, v. 41, p. 3462-3468, 2007. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17547164/>. Acesso em: 15 ago. 2021

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

CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos.** São Paulo: Blucher, 2012.

CREUSOT, N., AÏT-AÏSSA, S., TAPIE, N., PARDON, P., BRION, F., SANCHEZ, W., THYBAUD, E., PORCHER, J.M., BUDZINSKI, H. Identification of synthetic steroids in river water downstream from pharmaceutical manufacture discharges based on a bioanalytical approach and passive sampling. *Environmental Science & Technology*, v. 48, p. 3649–3657, 2014. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es405313r>. Acesso em: 15 jul. 2021.

DAUGHTON, C. G., TERNES, T.A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? **Environmental Health Perspectives**, v. 107, p. 907-938, 1999. Disponível em: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/abs/10.1289/ehp.99107s6907>. Acesso em: 14 jun. 2021

DUARTE, J. C. **O Roteiro dos Olivais no Rio Grande do Sul**. Disponível em: <http://www.universodoazeitepremium.com/roteiro-brasil>. Acesso em 24 ago. 2021.

DUTTA, B. K. **Principles of Mass Transfer and Separation Processes**. Nova Delhi: PHI Learning, 2009. Disponível em: [https://content.kopykitab.com/ebooks/2016/06/7406/sample/sample\\_7406.pdf](https://content.kopykitab.com/ebooks/2016/06/7406/sample/sample_7406.pdf). Acesso em: 27 ago. 2021

EMBRAPA CLIMA TEMPERADO, ISSN 1806-9207, **Cultivo de Oliveira (Olea europea L.)**. Sistemas de produção, Pelotas, RS, 16, dezembro de 2009. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/783494/1/sistema16.pdf>. Acesso em 05 ago. 2021.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>. Acesso em: 26 ago. 2021.

FERRARI, B., PAXÉUS, N., LO GIUDICE, R., POLLIO, A., GARRIC, J. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated waste waters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. V. 55, p. 359-370, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651302000829>. Acesso em: 16 ago. 2021.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

FRANCO, M. B. *et al.* Exposure to dilute concentrations of bupropion affects zebrafish early life stages. **Chemosphere**, v. 222, p. 175-183, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653519301523>. Acesso em: 02 jul. 2021.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die Adsorption in Lösungen. **Journal Physical Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 385-470, 1907. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zpch-1907-5723/html>. Acesso em: 05 ago. 2021.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3 ed. Englewood Cliffs: P T E Prentice-Hall, 1993.

GHELFI, A. **Efeitos toxicológicos do diclofenaco em peixes Rhamdia quelen**. 72f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Conservação) – Faculdade de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014. Disponível em: [https://www.lareferencia.info/vufind/Record/BR\\_75e4b8e42fcfacadf2b885a489f392e4](https://www.lareferencia.info/vufind/Record/BR_75e4b8e42fcfacadf2b885a489f392e4). Acesso em: 20 jul. 2018.

GÓMEZ-CANELA, C., CORTÉS-FRANCISCO, N., VENTURA, F., CAIXACH, J., LACORTE, S. Liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry and high resolution mass spectrometry as analytical tools to characterize multi-class cytostatic compounds. **Journal of Chromatography A**, v. 1276, p. 78-94, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967312018894>. Acesso em: 17 jul. 2021.

GUILOSKI, I. C.; RIBAS, J. L. C.; PIANCINI, L. D. S.; DAGOSTIM, A. C.; CIRIO, S. M.; FÁVARO, L.F.; BOSCHEN, S. L.; CESTARI, M. M.; DA CUNHA, C.; SILVA DE ASSIS, H. C. Paracetamol causes endocrine disruption and hepatotoxicity in male fish *Rhamdia quelen* after subchronic exposure. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 53, p. 111-120, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.05.005>. Acesso em: 08 ago. 2021.

HAYOUN, Bahdja et al. Preparation and characterization of high performance hydrochar for efficient adsorption of drugs mixture. **Journal of Molecular Liquids**, p. 118797, 2022. Disponível em: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732222003348?casa\\_token=JCrkSFTCL00AAAAA:qIODOKoebEj\\_1JtvSKXbRNxpT1frLwU\\_Mlj-czbpTImP1JsT4-2DTONIABm-jWKUv8wjYBhYcNjD](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732222003348?casa_token=JCrkSFTCL00AAAAA:qIODOKoebEj_1JtvSKXbRNxpT1frLwU_Mlj-czbpTImP1JsT4-2DTONIABm-jWKUv8wjYBhYcNjD). Acesso em: 02 mar. 2022.

HAMSCHER, G., SCZESNY, G., ABU-QARE, S., HÖPFER, A., NAU, H. Stoffe mit pharmakologischer Wirkung einschließlich hormonell aktiver Substanzen in der Umwelt: Nachweis von Tetracyclinen in güllege düngten Böden. **Deutsche Tierärztl.** 2000. Disponível em: [https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac015588m?casa\\_token=0phSi1T744IAAAAA:\\_4cfFkwQ2dnlnRPNr2zY9VaZvj3QvcBpsk4P2-aM1\\_TArDiU5sDK27M2UtU-Kc4CAfArOZKzvmzZlGvTmw](https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac015588m?casa_token=0phSi1T744IAAAAA:_4cfFkwQ2dnlnRPNr2zY9VaZvj3QvcBpsk4P2-aM1_TArDiU5sDK27M2UtU-Kc4CAfArOZKzvmzZlGvTmw). Acesso em: 07 ago. 2021.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety Environmental Protection**, v. 76, n. 1, p. 183-191, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1205/095758298529326>. Acesso em: 25 jul. 2021.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>. Acesso em: 25 jul. 2021.

IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Unit Operations in Food Engineering**. Boca Raton: CRC Press, 2003.

JANNER, N. **REMOÇÃO DE CONTAMINANTES UTILIZANDO MATERIAL BIOADSORVENTE PRODUZIDO A PARTIR DA CASCA DA JABUTICABA (Plinia cauliflora)**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, [S. l.], 2020.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, [S. l.], v. 24, n. 1, p. 1-39, jan. 1898. Disponível em: <https://ci.nii.ac.jp/naid/10016440244/>. Acesso em: 19 ago. 2021.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja02242a004>. Acesso em: 16 set. 2021.

LEE, C. K.; LOW, K. S.; CHEW, S. L. Removal of Anionic Dyes by Water Hyacinth Roots. **Advances in Environmental Research**, v. 3, n. 1, p. 343-351, 1999.

LIMA, Luís Spencer. Lei de Lambert–Beer. **Revista de Ciência Elementar**, v. 1, n. 1, 2013. Disponível em: <https://rce.casadasciencias.org/rceapp/art/2013/047/>. Acesso em: 26 ago. 2021.

MACHRY, K. **Secagem da casca de jabuticaba (Plinia cauliflora) e quantificação de compostos bioativos**. 2018. 91 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2018.

MAMANI, Roxana Flores; SANTANA, Esmailyn Castillo; BRANAGAN, Claudio Esteban Bautista. TUBERCULOSE PULMONAR E COVID-19. **The Brazilian Journal of Infectious Diseases**, v. 25, p. 101159, 2021. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7936815/>. Acesso em: 14 jul. 2021.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. New York: McGraw Hill, 1993. Disponível em: [https://www.academia.edu/download/56325369/Scilab\\_Code\\_for\\_Unit\\_Operations\\_of\\_Chemical\\_Engineering-McGraw-Hill\\_2010.pdf](https://www.academia.edu/download/56325369/Scilab_Code_for_Unit_Operations_of_Chemical_Engineering-McGraw-Hill_2010.pdf). Acesso em: 26 jul. 2021.

MELO, J. R. R. *et al.* Automedicação e uso indiscriminado de medicamentos durante a pandemia da COVID-19. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 37, p. e00053221, 2021. Disponível em: <https://www.scielosp.org/article/csp/2021.v37n4/e00053221/pt/>. Acesso em: 18 ago. 2021.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 151 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/17229>. Acesso em: 18 jul. 2021.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, Giselle S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: UFC, 2014. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 14 set. 2021

NUNES, B. Fármacos no ambiente: implicações ecotoxicológicas. **Revista Captar: Ciência e Ambiente para todos**, v.2, p. 9-20, 2010. Disponível em: <https://proa.ua.pt/index.php/captar/article/view/14590>. Acesso em: 28 ago. 2021.

PIN, C. F.; PRESTES, E. B. C.; MESQUITA, V. R.; LIMA, D. R.; MORAIS, M. M.; ALMEIDA, ANDRÉ R. F.; ROSSETO, V.; RODRIGUES, L. M. Uso do Bagaço de Butiá no Tratamento de Efluentes para a Remoção de Corante / Use of Butiá Bagasse in the Treatment of Effluents for the Removal of Dye. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 4, p. 798-812, 2021. Disponível em: <https://www.brazilianjournals.com/index.php/BJAER/article/view/24747>. Acesso em: 18 set. 2021

QIU, H.; LV, L.; PAN, B. C.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W. M.; ZHANG, Q. X. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University: Science A**, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>. Acesso em: 15 ago. 2021.

RAMOS, P. H. *et al.* Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química nova**, v. 32, p. 1139-1143, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/w6BHgqfdpdZqMGr7HwmJ4wf/?lang=pt>. Acesso em: 29 ago. 2021.

RAUPP, Íris *et al.* BIOCHAR PROVENIENTE DO RESÍDUO DA OLIVICULTURA: POTENCIAL DE USO NA ADSORÇÃO DE NIMESULIDA. **CONVIBRA**, [S. l.], p. 1-10, 31 maio 2021. Disponível em: [https://convibra.org/publicacao/get/artigo\\_pdfXbVddQ16.04.2021\\_22.16.25.pdf](https://convibra.org/publicacao/get/artigo_pdfXbVddQ16.04.2021_22.16.25.pdf). Acesso em: 20 et. 2021.

REDLICH, O; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024-1026, 1959. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j150576a611>. Acesso em: 11 jul. 2021.

ROSA, G. S.; MARTINY, T.; DOTTO, G.; VANGA, S.; PARRINE, D.; GARIEPY, Y.; LEFSRUD, M.; RAGHAVAN, V. Eco-friendly extraction for the recovery of bioactive compounds from Brazilian olive leaves. **SUSTAINABLE MATERIALS AND TECHNOLOGIES**, v. 28, p. e00276, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214993721000312>. Acesso em: 17 set. 2021.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984. Disponível em: <https://books.google.com/books?hl=pt-BR&lr=&id=u7wq21njR3UC&oi=fnd&pg=PR17&dq=RUTHVEN,+D.+M.+Principles+of+Adsorption+and+Adsorption+Processes.+New+York:+John+Wiley+%26+Sons,+Inc.,+1984.&ots=wcVpSrAftT&sig=YPd6c85xameVur5XkFC428OPzrc>. Acesso em: 15 jun. 2021.

SANTOS, Elba Gomes dos; ALSINA, Odelsia Leonor Sanchez de; SILVA, Flávio Luiz Honorato da. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova**, v. 30, p. 327-331, 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/9P9kdVhxBWz6jXYMhNdZngx/?lang=pt>. Acesso em: 19 ago. 2021.

Secretaria da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento Rural. **Instituições se alinham para potencializar pesquisas em olivicultura**. Disponível Em: <<https://www.agricultura.rs.gov.br/instituicoes-se-alinham-para-potencializara-pesquisas-em-olivicultura>> Acesso Em: 24 de agosto, 2021.

Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas, R. S. SEBRAE-RS. **Porto Alegre**, 2017. Disponível em: <https://agenciasebrae.com.br/Sebrae/Portal%20Sebrae/Anexos/RS.pdf>. Acesso em: 26 jul. 2021.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1746922>. Acesso em: 12 jun. 2021.

SOUZA, J. R. **Dessulfurização de gás natural usando peneiras moleculares**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN. 2002. Disponível em: [http://www.nupeg.ufrn.br/documentos\\_finais/dissertacoes\\_de\\_mestrado/dissertacoes/joseroberto](http://www.nupeg.ufrn.br/documentos_finais/dissertacoes_de_mestrado/dissertacoes/joseroberto). Acesso em: 16 jun. 2021

STELATO, E. S.; OLIVEIRA, T. G.; STUNGES, G. M.; SILVA, E. C. P.; CUBA, R. M. F.; MINILLO, A.; ISIQUE, W. D. Avaliação da presença de resíduos de anti-inflamatórios não esteroides nos córregos veado e cedro do município de Presidente Prudente (SP), Brasil. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 39, p. 97-113, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820160050>. Acesso em: 18 ago. 2021

STUMPF, M., TERNES, T. A., WILKEN, R., RODRIGUES, S. V., BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Science Total Environmental** v. 225(1-2), p.135-41, 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969798003398>. Acesso em: 06 set. 2021.

TADINI, C. C.; TELIS, V. R. N.; MEIRELLES, A. J. A.; FILHO, P. A. P. **Operações Unitárias na Indústria de Alimentos**. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

TOTH, J. State equations of the solid-gas interface layers. **Acta Chimica Hungaricae**, v. 69, n. 1, p. 311-328, 1971. Disponível em: <https://ci.nii.ac.jp/naid/10017154947/>. Acesso em: 19 jul. 2021.

VALERIO FILHO, A. ; THOLOZAN, L. ; JANNER, N. ; XAVARE, R. ; ALMEIDA, A. R. F. ; ROSA, G. S. . Optimization of cationic dye removal using a high surface area-activated carbon from water treatment sludge. **BULLETIN OF MATERIALS SCIENCE**, v. 44, p. 41, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12034-020-02333-x>. Acesso em: 17 set. 2021.

WERLANG, Eliana Betina *et al.* Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 3, n. 1, 2013. Disponível em: <https://online.unisc.br/seer/index.php/jovenspesquisadores/article/view/3600%3B>. Acesso em: 09 set. 2021.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963. Disponível em: <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>. Acesso em: 28 jun. 2021.

WJIHI, Sarra et al. Physicochemical assessment of prednisone adsorption on two molecular composites using statistical physics formalism in cosmetics. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 6876-6886, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187853522030246X>. Acesso em: 10 fev. 2022.

Wu, F.C.; Tseng, R.L.; Juang, R.S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chem. Eng. J.** 2009, 150, 366–373. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894709000163?via%3Dihub>. Acesso em: 10 fev. 2022.

ZANETTE, Jessica Caroline et al. **Adsorção de Prednisona em carvões ativados—modelagem matemática.** 2018. Disponível em: <http://tede.unioeste.br/handle/tede/4868>. Acesso em: 20 jul. 2021.

ZHAI, J.L., GE, N., ZHEN, Y., ZHAO, Q., LIU. C. Corticosteroids Significantly Increase Serum Cystatin C Concentration Without Affecting Renal Function in Symptomatic Heart. **Clinical Laboratory**, v.62, p. 203-207, 2016. Disponível em: <https://europepmc.org/article/med/27012051>. Acesso em: 05 set. 2021.