



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAISSA AGUIAR DE FREITAS

**ADSORÇÃO DOS FÁRMACOS ATENOLOL E CLORIDRATO DE METFORMINA
UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PREPARADO A PARTIR DE RESÍDUO
AGROINDUSTRIAL: SISTEMAS MONO E BICOMPONENTE**

RECIFE

2025

RAISSA AGUIAR DE FREITAS

**ADSORÇÃO DOS FÁRMACOS ATENOLOL E CLORIDRATO DE METFORMINA
UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PREPARADO A PARTIR DE RESÍDUO
AGROINDUSTRIAL: SISTEMAS MONO E BICOMPONENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

RECIFE

2025

Catálogo de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Freitas, Raissa Aguiar de.

Adsorção dos fármacos atenolol e cloridrato de metformina utilizando carvão ativado preparado a partir de resíduo agroindustrial: sistemas mono e bicomponente / Raissa Aguiar de Freitas. - Recife, 2025.

92f.: il.

Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2025.

Orientação: Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.

1. Adsorção; 2. Eucalipto; 3. Madeira de poda; 4. Reúso; 5. Toxicidade. I. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra. II. Título.

UFPE-Biblioteca Central

RAISSA AGUIAR DE FREITAS

**ADSORÇÃO DOS FÁRMACOS ATENOLOL E CLORIDRATO DE METFORMINA
UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PREPARADO A PARTIR DE RESÍDUO
AGROINDUSTRIAL: SISTEMAS MONO E BICOMPONENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 28 / 07 / 2025.

BANCA EXAMINADORA

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales (Examinador Interno)
Universidade de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Joan Manuel Rodríguez Díaz (Examinador Externo)
Universidad Técnica de Manabí

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Ao Altíssimo pela vida, amor e proteção em todas às horas.

Ao Senhor Jesus meu refúgio, toda honra, toda a glória e todo louvor.

A minha mãe Maria José Aguiar por todo amor e cuidado, ao meu pai Valmir Freitas por todo amor e ensinamentos, aos meus irmãos Nayara Aguiar e Emerson Aguiar por todo companheirismo e irmandade.

A minha orientadora Prof.^a Dr.^a Marta Duarte pela oportunidade, ensinamentos, orientação e amizade ao longo da minha jornada acadêmica.

Aos queridos Giovanna Amaral, Marina Nunes, Matheus Leonardo e Emanuele Guerra pela amizade, companheirismo, orientações e por todos os momentos divertidos e caóticos vividos no dia a dia no laboratório.

A todos que fazem parte do LEAQ, em especial a Ingrid Larissa pelo apoio e a Prof.^a Dr.^a Daniella Napoleão pelo auxílio.

A Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), e ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) pela formação acadêmica.

Ao Laboratório de Combustíveis da UFPE (LAC/UFPE) pela análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e ao Laboratório de Micro Reatores Aplicados a Indústria Química (MRAI) da UFPE pela realização da técnica adsorção/dessorção de nitrogênio através do método de BET e método BJH.

Ao Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LabRefino/Lateclim) pela análise termogravimétrica e ao Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais da UFRPE pelas análises de microscopia eletrônica.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo apoio financeiro.

*“Uns confiam em carros e outros em cavalos, mas
nós confiamos no nome do Senhor, nosso Deus”
(Salmos 20:7)*

RESUMO

A presença de medicamentos como atenolol (ATE) e cloridrato de metformina (CMF) em águas superficiais ou potável tem se tornado uma preocupação mundial. O acúmulo dessas substâncias no ambiente pode causar efeitos tóxicos em organismos aquáticos e afetar a qualidade da água, comprometendo a saúde humana. Diante disso, este estudo avaliou o uso das biomassas residuais (madeira de poda de eucalipto e de umbaúba, e casca de amendoim) como material precursor de adsorventes visando a remoção desses fármacos em meio aquoso, tanto isoladamente quanto em mistura (MB). Inicialmente, foi realizada um estudo comparativo entre os três adsorventes preparados. O adsorvente selecionado foi caracterizado pelas técnicas de adsorção/dessorção de nitrogênio, termogravimetria, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por dispersão de energia, titulação de Boehm e pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Em seguida, foram avaliados os efeitos do pH inicial da solução (5 a 9), relação massa do adsorvente e volume de solução (m/V) (0,5 a 6,0 g·L⁻¹) e velocidade de agitação (V.A) (0 a 250 rpm). Foram realizados estudos para avaliar a evolução cinética, equilíbrio de adsorção, a regeneração do adsorvente visando o seu reúso e toxicidade das amostras antes e após o tratamento. Entre os carvões ativados preparados, o de madeira de poda de eucalipto (CAE) foi o selecionado. Pela caracterização foi constatado que a ativação com ácido fosfórico promoveu a formação de grupos funcionais oxigenados, apresentando alta densidade de poros e superfície de natureza ácida com pH_{PCZ} 5,4 e área superficial de 134 m²·g⁻¹. A condição operacional definida foi pH 6, m/V igual a 0,5 g·L⁻¹ e V.A de 50 rpm. A remoção dos fármacos ocorreu de forma instantânea e dados de equilíbrio apresentaram um melhor ajuste ao modelo de Freundlich, indicando uma adsorção em multicamadas. Além disso, o CAE apresentou capacidade adsorptiva máxima de 91 mg·g⁻¹ para ATE, 102 mg·g⁻¹ para CMF e 111 mg·g⁻¹ para a MB. No estudo de reúso, a regeneração via POA favoreceu a dessorção dos contaminantes, porém comprometeu os sítios ativos do adsorvente, causando redução da remoção. Entre os eluentes avaliados, o HCl e NaCl foram os que viabilizaram maior remoção no segundo ciclo de adsorção, de uma forma geral. Adicionalmente, foi constatado que as soluções antes e após tratamento não apresentaram inibição significativa do crescimento radicular. Este trabalho avança o conhecimento sobre a adsorção de fármacos ao demonstrar a eficácia de uma biomassa residual na remoção de medicamentos em meio aquoso.

Palavras-chave: Adsorção, Eucalipto, Madeira de poda, Reúso, Toxicidade.

ABSTRACT

The presence of medications such as atenolol (ATE) and metformin hydrochloride (CMF) in surface waters or drinking water has become a global concern. The accumulation of these substances in the environment can cause toxic effects on aquatic organisms and affect water quality, compromising human health. Therefore, this study evaluated the use of residual biomass (eucalyptus and umbaua pruning wood, and peanut hulls) as precursor materials for adsorbents aimed at removing these drugs from aqueous media, both alone and in mixtures (MB). Initially, a comparative study was conducted between the three prepared adsorbents. The selected adsorbent was characterized by nitrogen adsorption/desorption, thermogravimetry, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy, Boehm titration, and pH at the point of zero charge (pH_{PCZ}). Then, the effects of the initial pH of the solution (5 to 9), the mass ratio of the adsorbent to the solution volume (m/V) (0.5 to 6.0 g L^{-1}), and agitation speed (V.A.) (0 to 250 rpm) were evaluated. Studies were carried out to evaluate the kinetic evolution, adsorption equilibrium, adsorbent regeneration for reuse, and sample toxicity before and after treatment. Among the prepared activated carbons, eucalyptus pruning wood (CAE) was selected. The characterization revealed that activation with phosphoric acid promoted the formation of oxygenated functional groups, presenting a high pore density and an acidic surface with a pH_{PCZ} of 5.4 and a surface area of $134 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The withered operating condition was pH 6 , m/V equal to 0.5 g L^{-1} , and V.A. of 50 rpm . Drug removal occurred instantaneously, and equilibrium data presented a better fit to the Freundlich model, indicating multilayer adsorption. Furthermore, the CAE presented a maximum adsorptive capacity of $91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for ATE, $102 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for CMF, and $111 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for MB. In the reuse study, regeneration via AOP favored contaminant desorption but compromised the adsorbent's active sites, causing reduced removal. Among the eluents evaluated, HCl and NaCl were those that generally enabled greater removal in the second adsorption cycle. Additionally, it was found that the solutions before and after treatment did not show significant inhibition of root growth. This work advances knowledge on drug adsorption by demonstrating the effectiveness of residual biomass in removing drugs from aqueous media.

Keywords: Adsorption, Eucalyptus, Pruned wood, Reuse, Toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura molecular do atenolol.....	22
Figura 2 -	Estrutura molecular do cloridrato de metformina.....	23
Figura 3 -	Tipos de isotermas de acordo com a IUPAC.....	34
Figura 4 -	Classificação isotérmica para sistema sólido/líquido.....	35
Figura 5 -	Espectros dos fármacos atenolol, cloridrato de metformina e da mistura (a). Espectros dos fármacos em diferentes faixas de pH das soluções de trabalho: ATE (b), CMF (c) e MB (d).....	49
Figura 6 -	Isotermas de adsorção/dessorção para o CAE.....	52
Figura 7 -	Análise termogravimétrica dos adsorventes <i>IN</i> (a) e CAE (b).....	53
Figura 8 -	Espectros de FT-IR dos adsorventes CAE e <i>IN</i>	54
Figura 9 -	Micrografias de MEV do CAE.....	56
Figura 10 -	pH _{PCZ} para o adsorvente CAE e para o <i>IN</i>	57
Figura 11 -	Efeito do pH da solução no processo adsorptivo dos fármacos ATE, CMF e MB pelo CAE. Condições: $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (mono) e $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (binário), V.A = 100 rpm, $t = 120 \text{ min}$, $T = 25\pm 2^\circ\text{C}$ e $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	58
Figura 12 -	Influência da relação massa de adsorvente/volume da solução na remoção dos fármacos ATE (a), CMF (b) e MB (c) pelo CAE. Condições: $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (mono) e $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (binário), V.A = 100 rpm, $t = 120 \text{ min}$, $T = 25\pm 2^\circ\text{C}$ e pH 6.....	59
Figura 13 -	Figura 13 – Influência da velocidade de agitação na capacidade adsorptiva dos fármacos ATE, CME e MB pelo CAE. Condições: $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (mono) e $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (binário), $t = 120 \text{ min}$, pH = 6, $m/V = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $T = 25\pm 2^\circ\text{C}$	60
Figura 14 -	Evolução cinética da adsorção dos fármacos ATE 193 nm (a), ATE 223 nm (b), CMF 193 nm (c), CMF 232 nm (d), MB 196 nm (e) e MB 228 nm (f) pelo CAE. Condições: $C_0 = 10$ e $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (mono) e 5 e $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada (binário), V.A = 50 rpm, $T = 25\pm 2^\circ\text{C}$, pH = 6, $m/V = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	61
Figura 15 -	Evolução cinética da adsorção dos fármacos ATE (a), CMF (b) via CLAE. Condições: $C_0 = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (mono), V.A = 50 rpm, $T = 25\pm 2^\circ\text{C}$, pH = 6, $m/V = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	63

- Figura 16 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris na adsorção dos fármacos ATE 10 mg·L⁻¹ (a), ATE 80 mg·L⁻¹(b), CMF 10 mg·L⁻¹ (c), CMF (80 mg·L⁻¹) (d), MB (10 mg·L⁻¹) (e), CMF (80 mg·L⁻¹) (f) pelo CAE. 64
- Figura 17 - Isoterma de adsorção na adsorção dos fármacos ATE 193 nm (a), ATE 223 nm (b), CMF 193 nm (c), CMF 223 nm (d), MB 196 nm (e) e MB 228 nm (f). Condições: C₀ = 1 a 80 mg·L⁻¹, V.A = 50 rpm, T = 25±2 °C, pH = 6,0, m/V = 0,5 g·L⁻¹ e t = 30 min..... 66
- Figura 18 - Espectros de FT-IR do adsorvente CAE antes e após adsorção dos fármacos ATE, CMF e MB..... 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Parâmetros das curvas analíticas para quantificação dos fármacos nas soluções.....	50
Tabela 2 -	Capacidade adsortiva (q) e percentual de remoção (%R) dos adsorventes preparados. Condições: $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (mono) e $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (binário); $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; V.A. = 100 rpm, $T = 25\pm 2^\circ\text{C}$ e $t = 120 \text{ min}$	51
Tabela 3 -	Valores do volume do poro, diâmetro médio do poro e área superficial dos adsorventes <i>in natura</i> (IN) e carvão ativado de madeira de poda de eucalipto (CAE).....	52
Tabela 4 -	Concentração dos grupos ácidos e básicos nos adsorventes IN e CAE....	55
Tabela 5 -	Composição elementar do CAE obtidas por EDS.....	56
Tabela 6 -	Parâmetros obtidos nos modelos Langmuir e Freundlich para adsorção dos fármacos ATE, CMF e MB.....	67
Tabela 7 -	Comparação da eficiência do CAE com outros adsorventes relatados na literatura para adsorção dos fármacos ATE e CMF.....	68
Tabela 8 -	Percentual de remoção (%R) e degradação (%D) dos fármacos ATE, CMF e da MB por POA foto-Fenton. Condições adsorção: $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, V.A = 50 rpm, $T = 25\pm 2^\circ\text{C}$, pH = 6,0, $m/V = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $t = 0,5 \text{ h}$ e na degradação a $m/V = 0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	70
Tabela 9 -	Percentual de remoção (%R) e dessorção (%d) dos fármacos ATE, CMF e da MB por eluentes. Condições adsorção: $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, V.A = 50 rpm, $T = 25\pm 2^\circ\text{C}$, pH = 6,0, $m/V = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $t = 0,5 \text{ h}$ e na dessorção $m/V = 0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	71
Tabela 10 -	Resultados de toxicidade com sementes após o processo adsorativo dos fármacos ATE, CMF e MB pelo CAE.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATE	Atenolol
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CAA	Carvão ativado de casca de amendoim
CAE	Carvão ativado de madeira de poda de eucalipto
CAU	Carvão ativado de madeira de poda de umbaúba
CE	Carvão de madeira de poda de eucalipto
CMF	Cloridrato de metformina
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRA	Comprimento da raiz total na amostra
CRC	Comprimento da raiz total no controle negativo
CV	Coefficiente de variação
DTG	Derivada termogravimétrica
ETE	Estações de tratamento de efluentes
FT-IR	Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier
ICR	Índice de crescimento raticular
IDF	Federação Internacional de Diabetes
IG	Índice de germinação
<i>IN</i>	<i>In natura</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
m/V	Relação da massa do adsorvente/volume da solução
MB	Mistura binária
MEV/EDS	Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por energia dispersante
OMS	Organização Mundial da Saúde
pH _{PCZ}	pH do ponto de carga zero
PPO	Pseudo-primeira ordem

POA	Processos oxidativos avançados
PSO	Pseudo-segunda ordem
SGA	Número de sementes germinadas da amostra
SGC	Número de sementes germinadas do controle negativo
TG	Térmica gravimétrica
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UV-C	Ultravioleta-C
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
V.A	Velocidade de agitação

LISTA DE SIMBOLOS

$%D$	Percentual de degradação	(%)
$%d$	Percentual de dessorção	(%)
$%R$	Percentual de remoção	(%)
B_t	Função matemática de F	(adimensional)
$C_{e,i}$	Concentração do adsorvato i no sistema binário	(mg·L ⁻¹)
L	Constante associada a resistência à difusão	(mg·g ⁻¹)
C_A	Concentração do adsorvato (A) em solução	(mg·L ⁻¹)
C_0	Concentração inicial do adsorvato	(mg·L ⁻¹)
C_{ad}	Concentração adsorvida	(mg·L ⁻¹)
C_{Ao}	Concentração do adsorvato (A) na solução no tempo inicial	(mg·L ⁻¹)
C_{des}	Concentração dessorvida	(mg·L ⁻¹)
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio	(mg·L ⁻¹)
C_f	Concentração final do adsorvato	(mg·L ⁻¹)
C_t	Concentração do adsorvato no tempo t	(mg·L ⁻¹)
D	Coeficiente de difusão efetiva	(cm ² ·min ⁻¹)
d	Diâmetro médio das partículas	(cm)
F	Fração adsorvida no tempo t	(adimensional)
k_d	Constante de difusão intrapartícula	(mg·g ⁻¹ ·min ^{1/2})
k_f	Constante cinética de pseudo-primeira ordem	(min ⁻¹)
K_F	Constante de equilíbrio do modelo de Freundlich	((mg·g ⁻¹)·(L·mg ⁻¹) ^{1/n})
K_L	Constante de equilíbrio do modelo de Langmuir	(L·g ⁻¹)
$K_{Le,i}$	Constante de adsorção do modelo de Langmuir estendido no sistema binário	(L·mg ⁻¹)
k_s	Constante cinética de pseudo-segunda ordem	(g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)
K_S	Constante de equilíbrio do modelo de Sips	(L·g ⁻¹)
$K_{S,i}$	Constante de Sips para o componente i para o sistema monocomponente	(L·mg ⁻¹)
m	Massa de adsorvente	(g)
n	Fator de heterogeneidade	(adimensional)
n_S	Fator de heterogeneidade do modelo de Sips	(adimensional)

$n_{s,i}$	índice do modelo de Sips para o componente i em sistema monocomponente.	(adimensional)
pK_a	Logaritmo negativo da constante de dissociação ácida	(adimensional)
q	Capacidade adsortiva do adsorvente	(mg·g ⁻¹)
$q_{e,i}$	Capacidade adsortiva para o componente i no equilíbrio do sistema binário	(mg·g ⁻¹)
q_{eq}	Capacidade adsortiva no equilíbrio	(mg·g ⁻¹)
$q_{eq\ exp}$	Capacidade adsortiva experimental no equilíbrio	(mg·g ⁻¹)
$q_{máx}$	Capacidade adsortiva máxima	(mg·g ⁻¹)
q_t	Capacidade adsortiva no tempo t	(mg·g ⁻¹)
$q_{bmáx}$	Capacidade adsortiva máxima obtida no sistema binário	(mg·g ⁻¹)
$q_{m,S}$	Capacidade adsortiva máxima do componente pelo modelo de Sips	(mg·g ⁻¹)
$q_{m,S,i}$	Capacidade adsortiva máxima do componente i obtida pelo modelo de Sips em sistema monocomponente	(mg·g ⁻¹)
r	Coefficiente de correlação	(adimensional)
R^2	Coefficiente de determinação	(adimensional)
S_{BET}	Área superficial	(m ² ·g ⁻¹)
t	Tempo	(h)
T	Temperatura	(°C)
V	Volume da solução	(L)
V_{al}	Volume da alíquota do filtrado	(mL)
V_{am}	Volume gasto do titulante nas amostras filtradas	(mL)
V_B	Volume gasto do titulante nas amostras em branco	(mL)
V_T	Volume do reagente utilizando	(mL)
X_{grupos}	Concentração superficial dos grupos funcionais	(mmol·g ⁻¹)
λ_c	Comprimento de onda característico	(nm)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1	FÁRMACOS.....	21
2.1.1	Atenolol.....	22
2.1.2	Cloridrato de metformina.....	23
2.2	ORIGEM DOS FÁRMACOS NO MEIO AQUÁTICO.....	24
2.3	MÉTODOS DE REMOÇÃO DOS FÁRMACOS DE MEIO AQUOSO.....	25
2.4	ADSORÇÃO.....	26
2.4.1	Adsorventes.....	27
2.4.2	Carvão ativado obtido a partir de biomassa residual.....	28
2.4.3	Casca de amendoim como matéria prima de adsorventes.....	29
2.4.4	Madeira de poda de eucalipto como matéria prima de adsorventes.....	30
2.4.5	Madeira de poda de umbaúba como matéria prima de adsorventes.....	30
2.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	31
2.6	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	34
2.7	REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE.....	38
2.8	ESTUDOS DE ECOTOXICIDADE.....	39
3	METODOLOGIA	41
3.1	REAGENTES UTILIZADOS.....	41
3.2	MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DOS FÁRMACOS.....	41
3.3	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES.....	42
3.4	SELEÇÃO DO ADSORVENTE.....	42
3.5	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	43
3.5.1	Adsorção/dessorção de nitrogênio.....	43
3.5.2	Análise termogravimétrica.....	43
3.5.3	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....	44
3.5.4	Titulação de Boehm.....	44
3.5.5	Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva.....	44
3.5.6	pH do ponto de carga zero.....	45
3.6	DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS.....	45
3.7	EVOLUÇÃO CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	45

3.8	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	46
3.9	REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE.....	46
3.10	ESTUDO DE ECOTOXICIDADE.....	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1	MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DOS FÁRMACOS.....	49
4.2	SELEÇÃO DO ADSORVENTE.....	50
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	51
4.5.1	<i>Adsorção/dessorção de nitrogênio.....</i>	<i>52</i>
4.5.2	<i>Análise termogravimétrica.....</i>	<i>53</i>
4.5.3	<i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....</i>	<i>54</i>
4.5.4	<i>Titulação de Boehm.....</i>	<i>55</i>
4.5.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva.....</i>	<i>55</i>
4.5.6	<i>pH do ponto de carga zero.....</i>	<i>57</i>
4.6	DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS.....	58
4.7	EVOLUÇÃO CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	61
4.8	EQUILÍBRIO ADSORTIVO.....	65
4.9	IDENTIFICAÇÃO DOS SÍTIOS DE ADSORÇÃO.....	69
4.10	REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE.....	70
4.10	ESTUDO DE ECOTOXICIDADE.....	72
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	74
	REFERÊNCIAS	76
	APÊNDICE A.....	88
	APÊNDICE B.....	89
	APÊNDICE C.....	91

1 INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos por fármacos tem chamado a atenção mundial para os potenciais efeitos nocivos que trazem para os ecossistemas aquáticos e à saúde humana (Vinther *et al.*, 2025). Por apresentarem natureza recalcitrante, diversos tipos de medicamentos, em especial os mais utilizados pela população, como os anti-hipertensivos e antidiabéticos, tendem a persistir no ambiente (Arumugam *et al.*, 2025). Entre eles, o atenolol e o cloridrato de metformina já foram detectados em águas superficiais no Brasil, Polônia e outros países, evidenciando sua ampla disseminação ambiental (Roveri *et al.*, 2025; Ślósarczyk; Wolny; Witkowski, 2025).

O atenolol é um betabloqueador usado no tratamento da hipertensão, angina e arritmias, enquanto o cloridrato de metformina é uma droga antidiabética que atua no controle do diabetes tipo 2 (Podio *et al.*, 2023; Dixit; Thanekar; Bhandari, 2023). Apesar da importância medicinal, tais fármacos têm apresentado associação a efeitos ambientais adversos (Dong *et al.*, 2024).

Devido à falta de regulamentação no descarte e manejo, os fármacos podem chegar ao ambiente aquático por meio de águas residuais doméstica e hospitalar, indústrias farmacêuticas quando não tratados de forma adequada e lixiviação de aterros sanitários (Zahid *et al.*, 2025). As estações de tratamento de efluentes provenientes de indústrias farmacêuticas e de hospitais geralmente utilizam processos convencionais (físicos, químicos e biológicos) que têm se mostrado pouco eficazes na remoção de fármacos (Silva *et al.*, 2022). Como consequência, há registros da presença desses contaminantes em diferentes matrizes hídricas, incluindo águas superficiais, subterrâneas e até mesmo em água potável (Mohapatra *et al.*, 2025).

Para contornar essa situação, são estudadas alternativas de tratamento, como os processos oxidativos avançados, degradação fotocatalítica, métodos de filtração por membrana, tratamentos biológicos alternativos e adsorção (Ribeiro *et al.*, 2024; Lin *et al.*, 2023). Todos esses processos possuem vantagens e desvantagens, no entanto, a adsorção se destaca.

A adsorção é um processo em que átomos, íons ou moléculas presentes em fluidos (líquido ou gás) se aderem na superfície de um material sólido (adsorvente) (Chong; Soh; Yong, 2023). A seleção do adsorvente para cada adsorvato é uma etapa essencial para o processo adsorativo. Existem diversos tipos de adsorventes como, zeólitas, sílica gel, argilas, estruturas metal-orgânicas, moléculas à base de carbono avançados e os que são derivados de biomassa (Yan *et al.*, 2024).

Adsorventes à base de biomassa residual pode ser essa alternativa que vem recebendo considerável atenção nos últimos anos devido à sua alta eficácia de adsorção, ampla

disponibilidade, e por ser oriunda de material renovável (Mechnou *et al.*, 2025). Materiais carbonáceos, quando submetidos a tratamentos térmicos, físicos, químicos ou biológicos, têm suas propriedades aprimoradas, resultando em alta porosidade, ampla área superficial e presença de grupos funcionais na superfície, características essenciais para uma adsorção eficiente (Verma *et al.*, 2024).

Observa-se demanda crescente na identificação de biomassa residual, visando o seu emprego para a produção de adsorventes, incluindo cascas e caroços de frutas, resíduos florestais e de plantas e casca de cereais (Wang *et al.*, 2025b; Khurana *et al.*, 2025; Schneider *et al.*, 2024;). Além disso, tais materiais podem ser submetidos a processo de regeneração, recuperando o material adsorvente, o que permite sua reutilização em vários ciclos de tratamento (Vakili *et al.*, 2024).

Desta forma, o objetivo desta dissertação de mestrado foi avaliar a eficiência do processo de adsorção na remoção dos fármacos atenolol e cloridrato de metformina (sistema mono e bicomponente) de meio aquoso, utilizando adsorventes preparados a partir de biomassa residual ainda não utilizada para esse fim. Para tanto, foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar o potencial de adsorventes derivados de biomassa residual (casca de amendoim, madeiras de poda de umbaúba e de eucalipto) para remoção dos fármacos atenolol e cloridrato de metformina;
- Selecionar o adsorvente que apresentar melhor desempenho;
- Caracterizar o adsorvente selecionado e seu precursor;
- Determinar o efeito do pH inicial da solução, relação massa de adsorvente e volume de solução e velocidade de agitação sobre o processo adsorptivo em sistemas mono e bicomponente;
- Avaliar a evolução cinética de adsorção e identificar a etapa controladora do processo;
- Realizar estudo de equilíbrio do processo de adsorção, ajustando os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e de Sips;
- Identificar os grupos funcionais do adsorvente envolvidos no processo adsorptivo;
- Avaliar a regeneração do adsorvente via dessorção por eluentes e/ou regeneração oxidativa controlada, medindo a retenção de capacidade ao longo de ciclos de reuso;
- Verificar efeitos ecotoxicológicos antes e após o tratamento por bioensaios com sementes.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, serão apresentados os fundamentos teóricos essenciais para a compreensão da problemática abordada nesta dissertação. São discutidos aspectos relacionados à presença de fármacos em ambientes aquáticos, seus impactos ambientais e os principais métodos empregados para sua remoção. Além disso, são descritos os conceitos centrais do processo de adsorção, com ênfase na aplicação de carvões ativados obtidos a partir de biomassa residual, considerando-se a condição de sistema em banho finito.

2.1 FÁRMACOS

Os fármacos constituem uma classe de compostos químicos amplamente utilizados no cotidiano, sendo empregados na prevenção, controle e tratamento de diversas enfermidades. Esses agentes terapêuticos desempenharam um papel fundamental na melhoria das condições de saúde pública nas últimas décadas (Gao *et al.*, 2022). De acordo com sua ação farmacológica, os fármacos podem ser classificados em diferentes categorias, tais como: antibióticos, analgésicos, antineoplásicos, betabloqueadores (anti-hipertensivos), antidepressivos, antidiabéticos e anticonvulsivantes (Mazierski *et al.*, 2023).

Medicamentos regularmente apresentam características benéficas para prolongar sua meia-vida no corpo humano. Entre estes, se destacam: a alta estabilidade, baixa biodegradabilidade e elevada lipofilicidade (Mei *et al.*, 2025). Além disso, uma boa parte deles apresentam funções orgânicas como: anéis aromáticos, grupos nitro-, cloro- e fluoro-funcionais, que garantem a estabilidade do medicamento. Em contrapartida, esses fatores contribuem para o aumento da sua persistência no ambiente e a resistência aos tratamentos convencionais (Sharma *et al.*, 2022).

Há registros consistentes na literatura da detecção de concentrações significativas de fármacos e de seus metabólitos em águas superficiais, efluentes sanitários e, em alguns casos, até mesmo em água potável (Yildirim *et al.*, 2024). A presença recorrente de antibióticos (Liu; Sun; Tao, 2024), analgésicos (Mei *et al.*, 2025), anti-hipertensivos (Wang *et al.*, 2024) e antidepressivos destaca-se em virtude da ampla prescrição e do uso contínuo desses medicamentos pela população.

Os antidiabéticos e anti-hipertensivos representam as classes de medicamentos comumente utilizadas em todo o mundo, sendo frequentemente prescritos como principais formas de tratamento ou como parte de uma terapia combinada para doenças crônicas como diabetes e hipertensão arterial (Wu *et al.*, 2024; Podio *et al.*, 2023).

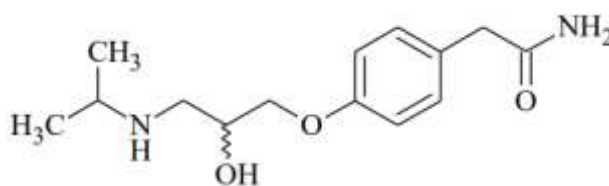
Conforme o relatório mais recente da Organização Mundial da Saúde (OMS) de 2023, a hipertensão arterial afeta aproximadamente um terço da população mundial. Dados de 2022 da Federação Internacional de Diabetes (IDF) indicam que cerca de um em cada dez indivíduos é portador de diabetes, totalizando aproximadamente 537 milhões de adultos na faixa etária de 20 a 79 anos. As projeções apontam para um crescimento expressivo desse número, podendo atingir 783 milhões de casos até o ano de 2045.

Diante do elevado volume de produção e consumo, os fármacos vêm sendo classificados como contaminantes emergentes. Essas substâncias, por suas características físico-químicas e persistência ambiental, podem provocar efeitos adversos tanto nos ecossistemas quanto na saúde humana (He *et al.*, 2024). Um exemplo é o atenolol, um anti-hipertensivo amplamente prescrito, cuja excreção ocorre de forma significativa sem alterações químicas substanciais, aumentando seu potencial de contaminação ambiental (Kim *et al.*, 2020).

2.1.1 Atenolol

O atenolol (ATE) ($C_{14}H_{22}N_2O_3$) é um betabloqueador cardiosseletivo usado no tratamento de doenças cardiovasculares, como hipertensão, arritmias e angina. Trata-se de um fármaco quiral normalmente utilizado em todo o mundo. Apenas 50% do ATE é absorvido pelo organismo, sendo o restante eliminado sem nenhuma alteração em sua estrutura química (Figura 1) (Podio *et al.*, 2023).

Figura 1 – Estrutura molecular do atenolol.



Fonte: Brasil (2024).

A molécula de ATE, ilustrada na Figura 1, apresenta um anel aromático que contribui para sua estabilidade estrutural, além de conter grupos funcionais eletronegativos. Segundo Hou *et al.* (2021), o ATE apresenta elevada resistência à fotólise e à biodegradação, o que justifica sua frequente detecção em corpos d'água superficiais. A presença de betabloqueadores em ambientes aquáticos pode acarretar impactos sobre os organismos aquáticos, especialmente em função de seu potencial de bioacumulação e da ocorrência de efeitos sinérgicos com fármacos.

Tais interações podem resultar em toxicidade crônica significativa ao longo do tempo (Kim *et al.*, 2020).

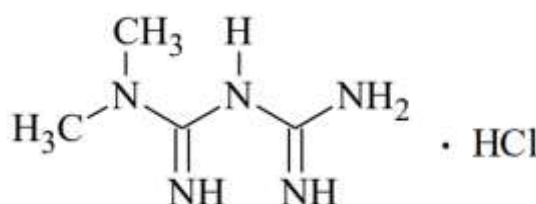
Estudos têm demonstrado a bioacumulação do atenolol em células de erva estrelada (*Arabidopsis thaliana*) e em alface (*Lactuca sativa*) quando expostas a soluções aquosas contendo os enantiômeros R-(+)-atenolol e S-(–)-atenolol (Podio *et al.*, 2023). Ivantsova e Martyniuk (2023) revisaram trabalhos que investigaram os efeitos da exposição ao atenolol em espécies de peixes, reportando que, em concentrações típicas encontradas no ambiente ($\text{ng a } \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), este fármaco pode afetar tanto a função quanto a morfologia cardíaca desses organismos.

No entanto, estudos indicam que diversos fármacos têm sido detectados em concentrações da ordem de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, especialmente em águas residuárias e, em menor escala, em águas superficiais (Schroder; Ortiz; Román, 2024). Entre esses fármacos, o cloridrato de metformina se destaca por sua presença frequente em níveis significativos de contaminação (Dong *et al.*, 2024).

2.1.2 Cloridrato de metformina

O cloridrato de metformina (CMF) ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5$) é um fármaco antidiabético recomendado para pacientes com diabetes tipo 2, que apresentam resistência à insulina. Possuindo atividade antitumoral e antimicrobiana, também é receitado para tratamento de ovários policísticos, obesidade e distúrbios endócrinos (Dixit; Thanekar; Bhandari, 2023). A absorção do CMF (Figura 2) é parcial, com aproximadamente 40 a 50% do composto é absorvido pelo intestino, enquanto a fração remanescente é excretada pelo organismo (Rajendran *et al.*, 2023).

Figura 2 – Estrutura molecular do cloridrato de metformina.



Fonte: Brasil (2024).

A Figura 2 mostra a estrutura molecular do CMF, composto solúvel em água. Se observa que a molécula desse fármaco apresenta grupos funcionais específicos, como grupamento amina ($-\text{NH}_2$) e íon cloridrato (Cl^-). Em solução, a molécula pode ser neutra ou se comportar como íon dipolar, no qual as duas cargas coexistem simultaneamente (Kumar *et al.*, 2024).

Apesar do CMF não apresentar nenhum metabólico, ao ser exposto a processos de biodegradação (quebra das moléculas de compostos orgânicos realizada por microrganismos)

origina a guanilureia (Li; Xu; Zhou, 2023). Estudos mostraram a presença do CMF e da guanilureia em águas residuais e superficiais em países como Áustria, Alemanha, Índia e China. Os autores alertaram para possíveis efeitos toxicológicos que incluem neurotoxicidade, desregulação endócrina e distúrbio da acetilcolinesterase as espécies que possuem contato direto com essas águas contaminadas (Dong *et al.*, 2024).

Barbieri *et al.* (2022) destacaram que exposições a níveis de concentrações encontradas no meio ambiente de CMF podem alterar vias metabólicas e afetar o desenvolvimento de peixes em estágios iniciais. Alterações como fusão lamelar, hiperplasia de telangiectasias e desaparecimento das microcristas foram observadas, após a espécie peixe Lambari (*Astyanax lacustris*) ficar em exposição crônica por 90 dias a esses poluentes.

Desta forma, tais resultados demonstram os impactos da presença desses fármacos no ecossistema. Na sequência serão descritas as rotas centrais de introdução desses poluentes no meio ambiente e o motivo pelo qual se deve procurar meios eficazes para resolução desse problema.

2.2 ORIGEM DOS FÁRMACOS NO MEIO AQUÁTICO

O uso de medicamentos tem contribuído significativamente para a melhoria da qualidade de vida da população. No entanto, apesar dos benefícios terapêuticos associados, o uso indiscriminado desses compostos, aliado a práticas inadequadas de descarte e à ausência de monitoramento ambiental eficaz, tem resultado na ampla disseminação dos fármacos e de seus subprodutos metabólicos nos diferentes estratos ambientais (Drdanová *et al.*, 2025).

As principais vias de introdução de fármacos no meio ambiente envolvem o descarte inadequado de medicamentos vencidos ou não utilizados, frequentemente realizados em pias, lixeiras ou vasos sanitários. Outras fontes importantes de contaminação são os efluentes liberados por indústrias farmacêuticas, principalmente quando não passam por um tratamento adequado. Também contribuem para esse problema as águas residuais de hospitais e residências, que contêm medicamentos ou substâncias resultantes do metabolismo humano. Além disso, os resíduos excretados por animais que receberam medicamentos podem contaminar o solo e, com a ação da chuva, esses compostos podem ser levados até rios, lagos e outros corpos d'água superficiais (Wronski; Trawinski; Skibinski, 2024).

Como as estações de tratamento de efluentes (ETE) convencionais são projetadas predominantemente para a remoção de matéria orgânica biodegradável, compostos orgânicos recalcitrantes, como os fármacos, não são eficientemente eliminados. Dessa forma, essas

substâncias persistem nos efluentes tratados, os quais acabam sendo reintegrados ao meio ambiente (Silva *et al.*, 2022).

Há relatos na literatura sobre os efeitos adversos causados por fármacos e seus metabólitos. Entre os impactos observados, destacam-se propriedades desreguladoras endócrinas, genotoxicidade e potencial carcinogênico. Tais efeitos têm sido associados à redução nas taxas de reprodução, crescimento populacional e expectativa de vida de diversas espécies aquáticas, incluindo bactérias, algas, cnidários, crustáceos, peixes e anfíbios (Khemis *et al.*, 2024; Hussain *et al.*, 2023; Iqbal; Zhu; Xi, 2022; Ambrósio-Albuquerque *et al.*, 2021).

Além dos impactos ecotoxicológicos, há uma crescente preocupação quanto ao desenvolvimento de microrganismos, em especial bactérias, com elevada resistência a medicamentos, notadamente aos antibióticos (Hussain *et al.*, 2023). Estimativas preocupantes indicam que, até 2050, infecções causadas por bactérias multirresistentes poderão ser responsáveis por até 10 milhões de mortes por ano (Villalobos *et al.*, 2024). Nesse contexto, torna-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias de tratamento mais eficazes, bem como o aprimoramento de processos já existentes, com foco na sustentabilidade e viabilidade econômica.

2.3 MÉTODOS DE REMOÇÃO DOS FÁRMACOS DE MEIO AQUOSO

As estações de tratamento de efluentes provenientes de indústrias farmacêuticas e/ou unidades hospitalares geralmente utilizam processos físicos, químicos, biológicos ou combinações desses métodos. No entanto, tais abordagens convencionais frequentemente se mostram ineficazes na remoção de compostos recalcitrantes, ou seja, substâncias de difícil degradação (Rabani *et al.*, 2024). Nesse contexto, torna-se necessária a aplicação de tratamentos complementares. Dentre as alternativas disponíveis, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA), a degradação fotocatalítica, os sistemas de filtração por membranas e os processos de adsorção.

Os POA utilizam em sua maioria radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) responsáveis por oxidar o contaminante orgânico, agindo de forma não seletiva. Esse radical é produzido a partir da oxidação de agentes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3). A oxidação dos agentes ocorre por ação da incidência de radiação, que pode ser ultravioleta (UV)/visível (Vis), ou pela presença de catalisadores (íons metálicos de Fe^{2+} ou semicondutores) (Zimmermann *et al.*, 2024; Huang; Gou; Lu, 2022).

A fotocatalise heterogênea é uma das mais estudadas, em que utiliza a luz irradiada na superfície de um catalisador semicondutor (Stando *et al.*, 2024). Apesar do POA ser muito

eficiente na degradação de poluentes, pode apresentar geração de subprodutos de degradação, nos casos em que a mineralização é incompleta, podendo ser mais tóxicos que as espécies originárias. Assim é importante determinar a toxicidade da água tratada após a sua aplicação, podendo ser este um limitante do processo (Humayun; Hayyan; Alias, 2025).

Os processos de filtração por membrana proporcionam alta separação e concentração de partículas. São normalmente acopladas a tratamentos biológicos, tem-se como exemplo as membranas de microfiltração e ultrafiltração. Processos como nanofiltração e osmose direta ou reversa não garantem uma barreira completa contra fármacos. Elas oferecem alta separação dos contaminantes, que extremamente concentrados, requerem tratamento adicional (Muniozguren *et al.*, 2021).

De maneira semelhante, a adsorção é um processo em que as moléculas dos poluentes ficam retidas na superfície de um material sólido poroso. Trata-se de um método vantajoso, pois apresenta baixo custo quando comparado aos métodos anteriores, simples operação, além da alta processabilidade e reciclabilidade; chegando a remover com sucesso uma ampla gama de contaminantes simultaneamente (Zhang *et al.*, 2024). Além disso, pode ser um processo seletivo para contaminantes específicos sem afetar elementos benéficos da água, como ocorre nos processos de filtração por membrana (Miyah *et al.*, 2024).

Dessa forma, a adsorção se mostra um processo robusto e eficiente, sendo amplamente empregada para a remoção de fármacos (Allaoui *et al.*, 2024; Kunene; Mahlambi; Ndlovu, 2024; Salahshoori *et al.*, 2023).

2.4 ADSORÇÃO

Na adsorção, investiga-se a habilidade de certos materiais sólidos (conhecidos como adsorventes) de atrair e reter em sua superfície determinadas substâncias (chamadas adsorvatos) presentes em líquidos ou gases, removendo assim tais substâncias do meio. Quando esses compostos são retidos na superfície do adsorvente, essa fixação acontecer de duas maneiras: a adsorção química, também chamada de quimissorção, e a adsorção física, conhecida como fisissorção (Nascimento *et al.*, 2020a).

Na adsorção física, a retenção ocorre através de forças relativamente fracas, como as forças de van der Waals (incluindo interações de dispersão ou dipolo induzido, também conhecidas como forças de London) e interações dipolo-dipolo. Neste caso a adsorção é reversível e favorecida a baixas temperaturas e altas pressões (Rout *et al.*, 2023). Por outro lado, na adsorção química, as moléculas adsorvidas formam ligações químicas primárias ou troca de elétrons com os sítios ativos presente na superfície do adsorvente, resultando na formação de

uma monocamada estável. Esse tipo de interação é mais forte e menos reversível (Nascimento *et al.*, 2020a).

A eficiência da remoção é normalmente vinculada a natureza dos grupos funcionais e propriedades dos adsorventes, assim como das propriedades físico-químicas (polaridade, grupos funcionais, carga iônica, aromaticidade) dos adsorvatos. Devido a essa condição, estudos devem ser realizados para cada par adsorvente/adsorvato sendo vital para a aplicação (Ajiboye *et al.*, 2024).

No que diz respeito às condições de operação, vários fatores exercem influência direta sobre o processo de adsorção. Entre esses fatores, destacam-se: o estado da matéria envolvida no processo (líquida ou vapor), o pH da solução, a velocidade de agitação, o tempo de contato entre a substância a ser removida e o adsorvente, a concentração inicial do contaminante e a quantidade de adsorvente utilizada (Senol *et al.*, 2024).

2.4.1 Adsorventes

Os adsorventes podem ser naturais ou sintéticos, devendo apresentar características que afetam diretamente sua capacidade de adsorção. Esses materiais devem possuir amplos volumes de poros, baixa atividade catalítica e estabilidade térmica. São diferenciados pela sua área superficial específica, distribuição, formato e tamanho dos poros, além da sua polaridade (Nascimento *et al.*, 2020a).

Adsorventes com maior área superficial permitem um contato mais extenso das moléculas do adsorvato com seus sítios ativos, resultando em altas capacidades de adsorção. Ademais, o tamanho e formato dos poros (estruturas micro e mesoporosas) afetam o acesso dessas moléculas aos sítios internos presentes nos poros do adsorvente. Consequentemente, a escolha do adsorvente é um fator crítico para a eficiência do processo de separação, sendo desejáveis: área específica elevada, seletividade e a possibilidade de regeneração (Verma *et al.*, 2024).

Existem diversos tipos de adsorventes, zeólitas, sílica gel, estruturas metal-orgânicas, carvão ativado, peneiras moleculares, nanotubos de carbono de paredes múltiplas, entre outros (Sultana *et al.*, 2022). Os estudos relacionados a novos materiais adsorventes vêm crescendo continuamente, abrangendo áreas como separação, purificação e armazenamento de fluidos, como uma alternativa aos materiais comerciais disponíveis. Entre esses novos materiais, os à base de carbono vem se destacando, como o carvão ativado (Alayande *et al.*, 2024).

2.4.2 Carvão ativado obtido a partir de biomassa residual

O carvão ativado é um material carbonáceo, ou seja, produzido através de materiais orgânicos ricos em carbono. Por se tratar de um material poroso, possui grande área superficial que permite elevadas taxas de remoção de poluentes inorgânicos e orgânicos (Verma *et al.*, 2024). Normalmente carvões ativados apresentam poros bem definidos, podendo conter micro (< 2 nm), meso (2-50 nm) e macroporos (> 50 nm), possuindo grupos funcionais em sua superfície. Esses grupos facilitam a adsorção dos contaminantes, entre eles estão as carbonilas, carboxilas, fenóis e quinona (Sultana *et al.*, 2022).

As biomassas residuais vêm sendo avaliadas como materiais precursores para a obtenção do carvão ativado, por possuir alto teor de carbono e serem oriundos de fontes renováveis. Dentre as diversas biomassas, destacam-se: casca de amendoim (Wang *et al.*, 2025c), madeira de eucalipto (Weerasuk *et al.*, 2024), casca de malte (Apinyakul *et al.*, 2024) e casca de arroz (Hernández *et al.*, 2024).

Através do processo de pirólise desses materiais (aquecimento da biomassa a elevadas temperaturas acima de 250°C com atmosfera do forno com limitação ou ausência de oxigênio) se obtém o biocarvão (Zama *et al.*, 2017). A ativação pode ser realizada a partir do material *in natura* ou do biocarvão, na qual são aplicados tratamentos físicos, químicos ou biológicos. Na ativação química o material é impregnado com ácidos, bases ou sais. Na física é aplicada uma atmosfera inerte submetida a gaseificação controlada a elevadas temperaturas. Nela são utilizados agentes oxidantes como vapor d'água ou dióxido de carbono. Por fim, na ativação biológica são usados microrganismos que secretam enzimas degradantes da matéria orgânica presente no biocarvão. Consequentemente ocorre a formação dos poros, aumentando sua área superficial (Sultana *et al.*, 2022).

Orugba *et al.* (2024) estudaram a aplicação de carvões ativados com ácido fosfórico (H_3PO_4) *in-situ* (a impregnação química ocorreu antes da carbonização) e *ex-situ* (a impregnação foi realizada após a carbonização) de grãos de *Raphia hookeri* (espécie de palmeira) para remoção do ibuprofeno. A carvão ativado *in-situ*, com área superficial (S_{BET}) de $260,9 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, demonstrou uma adsorção superficial com características heterogêneas e multicamada, com uma capacidade adsorptiva de $13,94 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, utilizando uma relação massa de adsorvente/ volume de solução (m/V) de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, concentração inicial (C_0) de $10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, pH 2, temperatura (T) de 25°C em 120 min. Por outro lado, a carvão ativado *ex-situ* ($S_{\text{BET}} = 273,6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) exibiu um comportamento de adsorção monocamada com uma capacidade de adsorção de $23,14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Melliti *et al.* (2024) avaliaram a remoção de cafeína e paracetamol ($C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizando carvões ativados obtidos a partir de folhas de alcachofra e cascas de romã. No processo de ativação foi utilizado cloreto de zinco (ZnCl_2) como agente oxidante. O adsorvente oriundo da alcachofra apresentou maior área superficial ($S_{\text{BET}} = 1.203 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) e maior capacidade adsortiva máxima ($q_{\text{máx}}$) de $290,86 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para a cafeína e $281,18 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o paracetamol (condições: pH 5,6; $m/V = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $C_0 = 10$ a $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em 60 min). Já o carvão ativado das cascas de romã ($S_{\text{BET}} = 1.095 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) apresentou $q_{\text{máx}}$ de 258,98 e $154,99 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para a cafeína e o paracetamol, respectivamente.

Riah *et al.* (2025) estudaram a remoção do ibuprofeno utilizando carvão ativado com ZnCl_2 à base de serragem ($S_{\text{BET}} = 1425 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Esse adsorvente apresentou uma $q_{\text{máx}}$ de $210,53 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ sob as condições de operação: $C_0 = 2\text{--}20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $m/V = 0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH = 6,5 por 1440 min.

Tais modificações podem melhorar a funcionalidade do material, assim tanto o tipo de precursor e seu processo de ativação, determinam as propriedades dos grupos funcionais presentes em sua superfície. Considerando a importância das características superficiais para a eficiência do adsorvente, na sequência será abordada a utilização da casca de amendoim como matéria-prima promissora para a produção de carvões ativados.

2.4.3 Casca de amendoim como matéria prima de adsorventes

O amendoim (*Arachis hypogaea* Linn), espécie originária da América do Sul, apresenta ciclo de desenvolvimento variando entre 90 e 180 dias, dependendo do genótipo e das condições de cultivo adotadas (Godoy, 2021). Conforme dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 2024), a produção global de amendoim em 2024 alcançou aproximadamente 50,38 milhões de toneladas. No Brasil, segundo estimativas da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2025), a safra 2024/2025 deverá atingir 1,18 milhão de toneladas, com cerca de 75% desse volume destinado à exportação.

A casca de amendoim, responsável por cerca de 23–30% do peso do amendoim, é majoritariamente composta por material lignocelulósico, contendo aproximadamente 80% de fibras estruturais (Wang *et al.*, 2025a). Grande parte desse material é descartada ou queimada diretamente, embora sua principal utilização ocorra como biomassa para a produção de energia em caldeiras durante o processamento dos grãos, ou ainda como componente na alimentação animal (Wu *et al.*, 2025). Pesquisas já vêm explorando o uso alternativo desse resíduo, com foco em sua aplicação como adsorvente na remoção de contaminantes, tais como pesticidas, fármacos e metais pesados (Miao *et al.*, 2025; Gama *et al.*, 2024; Campos *et al.*, 2022). Outra

biomassa que pode ser utilizada para a produção de adsorvente são as madeiras de poda de árvores de umbaúba e eucalipto.

2.4.4 Madeira de poda de eucalipto como matéria prima de adsorventes

Os eucaliptos (*Eucalyptus*) são as espécies arbóreas com grandes áreas de plantações em regiões de clima tropical, como Brasil, Índia, África do Sul, Portugal, Angola, China e Espanha (Fiorio; Butzge; Apel; 2025). No Brasil, representa cerca de 76% da área total de florestas plantadas. Sua distribuição é mais expressiva nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Bahia, Mato Grosso do Sul e Rio Grande do Sul. A expansão desse cultivo está associada à crescente demanda por madeira para usos energéticos, industriais e na construção civil (IBÁ, 2023).

A madeira de eucalipto contém 41-51% de celulose, 19-28% de lignina, 15-23% de glucuronoxilano e 1-4% de glucomanano (Heinonen *et al.*, 2025). Com produtividade média de 35,3 m³·ha⁻¹·ano⁻¹ e rápido ciclo de cultivo. Essa espécie gera grandes volumes de resíduos, tanto durante as práticas de manejo, como a poda (necessária para o seu crescimento regular), quanto no processamento industrial, que resulta em subprodutos como serragem, maravalha e aparas (Melo *et al.*, 2024; Silva *et al.*, 2019).

Tais resíduos de madeira provenientes da poda de eucalipto vêm sendo cada vez mais valorizados em aplicações voltadas à sustentabilidade e ao reaproveitamento da biomassa. Seu uso é majoritariamente direcionado à geração de energia (Masuque *et al.*, 2024), produção de carvão vegetal voltada para os meios de produção de aço (Teixeira *et al.*, 2024) e como condicionador de solo (Volkova *et al.*, 2024). No entanto, nem todo resíduo produzido é utilizado.

2.4.5 Madeira de poda de umbaúba como matéria prima de adsorventes

Cecropia pachystachya Trécul (família Cecropiaceae) é uma árvore tropical de rápido crescimento, amplamente encontrada na América Latina, especialmente no Brasil. Popularmente conhecida como umbaúba, embaúba, imbaúba e embaúva, a espécie é usada na medicina tradicional por suas propriedades terapêuticas, atribuídas aos compostos bioativos de suas folhas (Bona *et al.*, 2024).

Além de seu valor medicinal, a espécie apresenta uma ampla gama de aplicações econômicas. Por ser extremamente leve, é utilizada na fabricação de flutuadores, jangadas, brinquedos, saltos de calçados, lápis, fósforos, peças para aeromodelismo, forros, pólvora e pasta celulósica. Possui coloração clara e densidade média de 0,46 g·cm⁻³, com baixa resistência mecânica, e contém 20,81% de lignina e 76,51% de holocelulose (Pupo *et al.*, 2019). Apesar

de não ser um resíduo amplamente disponível e abundante, a madeira de umbaúba apresenta potencial para uso como adsorvente, sendo importante investigar suas propriedades visando aplicações no tratamento de efluentes.

A conversão de biomassas em carvão ativado por meio de técnicas adequadas de ativação surge como alternativa promissora para valorização de resíduos e viabilizar seu uso em aplicações ambientais e industriais mais eficientes. No entanto, para o emprego eficaz desses adsorventes, é crucial compreender os mecanismos do processo, sendo a análise cinética fundamental para otimizar seu desempenho.

2.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A evolução cinética da adsorção é representada pela forma como a taxa de remoção do adsorvato da fase fluida se altera ao longo do tempo. Este processo implica na transferência de massa de um ou mais compostos presentes no fluido para o interior e/ou superfície do adsorvente (Nascimento *et al.*, 2020a).

O mecanismo de adsorção envolve etapas sucessivas de transferência de massa, iniciando-se com a transferência de massa externa, no qual ocorre a difusão do adsorvato da camada limite até a superfície do adsorvente. Em seguida, ocorre a difusão intrapartícula, as moléculas do adsorvatos se difundem no interior do poro do adsorvente. Por fim, a terceira e última etapa ocorre a adsorção do adsorvato nos sítios ativos presentes na superfície do material adsorvente, tanto na superfície quanto no interior dos poros. Nesta etapa é onde ocorre os fenômenos de fisissorção ou quimissorção (Iznillillah *et al.*, 2025).

Desta forma, para monitorar a capacidade de adsorção do material adsorvente, denominada de capacidade adsortiva (q), é utilizada a Equação 1 (Melliti *et al.*, 2024):

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

Na qual: q é capacidade adsortiva no tempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_0 e C_t são as concentrações ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) do adsorvato inicial e no tempo t , respectivamente; V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa do adsorvente.

Os modelos cinéticos também auxiliam na identificação dos mecanismos que controlam o processo de adsorção, como a transferência de massa (relacionada ao transporte das moléculas da fase líquida até a superfície do adsorvente) e a difusão intrapartícula, que corresponde ao deslocamento das moléculas para o interior dos poros do material (Asuquo *et al.*, 2017). Geralmente para apresentação de um mecanismo da taxa de adsorção são aplicados os modelos

cinéticos convencionais como os de pseudo-primeira ordem (PPO) (Lagergren, 1898) e pseudo-segunda ordem (PSO) (Ho; Mckay, 1999).

O modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 2) descreve a cinética da adsorção em sistemas líquido-sólido, assumindo que a taxa de ocupação dos sítios ativos é diretamente proporcional à quantidade de sítios ainda disponíveis:

$$q_t = q_{eq} (1 - e^{-k_f t}) \quad (2)$$

Na qual: q_{eq} é a capacidade adsorviva no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e k_f é a constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

O modelo pseudo-segunda ordem (Equação 3) é comumente utilizado para sistemas em que a força motriz da adsorção não segue um comportamento linear. Nesse caso, a taxa de adsorção depende do quadrado da diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em determinado tempo. A constante cinética associada é k_s ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

$$q_t = \frac{k_s q_{eq}^2 t}{(1 + k_s q_{eq} t)} \quad (3)$$

Embora a transferência de massa seja importante no processo de adsorção, os modelos cinéticos convencionais geralmente simplificam a dinâmica, tratando como uma pseudo reação a taxa de adsorção. Eles assumem que a adsorção é predominantemente controlada pela taxa de adsorção do soluto na superfície do adsorvente, desconsiderando a difusão dentro das partículas e a transferência de massa externa (Souza; Dotto; Salau, 2017).

Esses modelos, podem não refletir com precisão a complexidade do processo, comprometendo a estimativa dos parâmetros de transferência de massa e a identificação adequada da etapa limitante, especialmente em sistemas com sólidos porosos (Largitte; Pasquier, 2016).

Uma maneira de contornar essa dificuldade é a utilização de modelos difusionais, que conseguem descrever de modo mais consistente o processo de adsorção (Díaz-Blancas *et al.*, 2018). Para avaliar se a difusão interna é a etapa controladora da mobilidade das moléculas em solução utiliza-se o modelo de difusão intrapartícula de Weber-Moris e o modelo de Boyd.

O modelo de Weber-Moris (1963) é aplicado para identificar se a difusão interna do poro é a etapa limitante da adsorção. A Equação 4 descreve uma relação entre a quantidade adsorvida e o tempo.

$$q_t = k_d \cdot t^{0,5} + C \quad (4)$$

sendo: k_d o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$) e L a constante associada a resistência à difusão ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), cujo valor está associado à espessura da camada limite.

Conforme o modelo de Weber-Morris, o gráfico de q versus $t^{1/2}$ deve ser linear se a difusão intrapartícula estiver envolvida no processo de adsorção. Se a reta passar pela origem, indica que a difusão intrapartícula é a etapa dominante do processo. No entanto, se o processo de adsorção for controlado por duas ou mais etapas, ou uma combinação delas, os dados experimentais demonstram multilinearidade (Weber; Morris, 1963).

Outro modelo intrapartícula é o proposto por Boyd *et al.* (1947), que avalia a resistência difusional dentro da partícula e é expresso pela Equação 5:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{(-n^2 B_t)} \quad (5)$$

sendo: $F = q_t/q_{eq}$ representa a fração adsorvida no tempo t , B_t é a função matemática de F , definida pelas Equações 6 e 7:

$$\text{Se } F > 0,85 : B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (6)$$

$$\text{Se } F < 0,85 : B_t = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi - F}{3}} \right)^2 \quad (7)$$

Nas quais o termo B_t é calculado para cada valor de F e, logo após, é construído um gráfico com os valores obtidos de B_t versus t . Se o gráfico gerado for uma reta e transpassar a origem, conclui-se que o processo de difusão intrapartícula é a etapa limitante. Através da inclinação da reta, se obtém a constante de Boyd (B). O coeficiente de difusão efetiva (D) ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$) pode ser estimada pela Equação 8, a partir da constante de Boyd e do diâmetro médio das partículas (d) (Nascimento *et al.*, 2020a).

$$B = \frac{\pi^2 D}{d^2} \quad (8)$$

A literatura apresenta estudos que empregam esses modelos para avaliar o transporte de moléculas de soluto até a superfície do adsorvente.

Alakayleh (2025) estudou os modelos cinéticos como os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, na remoção do paracetamol usando do carvão ativado oriundo das folhas de goiabeira ativado com ácido sulfúrico. A concentração inicial do fármaco avaliada foi de $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ no tempo de 0-300 min ($m/V = 3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 5,5; $T = 25^\circ\text{C}$). O equilíbrio foi atingido em 120 min, removendo 94% do paracetamol. O modelo PSO se mostrou mais adequado para descrever os dados experimentais.

Martins *et al.* (2025) avaliaram o processo adsorptivo da amoxicilina utilizando carvão à base de semente de buriti, ativado com H_3PO_3 . Na cinética foram avaliados os modelos PPO, PSO, modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris. Nos ensaios foi utilizada uma concentração inicial de $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($m/V = 4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 5,5; $T = 25^\circ\text{C}$), conduzidos por 240 min.

A estabilização do sistema foi atingida no tempo de 120 min, alcançando uma remoção de 74%, sendo melhor representada também pelo modelo de PSO.

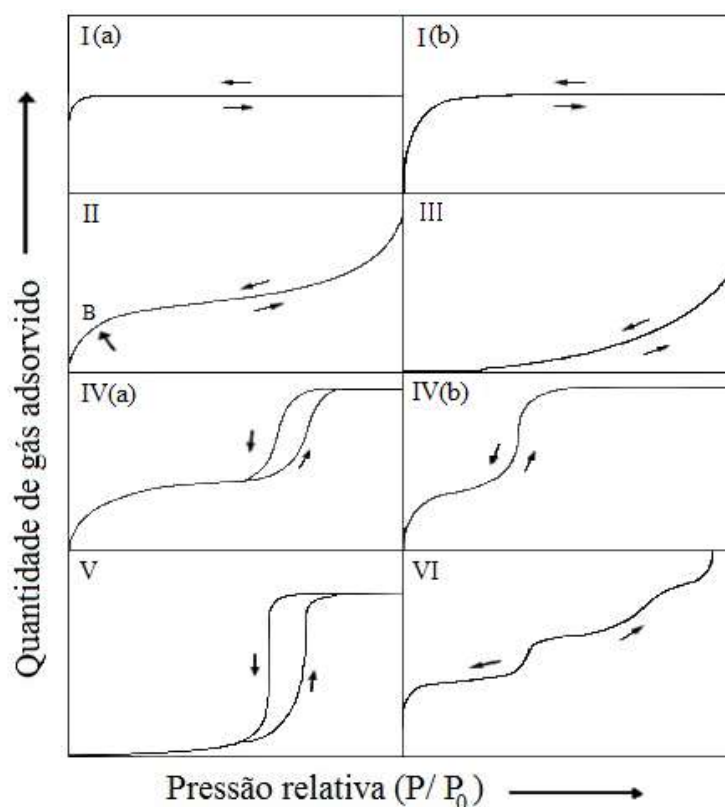
Além das pesquisas sobre cinética de adsorção, outro estudo de significativa importância é do equilíbrio de adsorção, fundamental para a compreensão da interação entre o adsorvente e o adsorvato.

2.6 EQUILIBRIO DE ADSORÇÃO

A análise de equilíbrio avalia como a quantidade adsorvida (q_e) varia em função da concentração do adsorvato no equilíbrio (C_e), em uma temperatura fixa, originando a isoterma de adsorção (Selim *et al.*, 2024).

A forma das isotermas varia conforme o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente, dependendo do sistema analisado. Para sistemas gás-sólido, a classificação das isotermas segue o modelo proposto pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), cujos tipos estão ilustrados na Figura 3 (Thommes *et al.*, 2015).

Figura 3 - Tipos de isotermas de acordo com a IUPAC.



Fonte: Adaptado de Thommes *et al.* (2015).

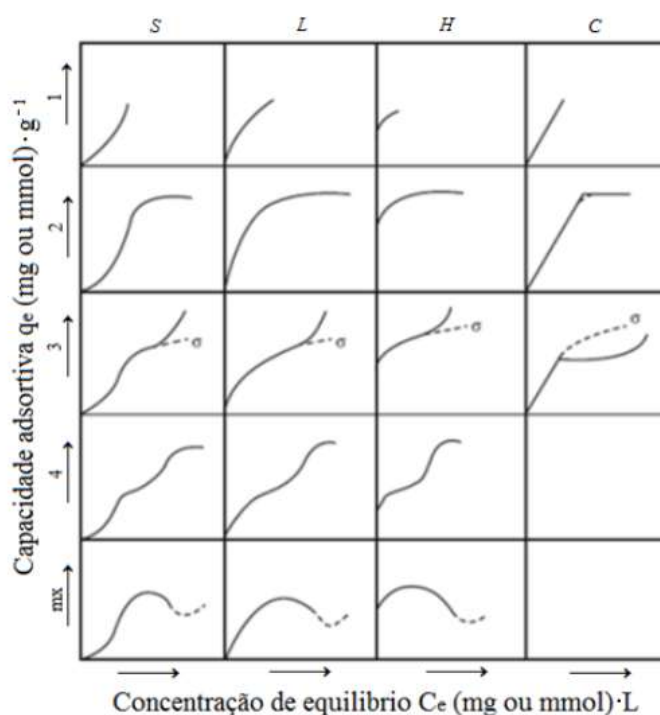
As isotermas apresentadas na Figura 3 refletem diferentes características dos sistemas adsorventes. O tipo I é típico de materiais microporosos, com formação de monocamada; a

variação I(a) refere-se a poros ultrafinos (<1 nm) e I(b) a poros um pouco mais largos (até 2,5 nm). As isotermas do tipo II, comuns em adsorventes não porosos ou macroporosos (>50 nm), representam a formação de mono e multicamadas.

O tipo III não apresenta formação de monocamada e indica fraca interação adsorvato/adsorvente. O tipo IV está relacionado a materiais mesoporosos (2–50 nm), sendo IV(a) caracterizado por histerese e poros >4 nm, e IV(b), sem histerese e poros <4 nm. A do tipo V, semelhante ao tipo III, envolve fracas interações em materiais micro ou mesoporosos. Por fim, o tipo VI representa adsorção em camadas sucessivas sobre superfícies uniformes e não porosas.

Para o sistema adsorvente sólido/líquido, Giles *et al.* (1960) categorizaram as isotermas em quatro classes principais (S, L, H e C) e cinco subclasses (1, 2, 3, 4 e mx), as quais descrevem os diferentes comportamentos observados nesse tipo de sistema conforme observado na Figura 4.

Figura 4 – Classificação isotérmica para sistema sólido/líquido.



Fonte: Adaptado de Giles *et al.* (1960).

Com base na Figura 4, as classes principais das isotermas refletem diferentes comportamentos iniciais das curvas. Isotermas do tipo S mostram uma concavidade ascendente, indicando uma redução na adsorção em baixas concentrações que aumenta à medida que a concentração aumenta. Isotermas do tipo L são inicialmente concavas para baixo, seguidas por

um platô que indica a saturação do adsorvente, sugerindo que os sítios ativos são energeticamente equivalentes (Piccin *et al.*, 2017). Isotermas do tipo H indicam uma alta afinidade do adsorvato pelo adsorvente, com uma adsorção inicial alta que alcança o equilíbrio rapidamente, podendo envolver adsorção física ou química. Por último, isotermas do tipo C mostram uma tendência inicial linear, indicando uma constância no número de sítios ativos; à medida que o soluto é adsorvido, mais sítios se tornam disponíveis devido à maior afinidade entre o material microporoso e o adsorvato em comparação com a solução (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2019).

A classificação dos subgrupos das isotermas baseia-se no formato das curvas. O subgrupo 1 representa sistemas sem saturação do adsorvente, enquanto o subgrupo 2 apresenta um platô, indicando a formação de uma monocamada. No tipo 3, observa-se o início de uma segunda camada após um ponto de inflexão, e o subgrupo 4 indica a saturação dessa nova camada. As isotermas do subgrupo mx correspondem a soluções altamente concentradas, onde as interações entre moléculas do soluto superam as interações com o adsorvente, favorecendo a dessorção até novo equilíbrio (Giles *et al.*, 1960)

Para auxiliar na compreensão do comportamento das isotermas de adsorção foram propostos modelos matemáticos empíricos. Através desses modelos, é possível inferir se há formação de monocamada ou multicamadas, ou se o adsorvato é retido em sítios específicos ou se movimenta sobre a superfície do adsorvente (Michelon *et al.*, 2022). Dentre esses modelos de isotermas os mais utilizados são a de Langmuir, Freundlich e Sips.

Desenvolvido por Langmuir em 1918, esse modelo presume que todos os sítios ativos são idênticos em atividade e características. Além disso, admite que a adsorção é apresenta configuração de monocamada e não leva em conta a interação entre as moléculas adsorvidas (Equação 9) (Langmuir, 1918).

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

Na qual: q_{eq} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a capacidade adsortiva no equilíbrio, C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) é a concentração do adsorvato no equilíbrio, $q_{m\acute{a}x}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) a capacidade adsortiva máxima e K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) parâmetro de afinidade entre o adsorvato e o material.

De forma diferente, o modelo de isoterma de Freundlich considera a existência de múltiplas camadas em uma estrutura heterogênea (Equação 10).

$$q_{eq} = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

Na qual: k_F é a constante de equilíbrio do modelo de Freundlich ($\text{mg}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$) e n é o fator de heterogeneidade, parâmetro empírico e adimensional que indica se o processo é ou não favorável. Valores de $1/n$ acima de 1, indica adsorção desfavorável (Freundlich, 1906).

O modelo de Sips combina elementos das equações de Langmuir e Freundlich, sendo especialmente adequado para adsorventes com superfícies heterogêneas, conforme descrito na Equação 11 (Sips, 1948).

$$q_{eq} = \frac{q_{m,s}(K_S C_e)^{1/n_s}}{1 + (K_S C_e)^{1/n_s}} \quad (11)$$

sendo: K_S ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) a constante de equilíbrio do modelo de Sips, $q_{m,s}$ a capacidade adsortiva máxima ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) do modelo de Sips e n_s (adimensional) o fator de heterogeneidade do modelo de Sips, respectivamente.

Estudos demonstram que esses modelos são úteis para avaliar o processo de adsorção e obter informações relevantes. Souza *et al.* (2021) avaliaram a remoção de diclofenaco potássico utilizando carvão ativado derivado de cascas de soja, ativado com H_3PO_4 . Foram estudadas isotermas de equilíbrio em concentrações de solução contaminante variando de 0 a $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, em temperaturas de 25, 35 e 45°C , com tempo de contato de 420 min. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, sendo que o modelo de Sips o que apresentou o melhor ajuste, com o coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,994. A $q_{\text{máx}}$ foi de $96,88 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a 35°C , utilizando uma relação m/V de $2,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ do adsorvente e pH 6.

Tadić *et al.* (2024) estudaram a adsorção do atenolol utilizando carvão ativado com H_3PO_4 , obtido a partir de sementes de bordo sicômoro (*Acer pseudoplatanus*). Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Tenkim, sendo o modelo de Freundlich o que melhor representou o processo de adsorção, com R^2 igual a 0,977. A partir do modelo de Langmuir ($R^2 = 0,905$), foi estimada uma $q_{\text{máx}}$ de $154,87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, sob as condições de 25°C , C_0 de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, relação m/V de $0,75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 10 e tempo de contato de 120 min.

Khurana *et al.* (2025) ao investigarem a capacidade adsortiva do carvão ativado (fisicamente com CO_2) de caroço de azeitona. Os ensaios foram realizados para concentrações de 1 a $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 400 rpm, m/V de $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ por 120 min. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. De acordo com os autores, o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste, com a adsorção monocamada com valores de $q_{\text{máx}}$ variando entre 4,38 a $58,51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a 25°C .

Além das análises cinética e de equilíbrio, que são essenciais para compreender a eficiência e o comportamento do processo de adsorção, permitindo sua ampliação para

aplicações em larga escala, outro aspecto igualmente relevante é a possibilidade de regeneração do adsorvente.

2.7 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

Em processos de adsorção a regeneração do adsorvente é fundamental. A viabilidade econômica do material está relacionada a sua capacidade de regeneração e a reutilização em vários ciclos de tratamento. Nesta etapa, o ideal é que na regeneração seja capaz de dessorver os contaminantes, mantendo a estrutura original e grupos funcionais do carvão ativado, permitindo sucessivos ciclos (Vakili *et al.*, 2024).

A regeneração oferece benefícios como o prolongamento da vida útil do material e redução da necessidade de produção dos adsorventes e geração de resíduo. Em processos térmicos por exemplo, utilizam altas temperaturas para dessorver, volatilizar e degradar os contaminantes, porém essa técnica pode afetar as propriedades do carvão e exerce um alto consumo de energia (Ding *et al.*, 2023).

Na regeneração química são utilizadas eluentes tais como: ácidos (HCl e HNO₃), bases (NaOH), sais (NaCl e ZnCl₂) e solventes orgânicos (EDTA), que tenham a função de enfraquecer as interações entre o poluente e o adsorvente, promovendo a dessorção (Subash *et al.*, 2023). Em contraste, a regeneração através de processo oxidativo avançados (POA), os radicais $\cdot\text{OH}$ decompõem as moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente saturado, recuperando os seus sítios (Zare *et al.*, 2024).

Ribeiro *et al.* (2024) estudaram um adsorvente funcionalizado com nanopartículas de óxido de ferro derivadas de sementes de manga para remoção dos fármacos cloroquina e cloridrato de sertralina. Utilizaram uma solução de HCl 0,1 mol·L⁻¹ a 50% (v/v) como eluente utilizando o mesmo volume da adsorção. Os testes foram realizados nas condições definidas como ideais: C₀ a 20 mg·L⁻¹, m/V de 0,5g·L⁻¹, sob agitação de 150 rpm, por 1440 min. Após três ciclos de reuso, houve redução na capacidade de adsorção, de 18,09 para 12,28 mg·g⁻¹ para cloroquina e de 17,85 para 12,04 mg·g⁻¹ para cloridrato de sertralina, devido à obstrução dos sítios ativos ao longo dos ciclos, conforme os autores.

Khurana *et al.* (2025) estudaram o processo de regeneração e reutilização do carvão ativado oriundo do caroço de azeitona na adsorção da fluoxetina. Os autores avaliaram os métodos de regeneração via eluente e POA. Os eluentes empregados foram água, metanol e acetonitrila, utilizando uma m/V de 0,4 g·L⁻¹ (dobro da relação empregada na adsorção e do carvão gasto), sob agitação de 400 rpm por 1440 min. Na regeneração via POA foi utilizada a oxidação de Fenton com ultrassom. Neste processo o carvão foi suspenso em 10 mL de solução

com a fluoxetina e 10 mL de reagente de Fenton ($0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeSO}_4$ e H_2O_2) em pH 2,5. A solução foi então sonicada a 40 kHz por 30 min. Eles relatam que o POA foi mais eficiente na remoção de fármaco, conseguindo remover 38,9 % em contraste com os eluentes que conseguiram remover apenas 19%.

Embora a literatura apresente estudos sobre a regeneração de adsorventes, muitos trabalhos utilizam volumes elevados de eluente, promovendo apenas a troca de fase dos contaminantes. Por isso, é essencial desenvolver métodos de regeneração que reduzam o volume empregado, tornando o processo mais eficiente e sustentável. Outro estudo relevante é o estudo de ecotoxicidade das amostras antes e após o processo adsorativo.

2.8 ESTUDOS DE ECOTOXICIDADE

Os estudos de ecotoxicidade constituem ferramentas fundamentais para a análise dos possíveis efeitos tóxicos de substâncias químicas presentes em ecossistemas aquáticos. Nesses ensaios, organismos-teste são expostos a amostras de água residual em condições experimentais controladas a fim de avaliar um ou mais indicadores relevantes como: a mortalidade, crescimento, desenvolvimento e reprodução das espécies (Finlayson; Leusch; Merwe, 2022).

A escolha desses organismos deve levar em consideração critérios como sensibilidade ao contaminante, facilidade de cultivo em laboratório, ampla disponibilidade, e relevância ecológica dentro do ecossistema avaliado (Huang *et al.*, 2017). Dentre os principais grupos utilizados nesses estudos, destacam-se os microrganismos, plantas e animais, devido à sua representatividade nos diferentes níveis tróficos e à resposta sensível frente a poluentes (Hu *et al.*, 2025; Huang; Guo; Lu, 2022).

Nos processos adsorativos o emprego de estudos de ecotoxicidade são ainda pouco explorados. Visto que na adsorção não ocorre a formação de compostos intermediários, que podem ser mais tóxicos de que os iniciais, inerentes aos processos oxidativos avançados (Silva *et al.* 2025). Em contra partida, na adsorção o tamanho das partículas dos biochar variam de nanômetros a milímetros.

Segundo Boonstra *et al.* (2025) as partículas dos carvões ativados podem ser ingeridas por várias espécies presentes no ecossistema aquáticos. Em sua pesquisa, relatam os efeitos adversos agudos provocados a espécie microcrustáceo planctônico (*Daphnia magna*) por diferentes doses de carvão carregados com alta concentração de fármacos. Foi possível observar que ao aumentar a concentração de adsorvente no meio, o acúmulo do adsorvente em áreas da superfície corpórea, das antenas e do intestino da *D. magna* eram visíveis.

Estudos com vegetais como bioindicadores, embora menos padronizados que os testes com animais, demonstram-se viáveis na avaliação de toxicidade. Apesar das sementes não pertencerem a espécies típicas de ecossistemas aquáticos, os dados obtidos por meio desses bioensaios fornecem subsídios relevantes sobre os possíveis efeitos tóxicos em comunidades vegetais localizadas nas margens de corpos hídricos receptores de descargas de efluentes (Silva *et al.*, 2022).

Cavalcanti *et al.* (2025) utilizaram sementes de repolho e agrião para avaliar o efeito toxicológico de soluções contendo os fármacos atenolol e propranolol, antes e após o tratamento por fotocatalise com nanocompósito de FeS_2/ZnO . Os autores observaram que as sementes foram sensíveis às soluções tratadas, possivelmente devido à formação de subprodutos de degradação. Esses resultados evidenciam que o uso de sementes é uma ferramenta válida para monitoramento toxicológico. No entanto, ainda são escassos na literatura os estudos que utilizam sementes para avaliar os efeitos tóxicos de partículas de carvões.

3 METODOLOGIA

Visando alcançar os objetivos estabelecidos, foram delineadas as metodologias para a quantificação dos fármacos mono e bicomponente, a preparação e seleção do adsorvente, sua caracterização, bem como a sua aplicação nos experimentos subsequentes de adsorção, visando a definição das condições operacionais. O sistema adsorativo foi avaliado quanto evolução cinética e o equilíbrio de adsorção. Bem como, foi verificada a toxicidade das amostras antes e após o tratamento, além da possibilidade de regeneração do adsorvente.

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Para a realização do estudo foram utilizados: princípios ativos dos fármacos atenolol (ATE) ($C_{14}H_{22}N_2O_3$ – lote: 21E20-B076-078346) e cloridrato de metformina (CMF) ($C_4H_{11}N_5.HCl$ – lote: 45B20-C172-074842), adquiridos em uma farmácia de manipulação situada na cidade do Recife-PE; ácido clorídrico (HCl, Marca: Química Moderna, 98% de pureza) e hidróxido de sódio (NaOH, Marca: Química Moderna, 97% de pureza) para ajustes do pH das soluções; ácido fosfórico (H_3PO_4 , Marca: Química Moderna, 97% de pureza) para preparação dos carvões ativados e bicarbonato de sódio (Na_2HCO_3 , marca: Neon) para o processo de neutralização dos carvões. Outros reagentes utilizados nos ensaios foram: sulfato ferroso hepta-hidratado ($FeSO_4.7H_2O$, Marca: Vetec, 99% de pureza) como fonte de ferro e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 35% v/v, marca: Êxodo Científica) como oxidante.

3.2 MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DOS FÁRMACOS

A quantificação individual dos fármacos e em mistura (MB) foi realizada utilizando um espectrofotômetro de ultravioleta visível (UV-Vis) (Marca: Thermo, modelo: Genesys 10S). Inicialmente foi feita a identificação dos comprimentos de onda característico (λ_c) por varredura espectral na faixa de 190 a 300 nm. Também foi realizada varredura espectral da solução de trabalho na faixa de pH estudados (5 a 9), buscando avaliar se ocorreria deslocamento do λ_c em função da variação do pH. Em seguida, foram construídas as curvas analíticas nesses λ_c para quantificação dos fármacos nas soluções estudadas.

Durante a análise do espectro da mistura, verificou-se sobreposição dos comprimentos de onda de absorção dos fármacos. Desta forma, visto a impossibilidade de distinguir individualmente cada composto, optou-se por monitorar a absorvância nos λ_c identificados, equivalente a contribuição conjunta dos fármacos. Além disso, foram determinados os parâmetros característicos dessas curvas: limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), coeficiente de variação (CV) e o erro residual conforme recomendado pela Agência Nacional

de Vigilância Sanitária (ANVISA) (2017) e o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) (2022).

4.3 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Para a investigação do processo de adsorção de fármacos, foram preparados carvões ativados a partir de três resíduos lignocelulósicos: madeiras de poda de eucalipto e de umbaúba, e casca de amendoim. Inicialmente, os materiais foram cortados, lavados em água corrente e secos em estufa (marca: SPLabor) a 60°C por 360 min. Em seguida, os resíduos foram triturados em moinho de facas (marca: Cienlab, modelo: CE-430), lavados com água destilada e submetidos a uma nova secagem em estufa a 60°C por 1440 min, obtendo-se assim os adsorventes *in natura* (IN).

Na preparação dos carvões ativados, foram utilizados 20 g do material IN, que foram homogeneizados, manualmente com auxílio de um bastão de vidro, com H₃PO₄ na proporção de 5 g de adsorvente para 3 mL de ácido. A mistura foi submetida à carbonização em mufla em atmosfera com oxigênio limitado (marca: Quimis, modelo: Q318M24), em rampa de aquecimento a uma taxa de 10°C·min⁻¹, 100°C (30 min), 200°C (60 min) e 350°C por mais 60 min. Após o resfriamento, os materiais foram lavados por imersão com uma solução a 1% de bicarbonato de sódio (Na₂HCO₃, marca: Neon) até o pH neutro. Em seguida, foi realizada uma lavagem com água destilada para eliminação dos resíduos das soluções remanescentes. Por fim, o adsorvente foi submetido à secagem na estufa a 105°C por 1440 min.

Após o preparo inicial, os materiais passaram por um processo de moagem e posterior peneiramento utilizando peneira Tyler (marca BETEL), resultando em partículas com granulometria menor que 0,090 mm (malha 170), conforme descrito por Silva *et al.* (2018).

3.4 SELEÇÃO DO ADSORVENTE

Nesse ensaio foram utilizando frascos Erlenmeyers de 125 mL com 50 mL da solução de cada fármaco separadamente e em mistura, na concentração de 10 mg·L⁻¹ e 0,1 g de cada adsorvente separadamente: carvão ativado de casca de amendoim (CAA); carvão ativado de madeira de poda de eucalipto (CAE) e carvão ativado de madeira de poda de umbaúba (CAU). As suspensões foram colocadas em incubadora *shaker* com agitação orbital (Marca: SPLabor, modelo: SP-223) sob agitação de 100 rpm por 120 min, no pH natural da solução (pH 6) e temperatura ambiente (25 ± 2°C). Os parâmetros operacionais utilizados foram baseados em trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa.

Após o período de agitação as amostras foram filtradas utilizando o papel de filtro faixa azul (Marca: Cientec). Após a filtração, foi realizada a quantificação dos fármacos. O material

que apresentou os maiores valores de capacidade adsortiva (Equação 1) e percentual de remoção (%R) (Equação 12), foi o selecionado para os estudos subsequentes.

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (12)$$

sendo: C_0 a concentração inicial dos adsorvatos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e C_f a concentração final dos adsorvatos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente selecionado e seu material precursor (*IN*) foram caracterizados por meio de diversas técnicas, incluindo análises de adsorção/dessorção de nitrogênio, termogravimetria (TG e DTG), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), titulação de Boehm e determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Além disso, foram obtidas imagens da superfície do adsorvente por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por dispersão de energia (MEV/EDS).

Ressalta-se que o FT-IR foi empregada para caracterizar o adsorvente selecionado após o processo de adsorção, conduzido sob as condições estabelecidas no estudo de equilíbrio. Essa análise teve como objetivo identificar os possíveis grupos funcionais envolvidos na adsorção dos compostos ATE, CMF e MB. Os resultados obtidos por meio dessa caracterização serão discutidos posteriormente, após a apresentação dos dados do estudo de equilíbrio.

3.5.1 Adsorção/dessorção de nitrogênio

A área superficial específica dos materiais foi determinada por meio de fisissorção de N_2 , utilizando um microporosímetro (marca: Quantachrome, modelo: NOVA-2000). Durante a preparação, as amostras foram aquecidas: o carvão ativado a 120°C , e o material *IN* a 60°C , ambos sob vácuo por 6 h. A área superficial foi calculada a partir da equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET), considerando a faixa de pressão relativa (P/P_0) entre 0,05 e 0,30. O volume e o diâmetro dos poros foram obtidos pela modelo Barrett, Joyner e Halenda (BJH), com base na etapa de dessorção. As análises foram realizadas no Laboratório de Microreatores Estruturados da UFPE.

3.5.2 Análise termogravimétrica

A análise de TG foi realizada em analisador térmico (marca: NETZSCH, modelo: STA 449 F3 Jupiter) sob atmosfera de nitrogênio ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), com faixa de temperatura de 0 - 900°C e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LabRefino/Lateclim) da UFPE.

3.5.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para identificação dos modos vibracionais e grupos funcionais na superfície dos materiais. A análise de FT-IR foi realizada em um espectrômetro (marca: Bruker, modelo: Tensor 27), aplicando a técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR). Os espectros de absorção foram obtidos na região do infravermelho de (500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}) com resolução de 4 cm^{-1} . Para a apresentação dos resultados, empregou-se o *software* OriginPro 2018. As análises foram efetuadas no Laboratório de Combustíveis da UFPE.

3.5.4 Titulação de Boehm

A metodologia descrita por Li *et al.* (2017) foi empregada para a quantificação dos grupos funcionais superficiais, utilizando 0,5 g do adsorvente em 50 mL de soluções de $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH e HCl , sob agitação em mesa agitadora (marca: Orbital, modelo: KS130) a 200 rpm por 1440 min. Após filtração com papel de filtro faixa azul, os extratos foram titulados com HCl (para solução de NaOH) e NaOH $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para os demais. Os ensaios foram conduzidos em duplicata, com branco analítico. A determinação das funções químicas foi baseada nas neutralizações específica: NaHCO_3 (carboxílicos), Na_2CO_3 (carboxílicos e lactônicos), NaOH (carboxílicos, lactônicos e fenólicos) e HCl (grupos básicos). A concentração dos grupos superficiais foi determinada pela Equação 13.

$$X_{\text{grupos}} = \frac{V_T N_b (V_B - V_{am})}{V_{al}} \quad (13)$$

sendo: X_{grupos} a concentração superficial dos grupos funcionais ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), V_T o volume do reagente utilizando (mL), N_b o número de mols do titulante, V_B o volume gasto do titulante nas amostras em branco (mL), V_{am} refere-se ao volume gasto do titulante nas amostras filtradas (mL) e V_{al} ao volume da alíquota do filtrado (mL).

3.5.5 Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por energia dispersiva

A análise morfológica da superfície do adsorvente foi obtida utilizando o equipamento (marca: TESCAN, modelo: VEGA3) com fonte de emissão termiônica e filamento de tungstênio. As amostras foram previamente metalizadas com ouro e fixadas em suportes com fita dupla face. As imagens foram obtidas sob tensão de aceleração de 3 e 5 kV, com ampliação de 5.000x. As análises foram efetuadas no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

3.5.6 pH de ponto de carga zero

A determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}), é essencial para compreender o comportamento da superfície do adsorvente em soluções com diferentes valores de pH. Para isso foi necessário realizar ensaios com o adsorvente e o *IN*, utilizando 0,1 g do material em 25 mL de água destilada com pH ajustado entre 2 e 10. As soluções foram agitadas em mesa agitadora a 100 rpm por 24 h. O ajuste do pH foi feito com soluções de NaOH e HCl ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), sendo monitorado por um pHmetro (Quimis, modelo Q488AS). Após esse período, o pH final foi medido, e os dados obtidos foram empregados para a construção do gráfico ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) *versus* $\text{pH}_{\text{inicial}}$. Sendo determinado o pH_{PCZ} no ponto em que ocorre a interseção da curva com o eixo das abscissas.

3.6 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Nesta etapa, foram realizados ensaios com o objetivo de definir as condições operacionais do processo de adsorção. Foram avaliadas a influência do pH inicial da solução, da relação massa do adsorvente por volume de solução (m/V) e da velocidade de agitação (V.A).

A variação do pH da solução foi realizada na faixa de 5 a 9, com base na faixa de pH permitida para despejo em corpo receptor pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA Nº 430/2011 (Brasil, 2011). Para o ajuste do pH, foram empregadas soluções de HCl e NaOH a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Os ensaios foram conduzidos sob as mesmas condições estabelecidas no estudo de seleção do adsorvente.

A influência da relação m/V foi avaliada conforme Santos *et al.*, (2022), por meio da aplicação de cinco diferentes proporções (0,5; 1; 2; 4 e $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), no pH selecionado no estudo anterior. Adicionalmente, avaliou-se o efeito da velocidade de agitação no processo, testando-se os seguintes valores: 50, 100, 200 e 250 rpm, nas condições previamente selecionadas nos estudos anteriores.

3.7 EVOLUÇÃO CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Depois de serem determinadas as condições operacionais, foi investigada a evolução cinética do processo adsorptivo. Os ensaios foram conduzidos no intervalo de 0 a 90 minutos, para as concentrações de 10 e $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo o tempo de equilíbrio determinado como aquele em que a capacidade adsorptiva permaneceu constante, sem apresentar variações significativas. As. A eficiência do processo foi analisada a partir da capacidade adsorptiva e da avaliação dos modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem (Equação 2) e pseudo-segunda ordem (Equação 3).

Para o ajuste dos modelos empregados, foi utilizado o *software* OriginPro 2018. A avaliação dos modelos foi feita através dos valores dos coeficientes obtidos na regressão linear (R^2). Para avaliação da difusão intrapartícula os modelos de Weber-Moris (Equação 4) e Boyd (Equações 5, 6 e 7).

Para a concentração de $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ as amostras também foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE, Shimadzu), com detector de ultravioleta (UV), coluna ULTRA C18 ($10\mu\text{m}$; $15 \times 3,9 \text{ cm}$), operando em modo reverso. Para tal, foi utilizada uma fase móvel constituída de acetonitrila (Marca: CHROMASOLV, 99,9% de pureza) e uma solução de água acidificada com ácido fosfórico (H_3PO_4 , Marca: Química Nova, 85% de pureza) a 0,1% em uma razão volumétrica de 55:45 e fluxo de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O comprimento de onda (λ) detecção foi o mesmo obtido para espectrofotômetro de UV/Vis, o volume de injeção foi de $20 \mu\text{L}$ e a coluna operou em temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$).

De modo análogo ao citado na técnica de espectroscopia de UV/Vis foi construída uma curva analítica com faixa linear de 1 a $90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para quantificação antes e após submissão ao tratamento. Dados das curvas se encontram no Apêndice A.

3.8 EQUILIBRIO DE ADSORÇÃO

Os experimentos foram realizados nas condições experimentais definidas nos estudos anteriores, bem como no tempo de equilíbrio definido no estudo cinético para diferentes concentrações dos fármacos (1 a $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) a $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Foram realizados ajustes aos modelos de Langmuir (Equação 9), Freundlich (Equação 10) e Sips (Equação 11). Os modelos de equilíbrio foram avaliados de forma similar aos modelos do estudo da evolução cinética.

3.9 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

Esse estudo teve como objetivo investigar a regeneração do material adsorvente para sua reutilização. Assim foram testados o processo oxidativo avançado (POA) foto-Fenton e o processo de dessorção testando quatro eluentes. Após o processo de adsorção, o adsorvente impregnado com os fármacos (obtido nas condições dos estudos cinéticos) foi filtrado e seco em estufa a 50°C por 60 min. Nos estudos de regeneração, utilizou-se uma razão massa/volume (m/V) de $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, valor cinco vezes menor que o aplicado no processo adsorptivo. No processo via POA foi necessário a utilização de solução de ferro ($1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e adição de H_2O_2 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em uma placa de Petri contendo o adsorvente impregnado. As placas foram colocadas em um fotoreator ultravioleta (UV) por 30 min. O fotoreator UV-C, conforme descrito por Zaidan *et*

al. (2017), foi equipado com três lâmpadas UV-C, com uma potência total de 90 W e uma emissão de fótons de $17,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

Na regeneração do adsorvente via eluentes, foram empregadas H_2O e soluções de NaOH, NaCl e HCl ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Esses ensaios foram realizados nas mesmas condições do cinético por 30 min. Após os processos, foi realizada a filtragem (papel de filtro faixa azul) e feita a quantificação dos fármacos dessorvidos. Desta forma, foram feitas etapas de adsorção e dessorção para todos os sistemas (monos e binário) estudados, referente a um ciclo adsorativo. O percentual de degradação (%D) dos fármacos no processo de regeneração via POA, assim como o percentual de dessorção (%d) obtido nos ensaios com eluentes, foram determinados por meio da Equação 14.

$$\%D \text{ ou } \%d = \frac{C_{des}}{C_{ad}} \cdot 100 \quad (14)$$

sendo: C_{ad} a concentração dos fármacos na etapa de adsorção anterior a dessorção e C_{des} a concentração dessorvida dos fármacos.

3.10 ESTUDO DE ECOTOXICIDADE

Os ensaios de toxicidade foram realizados em quintuplicata empregando as sementes de alface (*Lactuca sativa*), couve (*Brassica oleracea*) e rúcula (*Eruca sativa*), semelhante a metodologia empregada por Nascimento *et al.* (2020b). Vinte sementes foram posicionadas em placas de Petri com papel de filtro e expostas a 4 mL das soluções dos fármacos antes e após o tratamento adsorativo (ajustado com NaOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), por 168 h a $28 \pm 1^\circ\text{C}$, em ausência de luz. Foram utilizados controle negativo (água destilada) e positivo (solução de ácido bórico a 3%).

Após sete dias de incubação, foram identificadas as sementes germinadas e mensurado o comprimento das raízes com auxílio de um paquímetro. Em seguida, calcularam-se os índices de germinação (IG) e de crescimento relativo (ICR), conforme as Equações 15 e 16, segundo metodologia de Young *et al.* (2012).

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (15)$$

$$IG = ICR \cdot \left(\frac{SGA}{SGC} \right) \cdot 100 \quad (16)$$

Nas quais: CRA é o comprimento da raiz total na amostra (cm), CRC é o comprimento da raiz total no controle negativo (cm), SGA é o número de sementes germinadas da amostra (adimensional) e SGC é o número de sementes germinadas no controle negativo (adimensional).

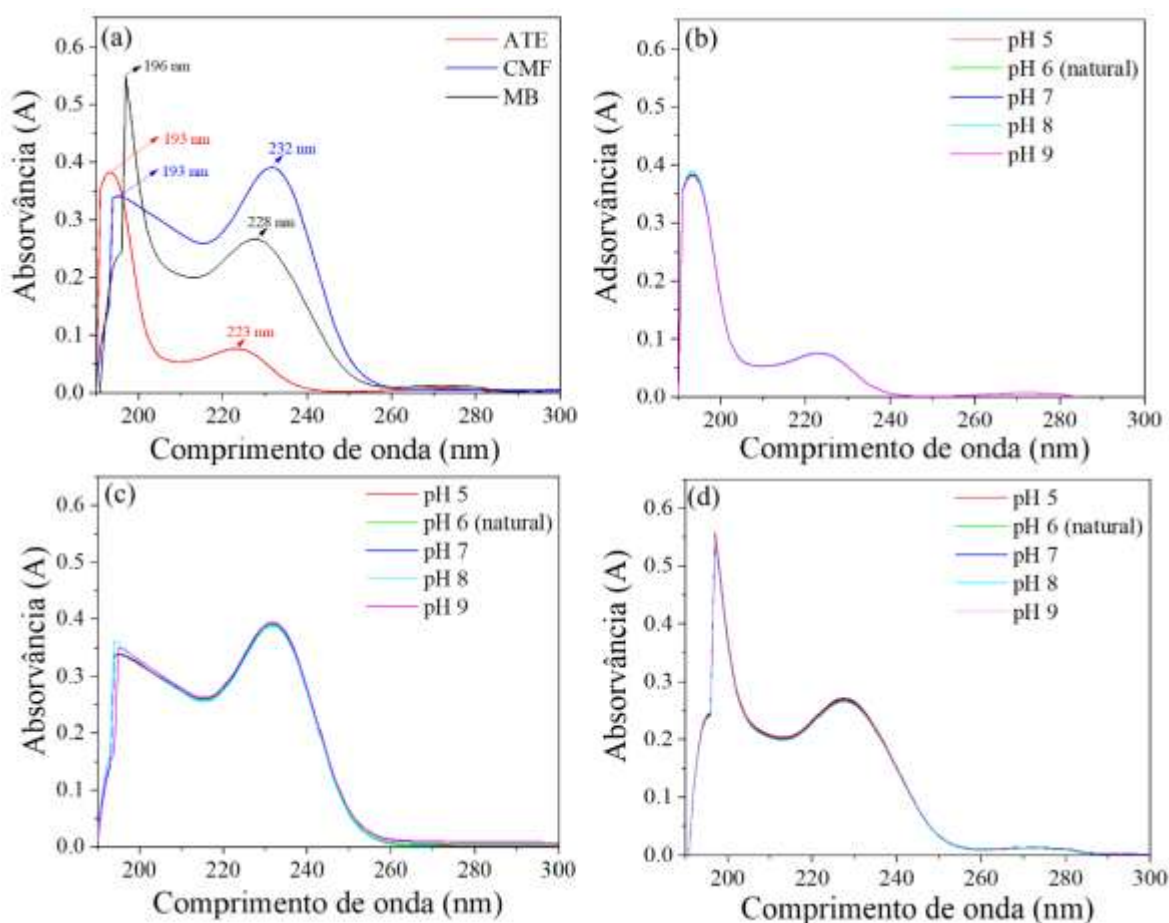
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados referentes à seleção do adsorvente mais eficiente para a remoção dos fármacos nos sistemas mono e bicomponente, bem como sua caracterização. São também discutidos os resultados dos estudos das condições operacionais do processo adsorptivo, além da avaliação da evolução cinética, do equilíbrio de adsorção. Por fim, são apresentados os resultados da avaliação do potencial de reúso do adsorvente e dos ensaios de toxicidade.

4.1 MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DOS FÁRMACOS

Os espectros obtidos através da varredura espectral por espectrofotometria UV-Vis para identificação dos comprimentos de onda característicos (λ_c) de cada composto, atenolol (ATE) e cloridrato de metformina (CMF), bem como da mistura binária (MB) estão apresentados na Figura 5, além dos espectros para os fármacos e MB nos diferentes pH utilizados neste estudo.

Figura 5 – Espectros dos fármacos ATE, CMF e da MB (a). Espectros dos fármacos em diferentes faixas de pH das soluções de trabalho: ATE (b), CMF (c) e MB (d).



Com base nos espectros da Figura 5(a), os λ_c do ATE e CMF foram identificados em 223 e 232 nm, respectivamente, semelhantes aos encontrados por Akabari *et al.* (2025) e Fátima *et al.* (2024). Ambos os fármacos também apresentaram picos em 193 nm. Na análise da MB, verificou-se a sobreposição dos λ_c dos fármacos, tornando necessária a adoção dos picos de 196 nm e 228 nm para o monitoramento.

Além disso, os espectros da Figura 5(b), (c) e (d), mostram que não foi observado deslocamentos dos picos característicos em diferentes pH, o que consequentemente garante a correta quantificação nessa faixa de pH testada. Em seguida, foram construídas as curvas analíticas nos λ_c identificados no pH natural (pH 6) das soluções. Os parâmetros analíticos dessas curvas foram calculados e estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros das curvas analíticas para quantificação dos fármacos nas soluções.

Parâmetros	ATE		CMF		MB	
	193 nm	223 nm	193 nm	232 nm	196 nm	228 nm
Limite de detecção (LD mg.L ⁻¹)	0,0012	0,0003	0,0005	0,0003	0,0014	0,0003
Limite de quantificação (LQ mg.L ⁻¹)	0,04	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01
Coeficiente de variação (CV, %)	2,8	2,4	2,0	1,4	3,7	1,8
Coeficiente de correlação (<i>r</i>)	0,9933	0,9999	0,9970	1,0000	0,9997	0,9999
Erro residual	0,035	0,024	0,020	0,015	0,039	0,020

Fonte: Autora (2025)

De acordo com os parâmetros calculados da Tabela 1, todas as curvas apresentaram coeficientes de correlação acima de 0,99 e erros residuais inferiores a 0,039 indicando a elevada correlação linear das curvas. Além disso, demonstram precisão, indicada pelos baixos percentuais do coeficiente de variação, conforme as recomendações estabelecidas pela ANVISA (2017) e o INMETRO (2022). Tais curvas analíticas para a quantificação dos fármacos estão anexadas no APÊNDICE A.

4.2 SELEÇÃO DO ADSORVENTE

Com relação aos resultados do teste de seleção do adsorvente, a Tabela 2 mostra os resultados da capacidade adsortiva (*q*) e do percentual de remoção (%R) dos carvões ativados testados, produzidos a partir dos resíduos: madeira de poda de eucalipto (CAE), madeira de poda de umbaúba (CAU) e da casca de amendoim (CAA) na remoção dos fármacos ATE, CMF e da MB em solução.

Tabela 2 - Capacidade adsortiva (q) e percentual de remoção (%R) dos adsorventes preparados. Condições: $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (mono) e $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (binário); $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; V.A. = 100 rpm, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ e $t = 120 \text{ min.}$

Fármacos	CAE		CAU		CAA	
	q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	%R	q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	%R	q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	%R
ATE (193 nm)	5,32*	100*	$1,31 \pm 0,52$	$24,7 \pm 9,7$	5,32*	100*
ATE (223 nm)	$4,96 \pm 0,04$	$99,2 \pm 0,8$	$0,62 \pm 0,02$	$12,5 \pm 0,5$	5,00*	100*
CMF (193 nm)	$4,78 \pm 0,12$	$93,1 \pm 2,3$	$1,13 \pm 0,26$	$22,1 \pm 5,2$	$4,91 \pm 0,17$	$95,6 \pm 3,3$
CMF (232 nm)	5,21*	100*	$1,58 \pm 0,09$	$30,4 \pm 1,8$	$5,18 \pm 0,01$	$99,4 \pm 0,2$
MB (196 nm)	4,72*	100*	$0,79 \pm 0,35$	$16,8 \pm 7,5$	$4,58 \pm 0,07$	$97,1 \pm 1,6$
MB (228 nm)	$4,93 \pm 0,02$	$99,5 \pm 0,5$	$0,78 \pm 0,35$	$15,7 \pm 7,1$	$4,77 \pm 0,04$	$96,3 \pm 0,8$

* Resultados iguais, sem desvio

Fonte: Autora (2025)

Conforme os resultados apresentados na Tabela 2, os carvões ativados de madeira de poda de eucalipto (CAE) e da casca de amendoim (CAA) se destacaram por exibirem maior capacidade adsortiva (q) e maior %R tanto na adsorção dos fármacos separadamente quanto em mistura.

Segundo Chukwuneke *et al.* (2024), o desempenho dos carvões ativados na adsorção está diretamente relacionado às características da superfície e à estrutura porosa dos materiais, que, por sua vez, dependem da natureza do precursor e das condições dos processos de carbonização e ativação aplicados.

Por apresentar desempenho ligeiramente superior ao do CAA e considerando a escassez de estudos sobre a utilização desse precursor na produção de adsorventes, especialmente em aplicações voltadas à remoção de fármacos, o CAE foi selecionado para as etapas subsequentes deste estudo.

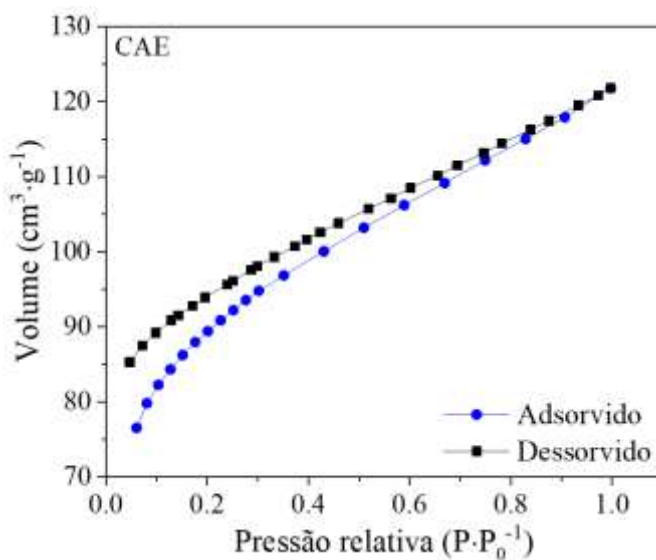
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente selecionado e seu precursor (IN) foram caracterizados por adsorção/dessorção de nitrogênio, termogravimetria (TG), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS). Também foram utilizadas as técnicas de titulação de Boehm e determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Os resultados estão apresentados nos próximos tópicos.

4.3.1 Adsorção/dessorção de nitrogênio

A isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio foi realizada para identificação e quantificação da estrutura poroso dos materiais. O resultado obtido está apresentado na Figura 6 e na Tabela 3.

Figura 6 - Isotermas de adsorção/dessorção para o CAE.



Fonte: Autora (2025)

Conforme a Figura 6, a isoterma obtida corresponde ao tipo IV(a), segundo a classificação da IUPAC (item 2.6), caracterizando-se por uma elevada adsorção nas baixas pressões relativas. Esse comportamento indica que o CAE apresenta predominantemente estrutura micro a mesoporosa. Verifica-se a presença de uma histerese aberta (tipo H4), relacionada a condensação do N₂ e presença de tortuosidade nos poros. Ocorre uma absorção acentuada em baixas pressões relativas (p/p_0) é associada ao preenchimento de microporos (Thommes *et al.*, 2015). Os valores referentes à área superficial específica, ao diâmetro médio e ao volume dos poros *IN* e CAE estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores do volume do poro, diâmetro médio do poro e área superficial dos adsorventes *in natura* (*IN*) e carvão ativado de madeira de poda de eucalipto (CAE).

Parâmetros	<i>IN</i>	CAE
Diâmetro médio do poro (nm)	4,5	2,61
Volume do poro (cm ³ ·g ⁻¹)	0,007	0,18
Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	< 5	134

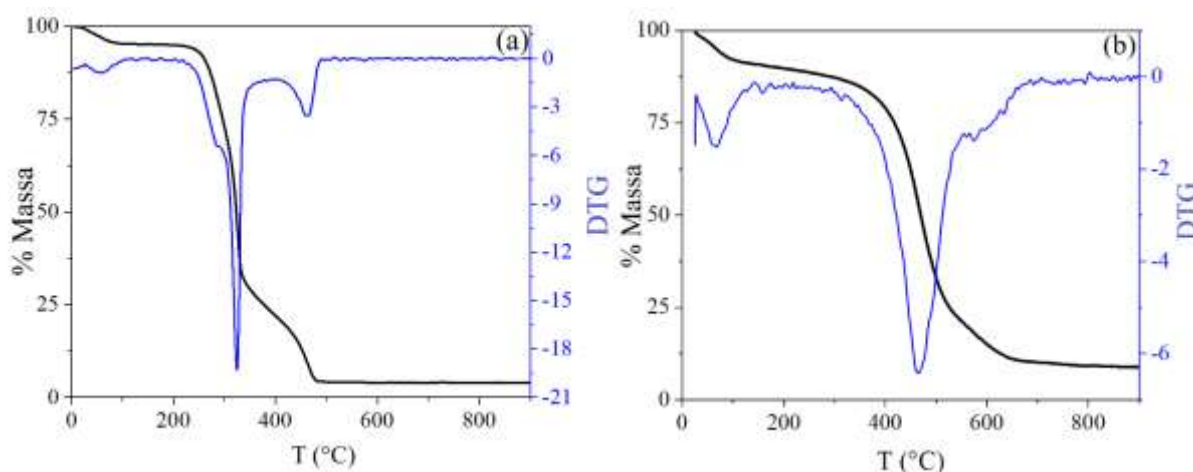
Fonte: Autora (2025)

A partir dos dados apresentados na Tabela 3, pode ser observado que o processo de ativação proporcionou um aumento tanto no volume de poros quanto na área superficial do CAE em relação ao *IN*. Além disso, observa-se redução do diâmetro médio dos poros. De acordo com Belhamdi *et al.* (2019), durante a ativação com H_3PO_4 ocorre degradação da estrutura lignocelulósica, promovendo a formação de cavidades. Com o aquecimento, o ácido se volatiliza, originando os poros. Além disso, o processo favorece a geração de cavidades externas interconectadas a meso e microporos.

4.3.2 Análise termogravimétrica

Na sequência, a análise termogravimétrica foi realizada para investigar a estabilidade térmica dos materiais *IN* e CAE. As curvas de TG e suas derivadas (DTG) estão apresentadas na Figura 7.

Figura 7 – Análise termogravimétrica dos adsorventes *IN* (a) e CAE (b).



Fonte: Autora (2025)

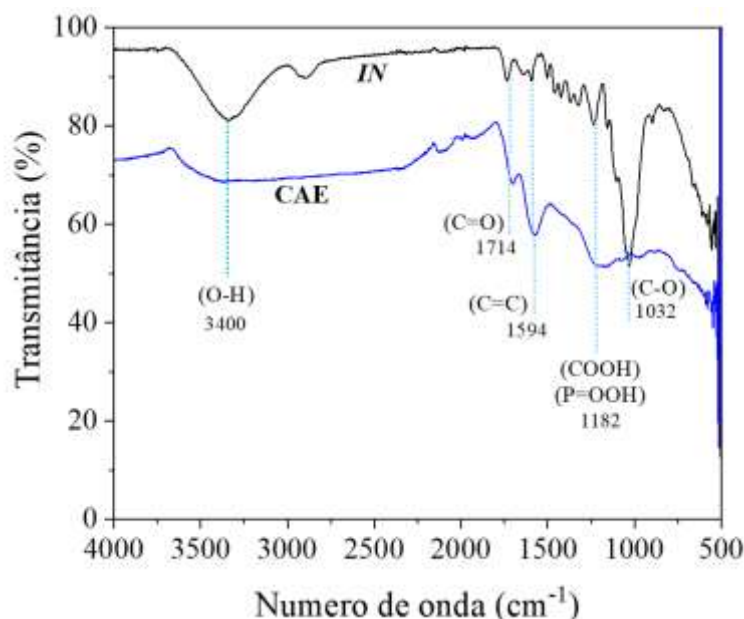
Na Figura 7 (a), observa-se que o material *IN* apresenta três etapas de perda de massa durante o aquecimento. A primeira perda ($\leq 8,9\%$), ocorrida em temperaturas abaixo de 105°C , pode estar relacionada à evaporação da água residual do processo de secagem e/ou da liberação da água de constituição (Mohammadpour *et al.*, 2025). A segunda perda, observada entre 220 a 325°C , está associada à decomposição térmica da celulose e da hemicelulose, principais constituintes da madeira de eucalipto, com perda de massa de até $48,9\%$ (Vijay *et al.*, 2025). A terceira perda, iniciada acima de 325°C , é provavelmente associada à degradação da lignina, devido à sua maior estabilidade térmica. Observa-se que esse material se decompõe completamente acima de 480°C , o que indica que o processo de carbonização deve ocorrer em temperaturas inferiores a esse valor, como a utilizada neste estudo ($T < 350^\circ\text{C}$).

Na Figura 7(b), observa-se que o CAE apresenta duas etapas distintas de perda de massa. A primeira, ocorrida em temperaturas inferiores a 105 °C, está relacionada à remoção da umidade residual. A segunda etapa corresponde a uma degradação mais significativa dos constituintes lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) resultando em uma perda de massa de aproximadamente 70% durante o processo de ativação ácida. Além disso, proporcionou o aumento da resistência térmica do adsorvente, atingindo decomposição completa acima de 600°C.

4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A análise FT-IR foi realizada com o objetivo de identificar e comparar os grupos funcionais presentes em suas superfícies. Os espectros de FT-IR obtidos estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 – Espectros de FT-IR dos adsorventes CAE e *IN*.



Fonte: Autora (2025)

Os espectros de FT-IR das amostras na Figura 8, mostram que os materiais apresentam diversos grupos funcionais. O adsorvente *IN* apresentou picos em torno de 1032 a 1500 cm⁻¹ relacionados a grupos funcionais presentes na celulose (-C-O) e na hemicelulose (grupamento -COOH), assim como a fração de lignina (-C=O) identificado na faixa de 1600 a 1750 cm⁻¹, presente na madeira do eucalipto. Além disso, a fração de glucuronoxilano e glucomanano em 3400 cm⁻¹ correspondente aos estiramentos das hidroxilas (OH) presentes nestes constituintes (Onagh; Hazrati; Jafarzadeh, 2024).

Além disso, se observa que o processo de ativação ácida com H_3PO_4 proporcionou uma maior formação de grupos oxigenados, identificados nos picos correspondentes a formação de éteres (P-O-C) e/ou ésteres (P=COOH), identificados em 1182 cm^{-1} , na superfície do CAE (Kumari *et al.*, 2025; Bayat; Alighardashi; Sadeghasadi, 2018).

4.3.4 Titulação de Boehm

Com o objetivo de aprofundar a caracterização da natureza química do material precursor (IN) e do CAE e complementar as informações previamente obtidas por meio do FT-IR, foi empregada a análise de titulação de Boehm. Essa metodologia permitiu a identificação qualitativa e a quantificação dos grupos funcionais oxigenados. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Concentração dos grupos ácidos e básicos nos adsorventes IN e CAE.

Adsorventes	Grupos ácidos ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)			Grupos básicos ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	
IN	$0,15 \pm 0,06$	$0,56 \pm 0,06$	$1,08 \pm 0,04$	$1,52 \pm 0,03$
CAE	$1,40 \pm 0,18$	$0,72 \pm 0,18$	$2,70 \pm 0,04$	$1,54 \pm 0,03$

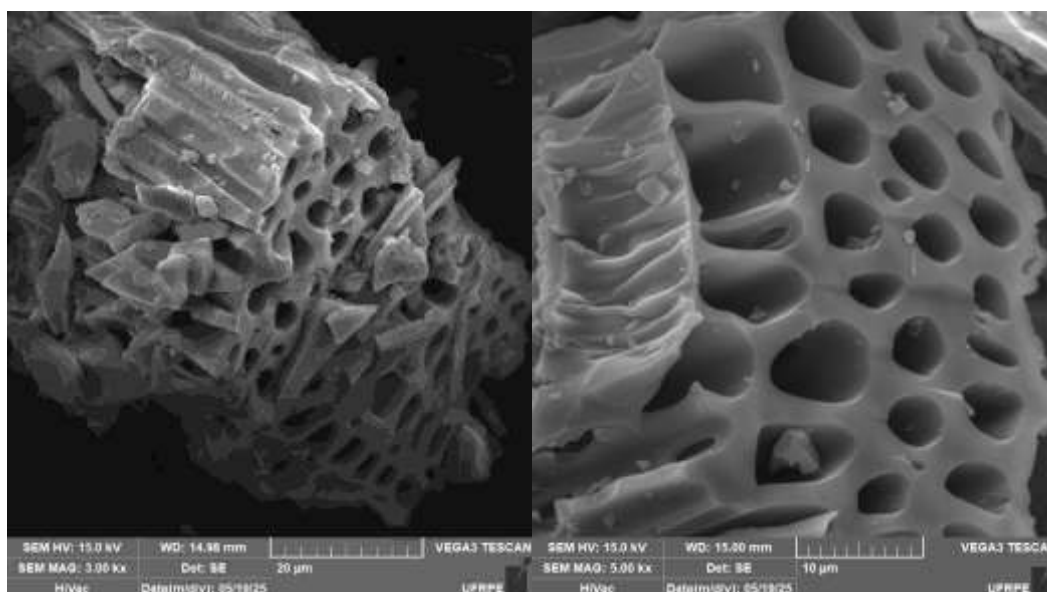
Fonte: Autora (2025)

De acordo com a Tabela 4, o tratamento térmico químico proporcionou uma maior formação de grupos fenólicos e carboxílicos na estrutura do CAE, confirmando os espectros obtidos no FT-IR. Além disso, se observa que os grupamentos básicos se mantiveram inalterados, não sendo afetados pela ativação ácida. Através dessa análise foi possível observar que a ativação influenciou na geração dos grupos formados na superfície do adsorvente, impactando diretamente as interações químicas envolvidas no processo adsorptivo.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva

Por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), foi possível avaliar e comparar a morfologia superficial do CAE. As micrografias obtidas estão apresentadas na Figura 9.

Figura 9 – Micrografias de MEV do CAE.



Fonte: Autora (2025)

Conforme pode ser observado na Figura 9, o material CAE a presença clara de cavidades, canais e orifícios distribuídos por toda a matriz. Essa morfologia altamente desenvolvida é resultado direto da ativação química com H_3PO_4 , que atua como agente desidratante e direcionador de porosidade durante o aquecimento, promovendo a abertura de canais e a remoção de fragmentos voláteis de forma controlada. Além disso, o H_3PO_4 pode atuar na estabilização da estrutura carbonácea, evitando seu colapso e permitindo a formação de uma rede rígida e altamente acessível. Essas observações são corroboradas pelos dados de composição elementar obtidos por EDS (Tabela 5).

Tabela 5 – Composição elementar do CAE obtida por EDS.

Adsorvente	Peso % dos elementos			
	C	O	P	Na
CAE	61,0	28,5	2,2	2,1

Fonte: Autora (2025)

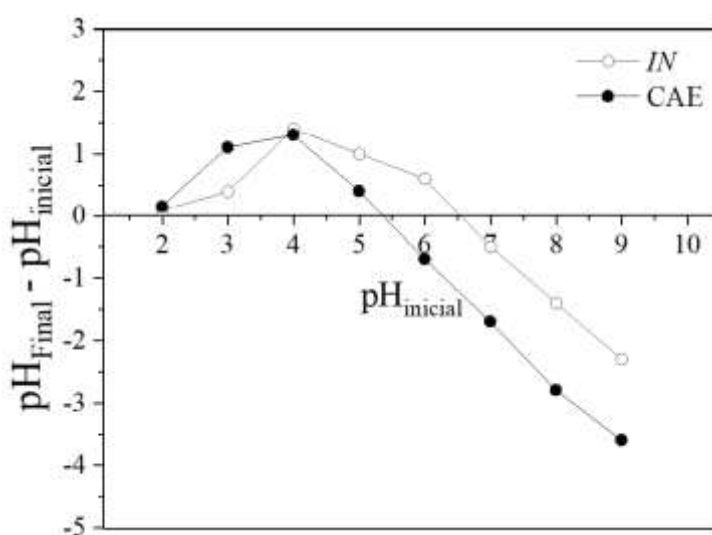
De acordo com os dados obtidos na análise de EDS (Tabela 5), se observa maior teor de carbono e oxigênio na estrutura do CAE. O alto teor de oxigênio está relacionado à inserção de grupos oxigenados na superfície, como observado nas análises de FT-IR e da titulação de Boehm. Além disso, foram detectados traços de fósforo, provenientes do agente ativante H_3PO_4 , indicando que esse elemento foi incorporado à estrutura, possivelmente na forma de éteres e/ou

ésteres, conforme observado no FT-IR. Também foram identificados traços de sódio, atribuídos ao processo de neutralização do carvão ativado por meio da lavagem com Na_2HCO_3 . Portanto, a ativação com H_3PO_4 não apenas altera a composição química superficial (como demonstrado por FT-IR), mas também melhora significativamente a estrutura física do adsorvente, conferindo-lhe maior capacidade para aplicações ambientais baseadas em processos de adsorção

4.3.6 pH de ponto de carga zero

O pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é uma caracterização que visa avaliar a carga superficial em função do pH da solução. Os valores de pH_{PCZ} obtidos para o CAE e seu precursor estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 - pH_{PCZ} para o adsorvente CAE e para o *IN*.



Fonte: Autora (2025)

Com pode ser observado na Figura 10, a intersecção da curva com o eixo horizontal da escala de $\text{pH}_{\text{inicial}}$, ocorreu em 6,5 e 5,4 para o *IN* e CAE, respectivamente. Tal redução foi causada provavelmente pela acidificação do material no processo de ativação, bem como a presença predominante de grupos ácidos em sua superfície, como observado nos resultados obtidos da titulação de Boehm.

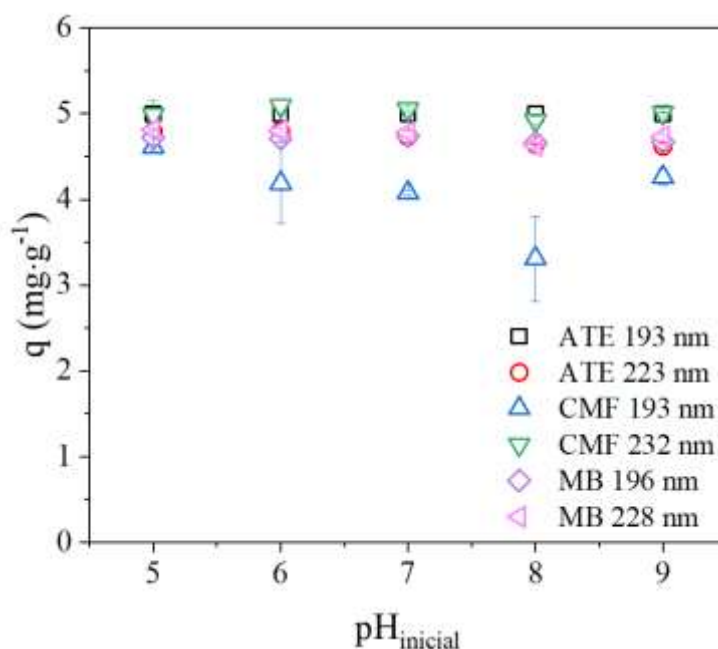
Ajustes no pH da solução podem influenciar a capacidade adsortiva, modificando a carga superficial do material. Desta forma, nos pH abaixo do pH_{PCZ} , a superfície torna-se positiva, favorecendo a adsorção de contaminantes aniônicos. Em pH acima do pH_{PCZ} , ocorre a liberação de H^+ , resultando em superfície carregada negativamente, o que beneficia a adsorção de espécies catiônicas (Albatrni; Qiblawey; Al-Marri, 2022).

4.6 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Os resultados referentes ao efeito da variação do pH da solução, da relação massa de adsorvente e o volume da solução, e da velocidade de agitação sobre o processo adsorptivo dos fármacos pelo CAE, em sistema de banho finito, são apresentados a seguir.

Além de influenciar a carga superficial do adsorvente, o pH da solução também pode afetar o grau de dissociação ou protonação do soluto. Os resultados referentes à influência do pH da solução no processo de adsorção dos fármacos, nos sistemas mono e bicomponente pelo CAE estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Efeito do pH da solução no processo adsorptivo dos fármacos ATE, CMF e MB pelo CAE. Condições: $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (mono) e $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (binário), $V.A = 100 \text{ rpm}$, $t = 120 \text{ min}$, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ e $m/V = 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.



Fonte: Autora (2025)

De acordo com a Figura 11, o pH inicial da solução não influenciou significativamente a capacidade de adsorção dos fármacos pelo CAE, com valores de q bastante semelhantes entre si, exceto para o fármaco CMF 193 nm, que apresentou maior dispersão nos dados. A variação nos percentuais de remoção (%R) foi inferior a 3,5% para a maioria dos compostos, enquanto para o CMF 193 a variação atingiu 28,4%. Desta forma, foi adotado o pH natural das soluções (pH 6) no qual foi removido de 97 a 100 % dos compostos.

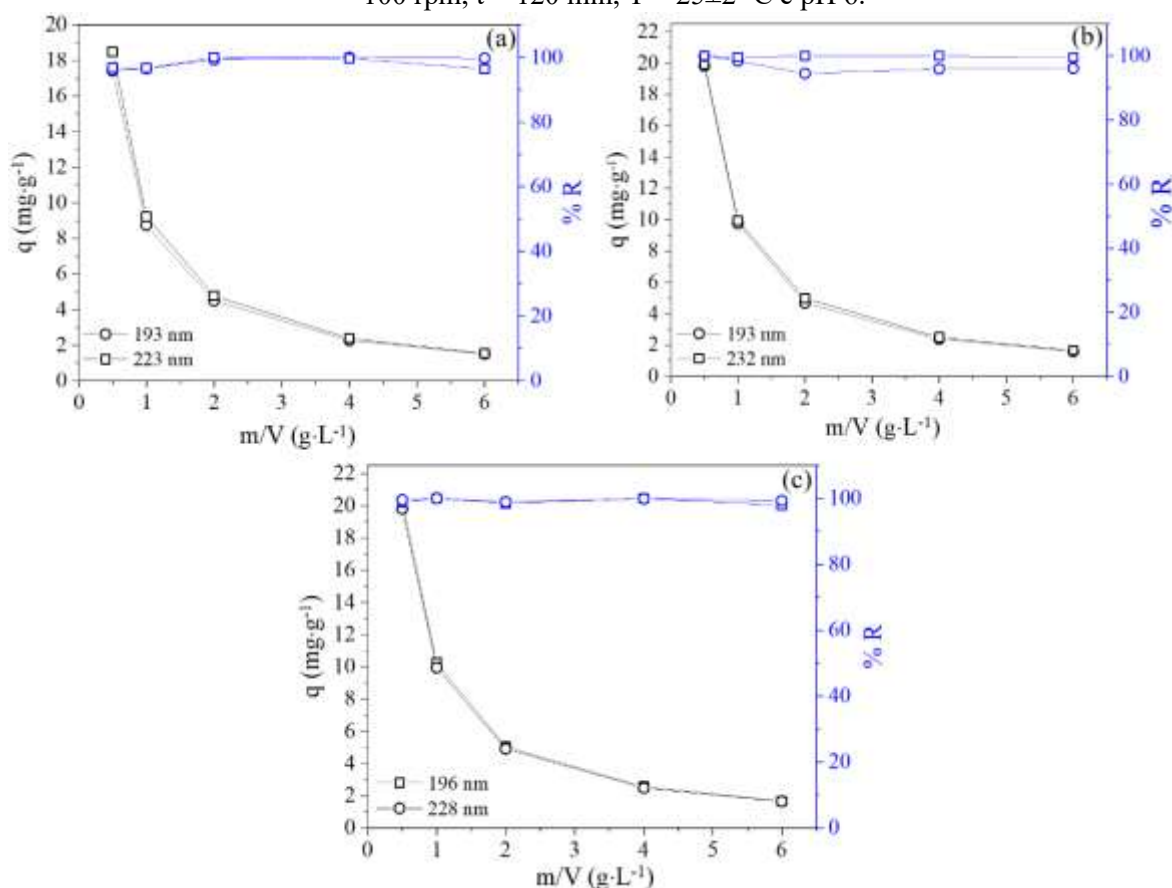
Neste pH, a superfície do CAE encontra-se carregada negativamente, considerando que seu pH_{PCZ} foi de 5,4. Como o ATE possui $\text{pK}_a = 9,6$ e o CMF de 12,4, ambos estão protonados

(devido aos grupamentos aminas presentes em ambos os fármacos). Desta forma, a alta remoção dos fármacos ocorre devido as interações eletrostáticas de atração entre as moléculas dos fármacos e a superfície do adsorvente. Mechnou *et al.* (2025) relatam em sua pesquisa que para favorecer as atrações eletrostáticas, os carvões ativados de caráter ácido ($\text{pH}_{\text{PCZ}} < 7$), deve-se manter o pH da solução entre o pH_{PCZ} do material e o pK_a do fármaco.

Entretanto, também foi observado alta remoção no pH 5, no qual tanto o CAE quantos os fármacos apresentam cargas positivas. Esta condição pode ser atribuída à presença de grupos oxigenados na superfície do adsorvente, previamente identificados por FT-IR e pela titulação de Boehm.

Outro parâmetro importante é a relação entre a massa do adsorvente e o volume da solução (m/V), pois afeta diretamente a eficiência do processo. Os resultados obtidos para o estudo da relação m/V estão apresentados na Figura 12.

Figura 12 – Influência da relação massa de adsorvente/volume da solução na remoção dos fármacos ATE (a), CMF (b) e MB (c) pelo CAE. Condições: $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (mono) e $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (binário), $V.A = 100 \text{ rpm}$, $t = 120 \text{ min}$, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ e $\text{pH } 6$.



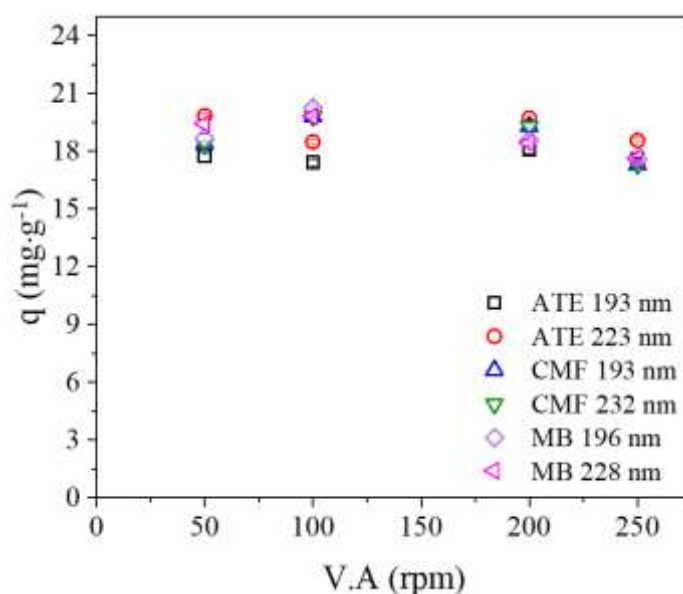
Fonte: Autora (2025)

Com base nos resultados da Figura 12, os sistemas mono e bicomponente apresentaram altos percentuais de remoção (%R) em todas as relações m/V, devido à maior disponibilidade de sítios ativos. No entanto, o excesso de adsorvente, para uma mesma concentração inicial, pode promover a não ocupação de todos os sítios ativos disponíveis, resultando na redução da capacidade adsortiva (Sajid *et al.*, 2022).

Visando obter a melhor relação entre o %R e a capacidade adsortiva, a relação m/V selecionada foi a correspondente ao ponto de interseção das curvas ($0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

A velocidade de agitação influencia diretamente a taxa de adsorção, pois contribui para a redução da espessura da camada limite ao redor das partículas e favorece a suspensão homogênea do adsorvente no meio, facilitando o contato entre as fases e acelerando o processo adsortivo (Allaoui *et al.*, 2024). A influência da V.A. na adsorção dos fármacos em solução pelo CAE está apresentada na Figura 13.

Figura 13 – Influência da velocidade de agitação na capacidade adsortiva dos fármacos ATE, CME e MB pelo CAE. Condições: $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (mono) e $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (binário), $t = 120 \text{ min}$, $\text{pH} = 6$, $m/V = 0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e $T = 25 \pm 2^\circ \text{C}$.



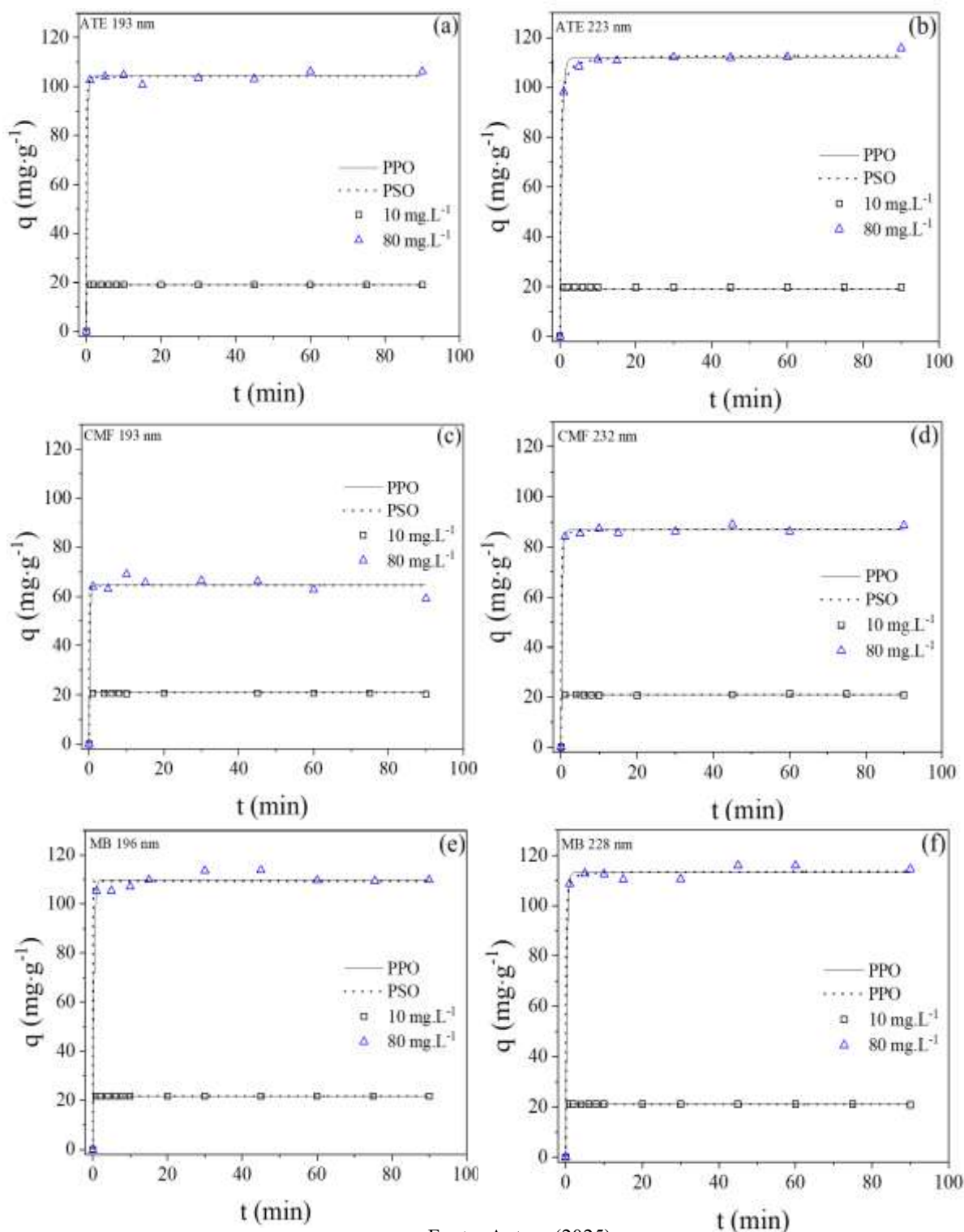
Fonte: Autora (2025)

Conforme a Figura 13, a velocidade de agitação (V.A) exerceu pouca influência na capacidade de adsorção do CAE, uma vez que, a diferença entre o maior e o menor valor foi inferior a 9%. No entanto, apenas em 250 rpm observou-se variação do %R entre 83% e 95%, possivelmente devido à aderência do adsorvente nas paredes do recipiente. Visando reduzir a dispersão dos dados, optou-se por adotar a velocidade de agitação de 50 rpm (remoção entre 95% e 100%) nos experimentos subsequentes.

4.7 EVOLUÇÃO CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da evolução cinética avalia a variação da capacidade adsorptiva do material em função do tempo. Desta forma, os modelos cinéticos de PPO e PSO foram aplicados aos dados cinéticos experimentais. Os resultados dos ajustes desses modelos estão apresentados na Figura 14, para quantificação dos fármacos por espectrofotômetro de ultravioleta visível (UV-Vis).

Figura 14 - Evolução cinética da adsorção dos fármacos ATE 193 nm (a), ATE 223 nm (b), CMF 193 nm (c), CMF 232 nm (d), MB 196 nm (e) e MB 228 nm (f) pelo CAE. Condições: $C_0 = 10$ e $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (mono) e 5 e $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada (binário), $V.A = 50 \text{ rpm}$, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$, $m/V = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.



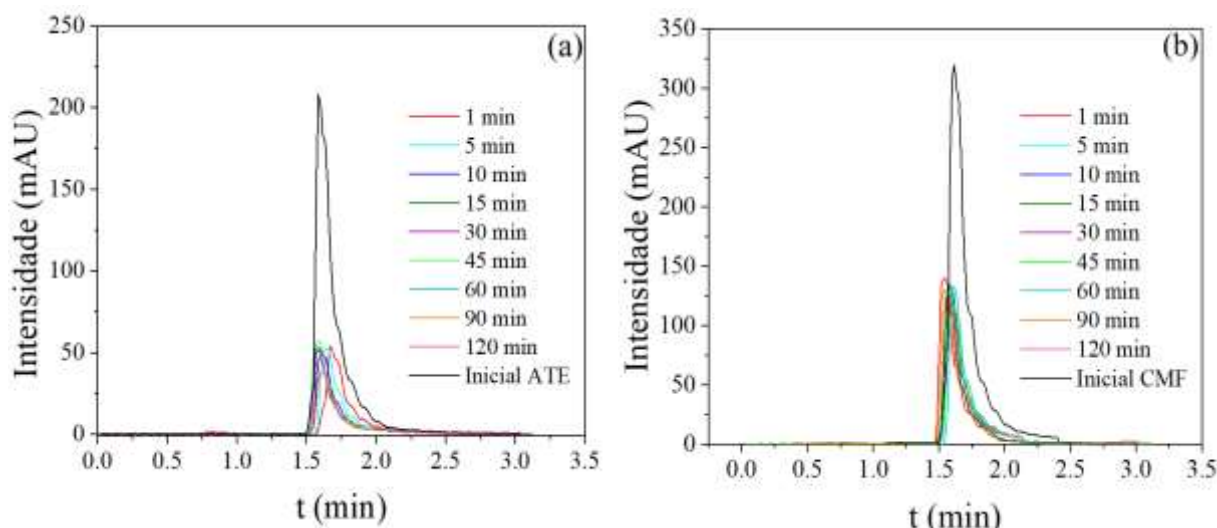
Conforme a Figura 14, o CAE apresentou elevada eficiência adsorptiva para os fármacos, tanto individualmente quanto em mistura, promovendo remoção completa (100%) para 10 mg·L⁻¹. Já para a concentração de 80 mg·L⁻¹ a remoção ficou em torno de 75%. A adsorção ocorreu de forma rápida, atingido o equilíbrio em até 5 min para ambos os fármacos, indicando ausência de limitações cinéticas. Tal comportamento é atribuído à alta área superficial e à ampla disponibilidade de sítios ativos do CAE, favorecendo a rápida interação com os analitos (Dávila *et al.*, 2024). Segundo Wozniak *et al.* (2025), a combinação de curto tempo de contato, alta taxa de remoção e elevada capacidade adsorptiva é decisiva na seleção de materiais de carbono para aplicações em escala piloto ou industrial.

Cabe destacar que foi conduzido um ensaio em branco, no qual a solução foi submetida às mesmas condições experimentais, porém na ausência do material adsorvente. Os resultados obtidos indicaram que a concentração inicial dos fármacos permaneceu inalterada ao longo do tempo de ensaio, demonstrando que não ocorreram perdas significativas por processos não relacionados à adsorção, como degradação espontânea, volatilização ou adsorção em superfícies do sistema experimental. Tal constatação reforça a confiabilidade dos dados obtidos nos experimentos com o adsorvente.

Ainda na Figura 14, observa-se que os modelos cinéticos de PPO e PSO apresentaram aparentemente bom ajuste aos dados experimentais, com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,99. Os parâmetros estimados estão disponíveis no APÊNDICE B. A ausência de região transiente ($q(t)$ entra em platô já no primeiro minuto) torna os dois modelos praticamente indistinguíveis: os parâmetros passam a ser pouco ou nada representativos (k pode aparecer muito grande, próximo de zero ou até não físico) e $R^2 \approx 1$ deixa de ter poder discriminante. A diferença mínima entre PPO e PSO decorre sobretudo de ruído experimental e da forma como cada equação aproxima uma curva essencialmente constante e não representa o mecanismo real do processo. Mesmo em altas concentrações (80 mg·L⁻¹), não houve uma fase de transição suficientemente definida para permitir o ajuste significativo às curvas modeladas.

Para confirma o comportamento apresentado na cinética, foi realizado a leitura das amostras do estudo cinético para a concentração de 80 mg·L⁻¹ de ambos os fármacos através da análise por CLAE. Os resultados estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Evolução cinética da adsorção dos fármacos ATE (a), CMF (b) via CLAE. Condições: $C_0 = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (mono), V.A = 50 rpm, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$, pH = 6, $m/V = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.



Fonte: Autora (2025)

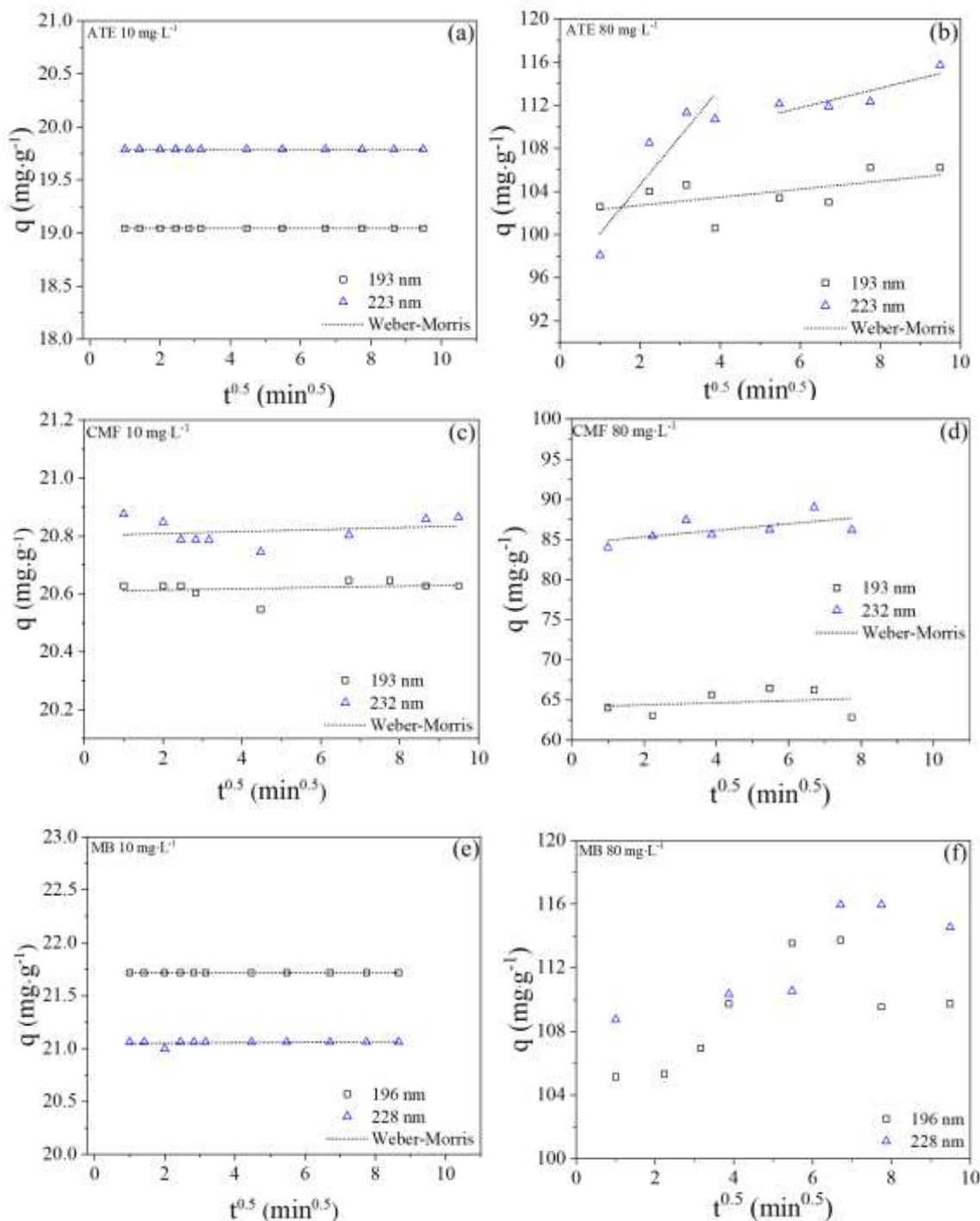
Os cromatogramas dos fármacos (Figura 15), comprovam que o processo adsorptivo foi rápido com o decaimento do pico já no primeiro minuto e estabilizando a partir deste ponto, estabelecendo o equilíbrio, com perfis de pico semelhantes. Dessa forma, independentemente da concentração, o sistema apresentou uma evolução cinética rápida, o que reforça que o adsorvente possui elevada capacidade e seletividade para os fármacos em estudos.

Com o objetivo de identificar a etapa controladora do processo de adsorção, foram realizados os ajustes dos dados experimentais ao modelo de Weber-Moris (Figura 16).

Com base nos dados apresentados na Figura 16, observa-se a ausência de trechos multilíneares para o ATE Figura 16 (a) e (b)) e para CMF (Figuras (c) e (d)) em ambas as concentrações e para a MB (Figura (e)) na menor concentração avaliada. Como a região transiente não pode ser observada, não é possível afirmar se o controle se refere a resistência no filme externo ou por difusão intrapartícula (ou ambos), visto que o regime controlado por transferência de massa ocorre antes do platô observado. Para a maior concentração ($80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), no sistema MB (Figura (f)) foi observado que os dados não apresentaram linearidade, indicando que mais de uma etapa é limitante do processo. Para o ATE para o λ 223 nm, apresenta dois segmentos de retas, caracterizados inicialmente pela resistência no filme externo e a segunda à resistência no interior dos poros do CAE. Nota-se a ausência da etapa de equilíbrio neste sistema.

É possível observar que o ajuste dos dados não passa pela origem, o que indica que o mecanismo de adsorção é complexo e não é controlado apenas pela difusão intrapartícula. Os parâmetros obtidos com ajustes das curvas estão apresentados no Apêndice C.

Figura 16 – Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris na adsorção dos fármacos ATE 10 mg.L⁻¹ (a), ATE 80 mg.L⁻¹(b), CMF 10 mg.L⁻¹ (c), CMF (80 mg.L⁻¹) (d), MB (10 mg.L⁻¹) (e), CMF (80 mg.L⁻¹) (f) pelo CAE.



Fonte: Autora (2025)

Além disso, foi realizado o ajuste dos dados ao modelo intrapartícula de Boyd. Para os sistemas que apresentaram múltiplos segmentos, o modelo proposto por Boyd apresentou comportamento não linear, impossibilitando a inferência da etapa controladora do processo

adsortivo. Entretanto para demais sistemas (os que não apresentaram região transiente), o modelo não apresentou convergência.

4.8 EQUILIBRIO ADSORTIVO

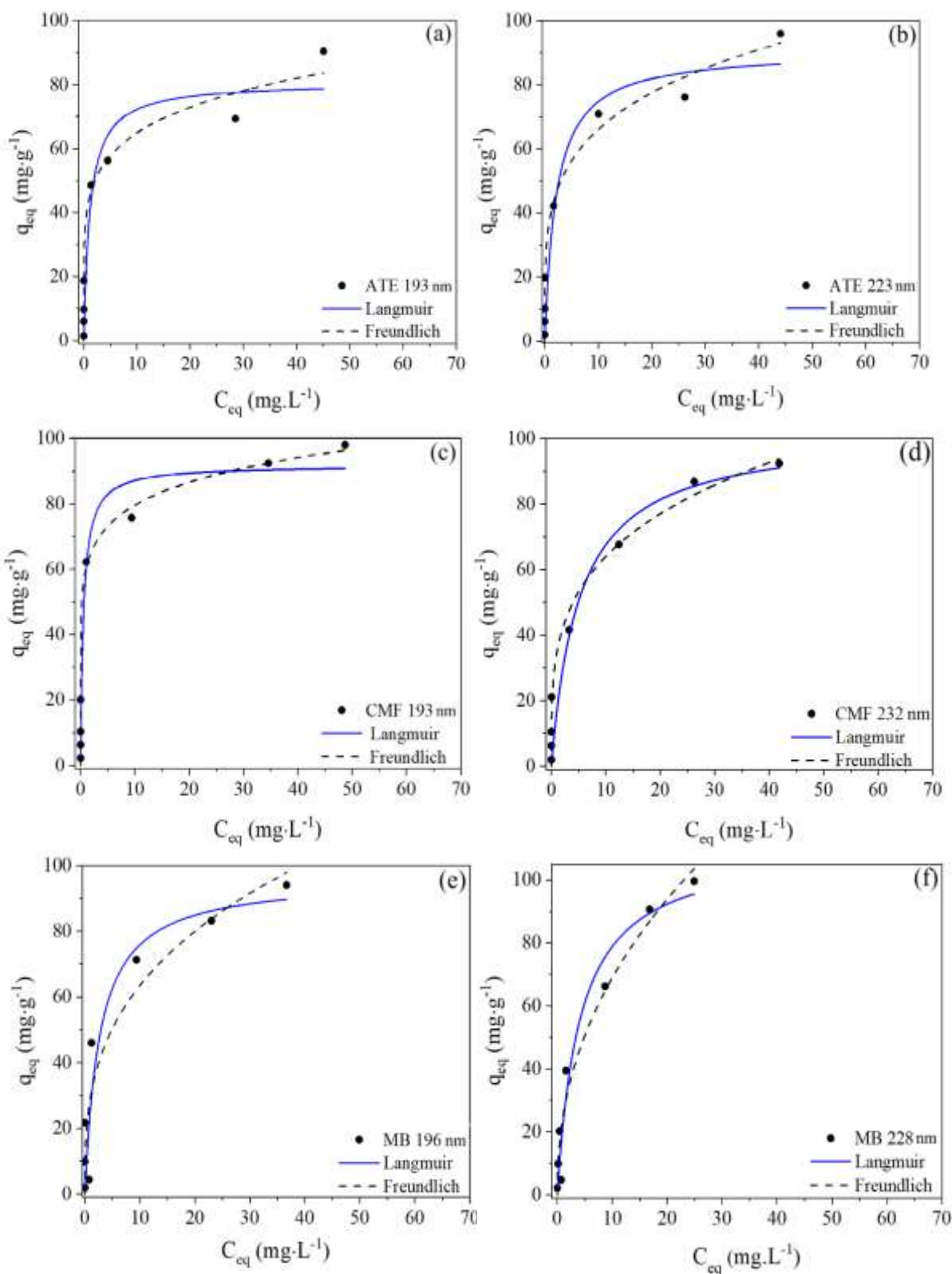
Por meio da aplicação de modelos de isothermas é possível obter parâmetros importantes, como a capacidade máxima de adsorção, informações sobre a heterogeneidade da superfície do material adsorvente e entender sua interação como o adsorvato. As isothermas de adsorção e os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich na forma não linear dos modelos estão apresentados na Figura 17.

As isothermas de adsorção obtidas para o ATE, CMF e MB, apresentadas na Figura 17, assemelham-se ao tipo L1, conforme a classificação proposta por Giles *et al.* (1960) (Figura 4, item 2.6). Este tipo de isoterma apresenta concavidade voltada para baixo, característica que indica alta afinidade entre o adsorvato e o adsorvente.

Apesar da utilização de concentrações relativamente elevadas para fármacos ($80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), não foi observado o aparecimento de um platô nas curvas, o que sugere que a saturação dos sítios ativos da superfície ainda não foi atingida. Os valores dos parâmetros dos modelos das isothermas estão descritos na Tabela 6.

Com base nos dados da Tabela 6, no geral o modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste aos resultados experimentais em relação ao modelo de Langmuir, exceto para o MB no λ de 196 nm, evidenciado pelos valores do R^2 . Esses resultados comprovam que a adsorção dos fármacos provavelmente ocorreu em uma superfície heterogênea, caracterizada por sítios de adsorção com diferentes energias de ligação. Além disso, a ausência de saturação dos sítios pode ser devido a formação de multicamadas.

Figura 17 – Isoterma de adsorção na adsorção dos fármacos ATE 193 nm (a), ATE 223 nm (b), CMF 193 nm (c), CMF 223 nm (d), MB 196 nm (e) e MB 228 nm (f). Condições: $C_0 = 1$ a $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, V.A = 50 rpm , $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,0$, $m/V = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $t = 30 \text{ min}$.



Fonte: Autora (2025)

Tabela 6 – Parâmetros obtidos para modelos Langmuir e Freundlich para adsorção dos fármacos ATE, CMF e MB.

ATE		193 nm		223 nm	
Parâmetros		Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich
K_L ($L \cdot mg^{-1}$)		$0,9 \pm 0,5$	-	$0,5 \pm 0,3$	-
K_F ($((mg \cdot g^{-1}) \cdot (L \cdot mg^{-1})^{1/n})$)		-	44 ± 8	-	39 ± 9
$q_{m\acute{a}x}$ ($mg \cdot g^{-1}$)		81 ± 9	-	91 ± 9	-
n		-	$5,9 \pm 2,1$	-	$4,3 \pm 1,3$
R^2		0,8995	0,9224	0,9234	0,9339
CMF		193 nm		232 nm	
Parâmetros		Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich
K_L ($L \cdot mg^{-1}$)		$1,9 \pm 1,1$	-	$0,2 \pm 0,1$	-
K_F ($((mg \cdot g^{-1}) \cdot (L \cdot mg^{-1})^{1/n})$)		-	$60,2 \pm 8,8$	-	$34,4 \pm 4,6$
$q_{m\acute{a}x}$ ($mg \cdot g^{-1}$)		$91,8 \pm 7,2$	-	102 ± 12	-
n		-	$7,7 \pm 2,8$	-	$3,7 \pm 0,6$
R^2		0,9335	0,9497	0,9386	0,9753
MB		196 nm		228 nm	
Parâmetros		Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich
K_L ($L \cdot mg^{-1}$)		$0,4 \pm 0,2$	-	$0,24 \pm 0,09$	-
K_F ($((mg \cdot g^{-1}) \cdot (L \cdot mg^{-1})^{1/n})$)		-	$29,5 \pm 9,6$	-	$24,6 \pm 4,1$
$q_{m\acute{a}x}$ ($mg \cdot g^{-1}$)		$96,2 \pm 12,8$	-	111 ± 12	-
n		-	$3,0 \pm 1,0$	-	$2,2 \pm 0,3$
R^2		0,8791	0,8559	0,9578	0,9625

Fonte: Autora (2025)

De acordo com Silva *et al.* (2025), esta característica pode contribuir para o reúso, já que, mesmo com a saturação das regiões superficiais, ainda podem existir sítios acessíveis para novas interações. Contudo, a formação de múltiplas camadas pode comprometer a estabilidade ao longo do tempo, devido à presença de ligações mais frágeis nas camadas superiores, o que pode levar à liberação parcial do adsorvato ou a modificações estruturais no adsorvente após sucessivos ciclos de utilização.

Os altos valores de K_F reforçam a afinidade dos fármacos ATE, CMF e da MB com o CAE, além dos elevados valores de $q_{m\acute{a}x}$ no modelo de Langmuir. Além disso, os valores de n variaram aproximadamente entre 1 e 10, indicando uma adsorção favorável (Nahar *et al.*, 2024).

Vale ressaltar, que o modelo de Sips não apresentou convergência aos dados experimentais, o que pode estar associado à natureza da superfície do adsorvente. Isto pode

ocorrer em sistemas nos quais a heterogeneidade superficial é pronunciada e não se observa uma tendência clara à saturação dos sítios de adsorção. Nesses casos, o modelo de Freundlich mostra-se mais apropriado, por assumir uma distribuição contínua de energias de adsorção sem impor um limite de saturação.

A eficiência do carvão ativado com H_3PO_4 oriundo da madeira de poda de eucalipto (CAE) utilizado neste estudo foi comparado com outros adsorvente reportados na literatura, empregados para remoção do ATE e do CMF. Esta comparação está apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 – Comparação da eficiência do CAE com outros adsorventes relatados na literatura para adsorção dos fármacos ATE e CMF.

Adsorvente	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	m/V ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	t_{eq} (h)	Modelo cinético	$q_{\text{máx}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Modelo Isoterma	Autores
Atenolol (ATE)							
Carvão de ramos de macieira	120	0,5	6	PSO	345	Langmuir	Marques <i>et al.</i> , 2018
Carvão da madeira de <i>Glyricidia sepium</i>	50	1,0	24	PSO	124	Sips	Ahmad <i>et al.</i> , 2020
Carvão de sementes de <i>Acer pseudoplatanus</i>	100	0,75	2	PSO	94	Freundlich	Tadic <i>et al.</i> , 2024
Carvão de poda de eucalipto	10	0,5	0,5	-	91	Freundlich	Este trabalho
Cloridrato de metformina (CMF)							
Óxido de grafeno	10	0,15	2,6	PSO	97	Freundlich	Zhu <i>et al.</i> , 2017
Hidrogel a base de polímero	100	0,8	1,0	PSO	169	Langmuir	Dave <i>et al.</i> , 2024
Carvão de folhas de alcachofra	10	0,5	0,75	PSO	30	Langmuir	Mahmoud <i>et al.</i> , 2020
Carvão de poda de eucalipto	10	0,5	0,5	-	102	Freundlich	Este trabalho

Fonte: Autora (2025)

Como evidenciado na Tabela 7, o carvão ativado de madeira de poda de eucalipto (CAE) apresentou desempenho superior em relação ao tempo de equilíbrio, removendo os contaminantes em um período significativamente menor do que os adsorventes relatados na

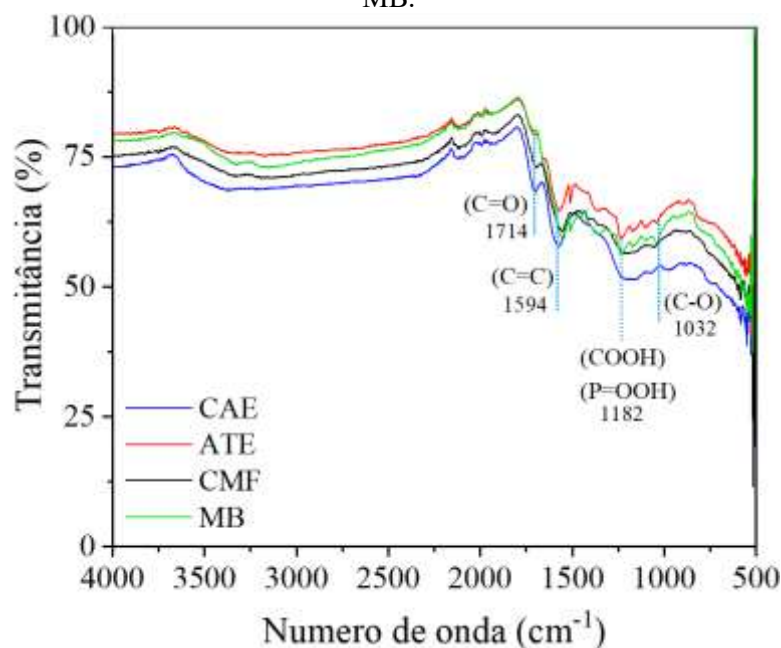
literatura. Sua capacidade adsortiva máxima ($q_{m\acute{a}x}$) também se mostrou comparável à de materiais avançados, como o óxido de grafeno, na adsorção de CMF, apesar da relação m/V ser maior, o tempo de equilíbrio foi 5 vezes menor.

Além disso, apresentou desempenho semelhante ao adsorvente preparado a partir de biomassas residuais, com exceção dos dados de Marques *et al.* (2018), cuja alta concentração inicial utilizada pelos autores justificou os valores mais elevados de $q_{m\acute{a}x}$. Esses resultados reforçam a eficiência do CAE, especialmente pela sua rápida cinética de adsorção, evidenciando seu potencial como material promissor para aplicações ambientais.

4.9 IDENTIFICAÇÃO DOS SÍTIOS DE ADSORÇÃO

A análise de FT-IR do CAE, realizada antes e após o processo de adsorção dos fármacos ATE, CMF e MB (Figura 18), permitiu avaliar a possível identificação dos sítios ativos (grupos funcionais) envolvidos na remoção desses compostos.

Figura 18 – Espectros de FT-IR do adsorvente CAE antes e após adsorção dos fármacos ATE, CMF e MB.



Fonte: Autora (2025)

Conforme apresentado na Figura 18, após o processo de adsorção observa-se o deslocamento ou redução na intensidade das bandas nos espectros de FT-IR do CAE, atribuído à presença dos fármacos ATE, CMF e com a mistura binária (MB). Tal comportamento foi evidenciado nos picos localizados em 1714 cm^{-1} , 1594 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} e 1032 cm^{-1} , indicando que grupos funcionais como éteres, ésteres e carbonilas contribuem para a adsorção.

Além disso, a formação de novos picos nas regiões entre 1594 a 1032 cm^{-1} indica a presença do fármaco ATE, inclusive na mistura binária, sugerindo sua adsorção sobre grupos funcionais como C=C, COOH/P=OOH e C–O. Esses resultados reforçam o papel dos grupos carboxílicos na interação entre os fármacos e o carvão ativado, evidenciando sua relevância no processo de adsorção.

4.10 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

Para avaliar a possibilidade de regeneração do CAE, foi realizado dois procedimentos, uma regeneração via foto-Fenton e outra através do processo de dessorção, empregando eluentes. A Tabela 8 apresenta os percentuais de remoção (%R) e degradação (%D) dos fármacos avaliados em um ciclo adsorptivo utilizando o processo de regeneração via POA foto-Fenton.

Tabela 8 – Percentual de remoção (%R) e degradação (%D) dos fármacos ATE, CMF e da MB por POA foto-Fenton. Condições adsorção: $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, V.A = 50 rpm, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, pH = 6,0, m/V = $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e t = 0,5 h e na degradação a m/V = $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Fármaco	λ_c	Ciclo		
		%R	%D	%R
ATE	193 nm	100	44	65
	223 nm	100	80	76
CMF	193 nm	100	97	28
	232 nm	100	44	65
MB	196 nm	100	55	36
	228 nm	100	36	76

Fonte: Autora (2025)

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, o processo foto-Fenton demonstrou alta eficiência na degradação (%D), mas não conseguiu manter o desempenho da remoção (%R) da primeira adsorção na segunda. A acentuada queda na eficiência de remoção na segunda adsorção (CMF reduzido para 28%) indica prováveis danos estruturais no material, possivelmente devido à oxidação do carvão. Tal comportamento foi semelhante ao caso relatado por Khurana *et al.* (2025) ao avaliarem a reutilização do carvão ativado de caroço de azeitona, via processo Fenton com ultrassom. Eles relatam que o uso de oxidantes fortes, como o H_2O_2 , muitas vezes pode levar ao colapso dos poros e a perda de locais de interação.

Com o objetivo de alcançar uma maior eficiência na regeneração do CAE, foi realizado um estudo utilizando diferentes eluentes. Para o NaOH não foi possível quantificar a dessorção, pois foi observada visualmente a decomposição do carvão. Os resultados desse estudo estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Percentual de remoção (%R) e dessorção (%d) dos fármacos ATE, CMF e da MB por eluentes. Condições adsorção: $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V.A = 50 \text{ rpm}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,0$, $m/V = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $t = 0,5 \text{ h}$ e na dessorção $m/V = 0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Fármaco	λ_c	Eluente	Ciclo		
			%R	%d	%R
ATE	193 nm	HCl	99	ND	93
		NaCl	99	ND	92
		H ₂ O	100	27	76
	223 nm	HCl	99	39	100
		NaCl	99	36	100
		H ₂ O	99	48	68
CMF	193 nm	HCl	96	64	84
		NaCl	96	37	83
		H ₂ O	100	8	92
	232 nm	HCl	97	62	90
		NaCl	97	83	96
		H ₂ O	100	8	92
MB	196 nm	HCl	96	1	91
		NaCl	96	ND	93
		H ₂ O	100	45	81
	228 nm	HCl	96	29	89
		NaCl	97	2	94
		H ₂ O	100	26	77

ND = não dessorveu

Fonte: Autora (2025)

De acordo com os dados apresentados na Tabela 9, os eluentes HCl e NaCl foram mais efetivos para dessorção do CMF. Porém não apresentou eficiência na dessorção para ATE no λ

193 nm e para a MB. Embora, alguns eluente tenha apresentado baixa capacidade dessortiva, os percentuais de remoção dos fármacos (%R) mantiveram-se elevados na segunda adsorção, com uma redução média de 7% no seu reuso. Essa manutenção dos valores de %R pode estar relacionada à presença dos íons Cl^- , que podem ter favorecido a formação de interações hidrofóbicas entre as moléculas orgânicas, permitindo a continuidade da adsorção independentemente da remoção completa dos fármacos previamente adsorvido conforme Olusegun *et al.* (2024).

4.11 ESTUDO DE ECOTOXICIDADE

Os resultados do teste de toxicidade com sementes de *Eruca sativa* (Rúcula), *Brassica oleracea* (Couve) e *Lactuca sativa* (Alface) estão apresentados na Tabela 10. Para o controle positivo (0,3% de ácido bórico), nenhuma germinação foi verificada.

Tabela 10 - Resultados de toxicidade com sementes após o processo adsorativo dos fármacos ATE, CMF e MB pelo CAE.

Sementes	<i>Eruca sativa</i> (Rúcula)		<i>Brassica oleracea</i> (Couve)		<i>Lactuca sativa</i> (Alface)	
	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR
Controle Negativo	100	1,0	100	1,0	100	1,0
ATE antes	100	1,0	99	0,94	99	0,97
ATE após adsorção	70	0,83	60	0,70	100	1,0
CMF antes	100	0,88	93	0,95	90	0,94
CMF após adsorção	66	0,91	100	1,0	99	1,0
MB antes	100	1,00	100	1,0	83	1,0
MB após adsorção	62	0,83	83	0,83	100	1,0

IG = Índice de germinação e ICR - Índice de crescimento radicular

Fonte: Autora (2025)

Conforme apresentado na Tabela 10, as sementes de rúcula (*Eruca sativa*) e couve (*Brassica oleracea*) demonstraram sensibilidade a todas as soluções analisadas após o processo de adsorção. Em contraste, as sementes de alface (*Lactuca sativa*) apresentaram aumento nos valores do Índice de Germinação (IG%) em todas as amostras tratadas, sugerindo menor sensibilidade. Esses resultados reforçam a relevância do uso de múltiplas espécies em bioensaios de toxicidade, dado que a resposta biológica pode variar significativamente entre diferentes organismos vegetais.

Apesar do processo de filtração, partículas finas do CAE permaneçam suspensas nas soluções, pode formar barreiras físicas sobre a superfície das sementes, o que pode ter

comprometido a germinação, consequentemente, afetando negativamente o desenvolvimento inicial. Também pode ser observado na Tabela 10, que todos os valores obtidos para o Índice de Crescimento Radicular (ICR) foram superiores a 0,80. De acordo com o critério proposto por Young *et al.* (2012), valores abaixo deste limiar indicam inibição significativa do crescimento radicular. Dessa forma, os dados sugerem que, embora haja efeitos sobre a germinação em algumas espécies, o crescimento das raízes não foi comprometido pelas amostras tratadas.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os resultados deste estudo demonstraram a eficácia dos carvões ativados produzidos a partir de biomassas residuais na remoção dos fármacos atenolol (ATE) e cloridrato de metformina (CMF), tanto em sistemas isolados quanto em mistura. Os três carvões ativados, obtidos a partir da casca de amendoim e das madeiras de poda de umbaúba e eucalipto, apresentaram capacidade de adsorção. Entre eles, o carvão ativado da madeira de poda de eucalipto (CAE) destacou-se, apresentando elevada área superficial e estrutura micro a mesoporosa. A presença de diversos grupos funcionais ácidos na superfície do CAE favoreceu a adsorção dos fármacos em estudo.

A análise dos parâmetros operacionais indicou que o pH da solução e a velocidade de agitação não exerceram influência significativa sobre a eficiência de adsorção. A remoção dos fármacos ocorreu de maneira extremamente rápida, alcançando 100% de eficiência nos primeiros minutos de contato, caracterizando um processo de adsorção praticamente instantâneo. Os modelos cinéticos PPO e PSO não representaram adequadamente a adsorção observada. Além disso, foi constatado que o mecanismo de adsorção é complexo e não é controlado apenas pela difusão intrapartícula.

Os dados de equilíbrio ajustaram-se melhor ao modelo de Freundlich, evidenciando um processo de adsorção heterogêneo, com formação de multicamadas. Mesmo sob concentrações elevadas ($80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), o CAE não atingiu a saturação, o que reforça a presença de muitos sítios ativos disponíveis. Comparado a outros adsorventes descritos na literatura, o CAE teve como maior vantagem a alta capacidade de adsorção combinada com o baixo tempo de equilíbrio. A análise funcional da superfície sugeriu que a adsorção dos fármacos pode estar relacionada à interação com grupos como éteres, ésteres e carbonilas presentes no adsorvente.

No estudo de regeneração, a aplicação de eluentes como água, NaCl e HCl demonstrou potencial para reúso do CAE, embora não tenha promovido uma dessorção eficiente, o que resultou em redução na eficiência de remoção. No entanto, o volume de eluente utilizado foi 5 vezes menor que o utilizado no processo de adsorção. Quanto ao ensaio de toxicidade, não foi observado inibição significativa do crescimento radicular das sementes estudadas.

Dessa forma, os resultados reforçam o potencial de materiais lignocelulósicos como adsorventes sustentáveis e eficazes para o tratamento de efluentes contendo fármacos, com destaque para o carvão ativado de madeira de poda de eucalipto.

Diante dos resultados obtidos no presente trabalho, têm-se como sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar o aumento da concentração inicial dos fármacos visando alcançar a saturação do CAE e propor modelo cinético que represente o comportamento instantâneo adsorptivo;
- Realizar estudos complementares com relação a dessorção dos fármacos visando definir as condições operacionais que leve a um maior número de ciclos de adsorção/dessorção;
- Realizar estudo em coluna de leito fixo;
- Avaliar a adsorção dos fármacos em soluções de efluente sintético e/ou real;
- Estudar o aumento de escala em sistema de leito fixo.

REFERÊNCIAS

- AJIBOYE, T. O.; OLADOYE, P. O.; OMOTOLA, E. O. Adsorptive reclamation of pharmaceuticals from wastewater using carbon-based materials: A review. **Kuwait Journal of Science**. v.51, 100225, 2024.
- AHMAD, A. A.; DIN, A. T. M.; YAHAYA, N. K. E. M.; KARIM, J.; AHMAD, M. A. Atenolol sequestration using activated carbon derived from gasified *Glyricidia sepium*. **Arabian Journal of Chemistry**. v.13, p.7544-7557, 2020.
- AKABARI, A. H.; SOLANKI, D. K.; PATEL, S. K.; DESAI, P.; JAINISHA, G.; PATEL, B.; XÁ, B. N.; XÁ, K. V. Development and validation of a novel simultaneous equation and Q-absorbance ratio method for the quantitative estimation of atenolol and hydrochlorothiazide in combined tablet dosage forms: A green analytical chemistry approach. **Green Analytical Chemistry**. v.12, 100224, 2025.
- ALAKAYLEH, Z. Sulfuric acid-activated carbon from guava leaves for paracetamol adsorption. **Results in Engineering**. v. 25, 103685, 2025.
- ALAYANDE, A. B.; JEE, H.; KANG, D.; JANG, J. K.; CHAE, K. J.; HWANG, M. H.; KIM, C.; CHAE, S.; KIM, I. S.; CHUANH, C. Y.; YANG, E. Membrane and adsorption Technologies for eficiente hydrogen sulfide removal from biogas: A review focused on the advancement of key componentes. **Process safety and Environmental Protection**, v. 186, p. 448-473, 2024.
- ALBATRNI, H.; QIBLAWEY, H.; AL-MARRI, M. Walnut shell based adsorbents: A review study on preparation, mechanism, and application. **Journal of Water Process Engineering**. v.45, 102527, 2022.Ma
- ALLAOUI, I.; MOURABIT, M.; ARFOY, B.; HADRI, M.; BARHOUN, A.; DRAOUI, K. Adsorption equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies on the removal of paracetamol from wastewater using natural and HDTMA-modified clay. **Desalination and Water Treatment**, v. 318, 1000345, 2024.
- AMBRÓSIO-ALBUQUERQUE, E. P.; CUSIOLI, L. F.; BERGAMASCO, R.; GIGLIOLLI, A. A.S.; LUPEPSA, L.; PAUPITZ, B. R.; BARBIERI, P. A.; BORIN-CARVALHO, L. A.; PORTELA-CASTRO, A. L. B. Metformin environmental exposure: A systematic review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**. v.83, 103588, 2021.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **RDC nº 166, de 24 de julho de 2017: Dispõe sobre a validação de métodos analíticos**. Brasília: ANVISA, 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br>. Acesso em: 04 jul. 2025.
- APINYAKUL, N. CHANPPE, S.; KAEWTRAKULCHAI, N. KHEMASIRI, N.; EIAD-UA, A.; ASSAWASAENGRAT, P. Synthesis of nanoporous carbon from brewer waste by hydrothermal carbonization assisted Chemical activation of carbamazepine adsorption. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 9, 100716, 2024.
- ARUMUGAM, A.; LEE, K. E.; NG, P. Y.; SHAMSUDDIN, A. S.; ZULKIFLI, A.; GOH, T. L. Pharmaceuticals as emerging pollutants: Implications for water resource management in Malaysia. **Emerging Contaminants**. v.11, 100470, 2025.
- ASUQUO, E.; MARTIN, A.; NZEREM, P.; SIPERSTEIN, F.; FAN, X. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent:

Equilibrium, kinetics and characterization studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 679-698, 2017.

BAYAT, M.; ALIGHARDASHI, A.; SADEGHASADI, A. Fixed-bed column and batch reactors performance in removal of diazinon pesticide from aqueous solutions by using walnut shell-modified activated carbon. **Environmental Technology e Innovation**. v. 12. p. 148-159, 2018.

BARBIERI, P. A.; RIBEIRO, I. P. M. LUPEPSA, L.; GIGLIOLL, A. A. S.; PAUPITZ, B. R.; MELO, R. F.; MELLO, E. V. S. L.; CASTRO, A. L. B. P.; CARVALHO, L. A. B. Metformin-induced alterations in gills of the freshwater fish *Astyanax lacustris* (Lutken, 1875) detected by histological and scanning electron microscopy. **Ecotoxicology**, v. 31, p. 1205-1216, 2022.

BELHAMDI, B.; MERZOUGUI, Z.; LAKSACI, H.; TRARI, M. The removal and adsorption mechanisms of free amino acid l-tryptophan from aqueous solution by biomass-based activated carbon by H_3PO_4 activation: Regeneration study. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. v.114, 102791, 2019.

BONA, N. P.; AGUIAR, M. S. S.; SPOHR, L.; PEDRA, N. S.; SANTOS, F. S.; SARAIVA, J. T.; ALVEZ, F. L.; MEINE, B. M.; RECAR, V.; FARIAS, I. V.; ORTMAM, C. F.; SPANEVELLO, R. M.; REGINATTO, F. H.; STEFANELLO, F. M. Protective action of *Cecropia pachystachya* extract and enriched flavonoid fraction against memory deficits, inflammation and oxidative damage in lipopolysaccharide challenged mice. **Journal of Ethnopharmacology**. v.318, 117081, 2024.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; DOTTO, G. L.; DURAN-VALLE, C. J. Adsorption in Water Treatment. In: **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**. Elsevier, 2019.

BOONSTRA, H.; BAAT, M. L.; MEER, F. BESSELINK, H. ROESSINK, I.; KRAAK, M. H. S. Capturing temporal variation in aquatic ecotoxicological risks: Chemical- versus effect-based assessment. **Science of The Total Environment**. v.967, 178797, 2025.

BOYD, G.E.; ADAMSON, A. W.; MYERS, L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites II. Kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, 69(11), p. 2836-2848.

CAMPOS, N. F.; SALES, D. C. S.; RODRÍGUEZ-DIAZ, CELMY, M. B. M. B. DUARTE, M. M. B. Adsorption of naphthenic acids on peanut shell activated carbon: Batch and fixed-bed column study of the process. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 188, p. 633-644, 2022.

CAVALCANTI, V. O.; SILVA, F. S.; SANTANA, I. L. S.; SILVA, M. G.; SANTANA, R. M. R.; MOTTA SOBRINHO, M. A.; NAPOLEÃO, D. C. Preparation and characterization of composites based on pyrite and zinc oxide and their effects on the degradation of β -blocking drugs: Advanced oxidation, kinetics and toxicity. **Chemical Engineering Research and Design**. v.216, p.486-498, 2025.

CHONG, Z. T.; SOH, L. S.; YONG, W. F. Valorization of agriculture wastes as biosorbents for adsorption of emerging pollutants: Modification, remediation and industry application. **Results in Engineering**. v. 17, 100960, 2023.

CHUKWUNEKE, J. L.; ORUGBA, H. O.; SINEBE, J. E.; NONSO, U. C.; OKORO, V. I.; OLISAKWE, H. C. Optimization of cyanide adsorption from cassava wastewater using

phosphoric acid-functionalized activated carbons derived from livestock keratin waste via in-situ and ex-situ activation routes. **Desalination and Water Treatment**. v.320, 100834, 2024.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira: grãos – safra 2024/25, sétimo levantamento**. Brasília: CONAB, 2025. Disponível em: Conab - Safra Brasileira de Grãos

DAVE, P. N.; CHOPDA, L. V.; KAMALIYA, B. P. Adsorption of Metformin hydrochloride and sodium diclofenac over Gum ghatti-*g-poly*(NIPAM-*co*-AA)/-o-MWCNT. **Next Materials**. v.4, 100190, 2024.

DAVILA, V. J.; SILVEIRA, F. S.; COSTA, L. R. C.; NUNES, K. G. P.; FÉRIS, L. A. Paracetamol and Atenolol mitigation by Fenton and adsorption in-simultaneous process – Adsorbent regeneration and QSAR eco-toxicity prediction. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**. v.22, 100972, 2024.

DING, H.; TONG, G.; JINGCHUN, S.; OUYANG, J.; FANGGE, Z.; ZHOU, Z.; ZHOU, N.; ZHONG, M. Regeneration of methylene blue-saturated biochar by synergistic effect of H₂O₂ desorption and peroxymonosulfate degradation. **Chemosphere**, v. 316, 137766, 2023.

DÍAZ-BLANCAS, V.; OCAMPO-PÉREZ, R.; LEYVA-RAMOS, R.; ALONSO-DÁVILA, P. A.; MORAL-RODRÍGUEZ, A. I. 3D modeling of the overall adsorption rate of metronidazole on granular activated carbon at low and high concentrations in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 349, p. 82-91, 2018.

DIXIT, D.; THANEKAR, P.; BHANDARI, V. M. Enhanced degradation of metformin using surface-coated vortex diodes. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 193, 109572, 2023.

DONG, L.; LI, S.; HUANG, J.; LI, W. J.; ALI, M. Co-occurrence, toxicity, and biotransformation pathways of metformin and its intermediate product guanilurea: Current state and future prospects for Enhanced biodegradation strategy. **Science of The Total Environment**, v. 921, 171108, 2024.

DRDANOVÁ, A. P.; TULIPÁNOVÁ, A. IMREOVÁ, Z.; KRIVONAKOVÁ, N.; STANOVÁ, A. V.; GRABIC, R.; FEHÉR, M.; SVITKOVÁ, V.; NEMCEKOVÁ, K.; SÍPOS, R.; RYBA, J.; MACKULAK, T. Comprehensive analysis of Pharmaceutical and illicit drugs contamination in thermal swimming pools: Occurrence, distribution, and potential impact. **Environmental Pollution**, v. 368, 125775, 2025.

ET-TANTENY, R.; ALLAOUI, A.; MANSSOURI, I.; EL AMRANI, B.; DRAOUI, K. Kinetic and isotherm studies of nickel and cadmium ions adsorption onto Clay-Chitosan composite. **Results in Chemistry**. v.13, 102056, 2025.

FÁTIMA, N.; USMAN, M.; YUSAF, A.; BOKHARI, T. H.; AKRAM, N.; REHMAN, S.; HAIDER, S.; SIDDIQ, M.; BHATTI, M. A.; CHEEMA, M. A. Unveiling the role of solubilization of metformin hydrochloride assimilated in nonionic surfactants mediated mixed micellar assemblies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.703, 135263, 2024.

FEDERAÇÃO INTERNACIONAL DE DIABETES (IDF). Atlas IDF 10ª Edição. IDF, 2022. Disponível em: [Atlas IDF Diabetes 2021 | IDF Diabetes Atlas](#).

FINLAYSON, K. A.; LEUSCH, F. D. L.; MERWE, J. P. V. Review of ecologically relevant *in vitro* bioassays to supplement current *in vivo* tests for whole effluent toxicity testing - Part 1: Apical endpoints. **Science of The Total Environment**. v. 851, 157817, 2022.

FIORIO, M. S.; BUTZGE, J. C.; APEL, M.A. Chemical composition, production, biological properties, and patent registrations of *Eucalyptus* spp. pyroligneous extract: A systematic review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v.193, 107155, 2025.

FREUNDLICH, H. M. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 57, p. 385-470, 1906.

GAMA, B. M. V.; SANTOS, J. H. L.; NASCIMENTO, G. E.; NOVAIS, M. E. D.; CAMPOS, N. F.; FREITAS, R. A.; ROSRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; SALES, D. C. S.; BARBOSA, C. M. B. M.; DUARTE, M. M. B. Adsorption of cadmium and copper using biochar obtained from the residue of the second-generation ethanol production: kinetics and equilibrium study. **Chemical Engineering Communications**. v.211, 0098-6445, 2024.

GAO, J.; LI, L.; DUAN, L.; YANG, M.; ZHOU, X.; ZHENG, Q.; OU, Y.; LI, Z.; LAI, F. Y. Exploring antibiotic consumption between urban and sub-urban catchments using both parente drugs and related metabolites in wastewater-based epidemiology. **Science of The Total Environment**, v. 827, 154171, 2022.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A system of CClassifications of Solution Adsorption Isotherms, and Its Use Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973–3993, 1960.

GODOY, I. J. **Como são denominados os tipos de amendoim**. Disponível em: www.infoamendoim.com.br/site/artigostecnico. 2021.

HE, R.; CHEN, L.; MU, C.; RE, M.; WU, B. Correlations between China's socioeconomic status, disease burdens, and pharmaceuticals and personal care product levels in wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 463, 132867, 2024.

HEINONEN, E.; SIVAN, P.; JIMÉNEZ-QUERO, A.; LINDSTROM, M. E.; WOHLERT, J.; HENRIKSSON, G.; VILAPLANA, F. Pattern of substitution affects the extractability and enzymatic deconstruction of xylan from *Eucalyptus* wood. **Carbohydrate Polymers**. v. 353, 123246, 2025.

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

HOU, Z.; WANG, S.; ZOU, Q.; SHAO, H.; XU, G. Radiolysis pf cardiovascular drug atenolol in aqueous solution by electron beam: Effect of water componentes and persulfate addition. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 184, 109458, 2021.

HU, X.; HAIBO, S.; ZHOU, Y.; AL-DHABI, N. A.; CHEN, L.; JIANG, H.; YANG, Y.; TANG, W.; JIANG, L.; WU, Z. Room temperature synthesis of imine-based COFs to construct Z-type heterojunction BI/RTCOF-1Acb for photocatalytic degradation of antibiotic tetracycline and its byproduct toxicity. **Surfaces and Interfaces**. v. 68, 106703, 2025.

HUANG, T.; GOU, J.; LU, G. Ultraviolet-coupled advanced oxidation processes for anti-COCID-19 drugs treatment: Degradation mechanisms, transformation products and toxicity evolution. **Chemosphere**, v. 303, 134968, 2022.

HUMAYUN, S.; HAYYAN, M.; ALIAS, Y. A review on reactive oxygen species-induced mechanism pathways of Pharmaceutical waste degradation: Acetaminophen as a drug waste model. **Journal of Environmental Sciences**, v. 174, p. 688-713, 2025.

HUSSAIN, A.; SUMEL, A.; HASSAN, M. Z.; ALZAL, O.; ASIRI, Y. I.; KUMAR, P.; DUA, K.; WEBSTER, T. J.; ALTAMIMI, A. S.; ALTAMIMI, M. A. Pharmaceutical contaminants in aquatic systems, conventional and green strategies. Recent updates, challenges and policies, and potential outcomes. **Journal of Molecular Liquids**. v. 389, 122905, 2023.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). Relatório Anual 2023. Brasília. <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-annual-iba2023-r.pdf>>

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). **Orientação sobre validação de métodos analíticos (DOQ-CGCRE-008)**. Revisão 09, 2022 Acesso em 28 de maio de 2023. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?torganismo=calibensaios.

IQBAL, M. S.; ZHU, H.; XI, Y. L. Effect of chloramphenicol on the life table demography of *Brachionus calyciflorus* (Rotifera): A multigenerational study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 237, 113525, 2022.

IVANTSOVA, E.; MARTYNIUK, C. A synthesis on the sub-tethal toxicity of atenolol, a beta-blocker, in teleost fish. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 102, 104236, 2023.

IZNILLAH, W.; FULAZZAKY, M. A.; HASTUTI, A.; NANDIYANTO, A. B. D.; FIANDINI, M.; MUDA, K. Novel insights into curcumin adsorption: Kinetics and mechanisms of decolorization using Pondoh snake fruit seed biochar. **Next Research**. v. 2, 100405, 2025.

JIANG, L.; LIU, Y.; LIU, S.; HU, X.; ZENG, G.; HU, X.; LIU, S.; LIU, S.; HUANG, B.; LI, X. Fabrication of β -cyclodextrin/poly (l-glutamic acid) supported magnetic graphene oxide and its adsorption behavior for 17 β -estradiol. **Chemical Engineering Journal**. v.308, p. 597-605, 2017.

KHEMIS, I. B.; AOUBAINI, F.; KNANI, S.; LAMINE, A. B. Diclofenac sodium drug adsorption isotherm on carbon xerogels via an advanced two layers model with two energies. **Materials Chemistry and Physics**. v. 321, 128620, 2024.

KHURANA, P.; SRAN, S.; DAS, R. K.; SILVA, L. S.; BRAR, S. K. High-capacity adsorption of fluoxetine using olive-stone derived activated biochar: insights into efficiency and mechanism. **RSC Advances**. v.15, p. 20330-20340, 2025.

KIM, H. S.; YUN, Y. H.; SHIM, W. G.; YOON, S. D. Preparation of atenolol imprinted polysaccharide based biomaterials for a transdermal drug delivery system. **Journal of Drug delivery Science and Technology**, v. 59, 101893, 2020.

KUMAR, I.; LOMESH, S. K.; SINGH, D.; KUMAR, P.; AHRIR, P.; KUMAR, S. Volumetric, ultrasonic, conductometric and UV-visible analysis of molecular interactions between metformin hydrochloride and dulcitol in aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 396, 124089, 2024.

KUMARI, A.; KAUSHIK, K.; SHANKAR, A.; ANEJA, R.; CHAUHAN, A.; SAINI, V. K. Influence of hierarchical porosity on the adsorption selectivity of activated carbons prepared via different activation methods for biogas upgradation. **Fuel**. v.399, 135651, 2025.

- KUNENE, P. N.; MAHLAMI, P. N.; NDLOVU, N. Adsorption of antiretroviral drugs, abacavir, nevirapine, and efavirenz from river water and wastewater using exfoliated graphite: Isotherm and kinetic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 360, 121200, 2024.
- LAGERGREN, S. Sobre a teoria da chamada adsorção de substâncias solúveis. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1889.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.
- LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495-504, 2016.
- LI, B.; YANG, L.; WANG, C.; ZHANG, Q.; LIU, Q.; LI, Y.; XIAO, R. Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes. **Chemosphere**, v. 175, p. 332-340, 2017.
- LIN, Z.; JIN, Y.; LI, Y.; CHEN, J.; ZHUANG, X.; MO, P.; LIU, H.; CHEN, P.; LV, W.; LIU, G. Leaf-like ionic covalent organic framework for the highly efficient and selective removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs: Adsorption performance and mechanism insights. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 645, p. 943-955, 2023.
- LIU, Y.; SUN, Y.; TAO, Y. Insight into the fate of 8-hydroxyquinoline and o-aminophenol in the treatment of antibiotic production wastewater by adsorption method: Synergistic or competitive adsorption. **Journal of Water Process Engineering**, v. 58, 104777, 2024.
- MAHMOUD, M. E.; EL-GHANAM, A. M.; SAAD, S. R.; MOHAMED, R. H. A. Promoted removal of metformin hydrochloride anti-diabetic drug from water by fabricated and modified nanobiochar from artichoke leaves. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v.18, 100336, 2020.
- MARQUES, S. C. R.; MESTRE, A. S.; MACHUQUEIRO, M.; GOTVAJN, A. Z.; MARINSEK, M.; CARVALHO, A. P. Apple tree branches derived activated carbons for the removal of β -blocker atenolol. **Chemical Engineering Journal**, v.345, p.669-678, 2018.
- MARTINS, T. A.; TOVAR, B. C. A.; PEREIRA, J.; SÁ, F. S.; OLIVEIRA, T. F. Removal of amoxicillin, phenol, and diethyl phthalate using activated carbon from murici seeds (*Byrsonima crassifolia* L. Kunth). **Desalination and Water Treatment**, v.322, 101134, 1025.
- MASUQUE, J.; MANJATE, M. J.; SANTOS, E. V.; MATAVEL, C. E.; PROTÁSIO, T. P.; HEIN, P. R.; TRUGILHO, P. F. Combustion and energy performance of non-commercial *Corymbia* and *Eucalyptus* wood for use in cogeneration systems in Brazil. **Energy** 360, v.1, 100004, 2024.
- MAZIERSKI, P.; BIELINSKA, A.; SIEDLECKA, E.; MEDYNSKA, A. Z.; PIECZNSKA, A. Role of operating parameters in photoelectrocatalytic degradation of anticancer drugs: Ifosfamide, 5-fluorouracil and imatinib using CdS/TiO₂. **Journal of Water Process Engineering**, v. 51, 103460, 2023.
- MECHNOU, I.; BENABDALLH, A.; CHHAM, A.; RACHDI, Y.; HLAIBI, M.; EL KARTOUTI, A.; SALEH, N.; Activated carbons for effective pharmaceutical adsorption: Impact of feedstock origin, activation agents, adsorption conditions, and cost analysis. Results in Engineering. v.27, 105966. **Results in Engineering**, v.27, 105966, 2025.

- MEI, Q.; QIU, Z.; JIANG, J.; LI, M.; WANG, Q.; HE, M. Ozonolysis of ketoprofen in polluted water: Reaction pathways, kinetics, removal efficiency, and health effects. **Journal of Environmental Sciences**, v. 147, p. 451-461, 2025.
- MELLITI, A.; TOUIHRI, M.; KOFRONOVÁ, J.; HANNACHI, C.; SELLAOUI, L.; PETRICIOLET, A. B.; VURM, R. Sustainable removal of caddicine and acetaminophen from water using biomass waste-derived activated carbon: Synthesis, characterization, and modelling. **Chemosphere**, v. 355, 141787, 2024.
- MELO, A. B.; SILVA, P. H. M.; A, S. L.; SILVA, J. G. M.; FERRAZ, A. V.; ROCHA, S. M. G.; ALMEIDA, M. N. F.; ARAÚJO, M.; GODINHO, T.; NETO, T. C. C.; MOULIN, J. C.; VIDAURRE, G. B. Productivity and wood quality traits of *Corymbia* and *Eucalyptus* species in two soil water deficit sites. **Industrial Crops and Products**. v.219, 119141, 2024.
- MIAO, S.; SHENG, Y.; XIA, X.; CHEN, W.; ZHANG, H.; LI, K. A promising peanut shell-derived biochar via ultrasonic-assisted P/O codoping for simultaneous adsorption of cadmium(II) and tetracycline from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 12, 116642, 2025.
- MICHELON, A.; BORTOLUZ, J.; RAOTA, C. S.; GIOVANELA, M. Agro-industrial residues as biosorbents for the removal of anti-inflammatories from aqueous matrices: An overview. **Environmental Advances**. v. 9, 100261, 2022.
- MIYAH, Y.; MESSAOUDI, N. E.; BENJELLOUN, M. ACIKBAS, Y.; SENOL, Z. M.; CIGEROGLU, Z.; MALDONADO, E. A. L. Advanced applications of hydroxyapatite nanocomposite materials for heavy metals and organic pollutants removal by adsorption and photocatalytic degradation: A review. **Chemosphere**, v. 358, 142236, 2024.
- MOHAMMADPOUR, A.; DOLATABADI, M.; BONTEMPI, E.; SHAHVANI, E. Synthesis and characterization of novel lignocellulosic biomass-derived activated carbon for dye removal: Machine learning optimization, mechanisms, and antibacterial properties. **Biomass and Bioenergy**. v.192, 107490, 2025.
- MOHAPATRA, S.; TONG, X.; MUKHERJEE, S.; DUBEY, M.; SUBHASH, S.; LUHUA, V.; HOEK, J. P.; GIN, K. Y. Comprehensive insights on the detection, occurrence and modelling of pharmaceuticals in surface water, groundwater, and drinking water treatment plants. **Journal of Hazardous Materials Advances**. v.18, 100707, 2025.
- MUNIOZGUREN, P. A.; GALVIS, E. A. S.; BUSSEMAKER, M.; PALMA, R. A. T.; LEE, J. A review on pharmaceuticals removal from waters by single and combined biological, membrane filtration and ultrasound systems. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 76, 105656, 2021.
- NAHAR, A.; HOSSAIN, S.; DAS, A.; AKBOR, M. A.; AKTHAR, U. S.; ALAM, M. S.; PINKY, N. S.; RAHMAN, M. A.; HASAN, M.; AFROSE, F. Preparation of carbon aerogel from waste newspaper for adsorption of antidiabetic drug residue from aqueous system. **Journal of Daudi Chemical Society**. v.28, 101924, 2024.
- NASCIMENTO, Ronaldo F.; LIMA, Ari C. A.; VIDAL, Carla B.; MELO, Diego Q.; RAULINO, Giselle S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2 ed, Fortaleza: UFC, 2020a.
- NASCIMENTO, G. E. do; OLIVEIRA, M. A. S.; SANTANA, R. M. R.; RIBEIRO, B. G.; SALES, D. C. S.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; NAPOLEÃO, D. C.; MOTTA SOBRINHO, M. A. da; DUARTE, M. M. M. B. Investigation of paracetamol degradation using LED and UV-C photo-reactors. **Water Science & Technology**, v. 81, p. 2545-2558, 2020b.

OLUSEGUN, D. J.; SOUZA, G. O.; SUTULA, S.; OSIAL, M.; KRAJEWSKI, M.; PEKALA, M.; SOBCZAK, K.; FELIS, E.; KRYSINSKI, P. Methotrexate anti-cancer drug removal using Gd-doped Fe₃O₄: Adsorption mechanism, thermal desorption and reusability. **Groundwater for Sustainable Development**. v. 25, 101103, 2024.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). **Relatório global sobre hipertensão: a corrida contra um assassino silencioso**, 2023. Disponível em: Relatório global sobre hipertensão: a corrida contra um assassino silencioso (who.int).

ONAGH, S.; HAZRATI, H.; JAFARZADEH, Y. Application of modified PVC membranes with GO-ZnO nanoparticles in MBR: Sludge characteristics, fouling control and removal performance. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v.162, 105586, 2024.

ORUGBA, H. O.; OSAGIE, C.; UKPENUSIOWHO, D.; IGWEGBE, C. A.; ODIGIE, G. O. *In-situ* and *Ex-situ* synthesized activated carbons derived from *Raphia hookeri* kernels for ibuprofen adsorption in wastewater. **Desalinations and Water Treatment**, 100534, 2024.

PICCIN, J. S.; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A. DE; DOTTO, G. L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. *In: Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer, p.1-256. 2017.

PODIO, N. S.; SUN, C.; DUDLEY, A.; GAN, J. Enantioselective uptake and translocation of atenolol in higher plants. **Science of The Total Environment**, v. 904, 166720, 2023.

PUPO, C. H.; CALONEGO, F. W.; SOUZA, F. M. L.; SANSÍGOLO, C. A. Kraft pulp and chemical properties of *cecropia palmata* wood. **Journal of Tropical Forest Science**. v.31, 01281283, 2019.

RABANI, I.; PARK, H.; DASTGEER, G.; KHAN, S. U.; ALTAF, M.; KUMAR, Y. A.; KIM, M.; SEO, Y. S. Development of nanoscale uniform hexagonal zeolitic imidazole framework (ZIF-8) for the degradation of CAP and 5-flu anticâncer drugs. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 456, 115827, 2024.

RAJENDRAN, D.; VARGHESE, R. P.; DOSS C, G. P.; SHIVASHANKAR, M.; CHANDRASEKARAN, N. Interaction of antidiabetic formulation with nanoplastics and its binary influence on plasma protein. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 102, 1042449, 2023.

RIAH, A.; BOUSBA, S.; SALEM, D. B.; ALLAL, H.; BENAMIRA, S. B.; ALLM, M. D.; BOUGHERRARA, S.; ZAITER, A. Synthesis and adsorption efficiency of magnetically separable sawdust-based activated carbon for ibuprofen removal. **Surfaces and Interfaces**. v. 62, 106134, 2025.

RIBEIRO, A. C.; JANUÁRIO, E. F. D.; VIDOVIK, T. B.; VIEIRA, A. M. S.; DUARTE, E. C. N. F. A. BERGAMASCO, R. Synthesis of a novel functionalized biosorbent from mango stone and its application in the pharmaceutical's removal from water and a synthetic mixture. **Chemosphere**, v. 346, 140520, 2024.

RODRÍGUEZ-GONZALEZ, M. A.; DÍAZ-RODRÍGUEZ, N.; RUBIO-CARRIZO, M.; TAMAYO, A.; BELTRAN-HEREDIA, J.; RUBIO, F. Kinetic study of Pb(II) adsorption in polluted waters from tannic materials. **Journal of Water Process Engineering**. v.75, 108042, 2025.

ROUT, D. R.; JENE, H. M.; BAIGENZHENOV, O.; BANDEGHARAEI, A. H. Graphene-based materials for effective adsorption of organic and inorganic pollutants: A critical and comprehensive review. **Science of the Total Environment**, v. 863, 160871, 2023.

- ROVERI, V.; GUIMARÃES, L. L.; KIYOTANI, R. B.; ASSIS JUNIOR, W. R. A.; METROPOLO, A. P.; SANTOS, G. A.; RODRIGUES, A. Z.; PEREIRA, C. D. S.; CORREIA, A. T. Seasonal monitoring, ecological risk assessment, and prioritization of pharmaceuticals in a tropical semi-enclosed bay (Santos, São Paulo coast, Brazil). **Marine Environmental Research**. v.204, 106889, 2025.
- SAJID, M.; BARI, S.; REHMAN, M. S. U.; ASHFAQ, M.; GUOLING, Y.; MUSTAFA, G. Adsorption characteristics of paracetamol removal onto activated carbon prepared from Cannabis sativum Hemp. **Alexandria Engineering Journal**. v.61, p. 7203-7212, 2022.
- SALAHSHOORI, I.; JORABCHI, M. N.; GHASEMI, S.; DIBAZER, A. R.; VAHEDI, M. KHONAKDAR, H. A. MIL-53 (Al) nanostructure for nonsteroidal anti-inflammatory drug adsorption in wastewater treatment: Molecular simulation and experimental insights. **Processes Safety and Environmental Protection**, v. 1775, p. 473-494, 2023.
- SANTOS, V. H.; NASCIMENTO, G. E.; SALES, D. C. S.; SANTOS, J. H. L.; DÍASZ, J. M. R.; DUARTE, M. M. M. B. Preparation of adsorbents from agro-industrial wastes and their application in the removal of Cd^{2+} and Pb^{2+} ions from a binary mixture: Evaluation of ionic competition. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 184, p. 152-164, 2022.
- SCHNEIDER, T. L.; MÓDENES, A. N.; SCHEUFELE, F. B.; BORBA, C. E.; TRIGUEROS, D. E. V.; ALVER, H. J. Soybean hulls activated carbon for metronidazole adsorption: Thermochemical conditions optimization for tailored and Enhanced meso/microporosity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 177, 106339, 2024.
- SCHRODER, S.; ORTIZ, I.; ROMÁN, M. F. S. Electrochemical degradation of key drugs to treat COVID-19: Experimental analysis of the toxic by-products formation (PCDD/Fs). **Science of The Total Environment**, v. 906, 167660, 2024.
- SELIM, M.; TOUNSI, A.; GOMAA, H.; HU, N.; SHENASHEN, M. Addressing emerging contaminants in wastewater: Insights from adsorption isotherms and adsorbents: A comprehensive review. **Alexandria Engineering Journal**, v. 100, p. 61-71, 2024.
- SENO, Z. M.; MESSAOUDI, N. E.; CIGEROGLU, Z.; MIYAH, Y.; ARSLANOGLU, H.; BAGLAM, KAYA, E. S.; KAUR, P.; GEORGIN, J. Removal of food dyes using biological materials via adsorption: A review. **Food Chemistry**, v. 450, 139398, 2024.
- SHARMA, J.; MONIKA, J.; BHATNAGAR, A.; CHAUROSIA, A. K.; NIGAM, S. Pharmaceutical residues: One of the significant problems in achieving 'clean water for all' and its solution. **Environmental Research**. v. 215, 114219, 2022.
- SILVA, F. R.; LEMOS, C. R.; NAICO, A. A.; FACHI, M. M.; AMARAL, B.; PAULA, V. C.S.; RAMPON, D. S.; MAGALHÃES, F. B.; PROLA, L. D. T.; PONTAROLO, R.; FREITAS, A. M.; LIZ, M. V. Study of isoniazid degradation by Fenton and photo-Fenton processes, by-products analysis and toxicity evaluation. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**. v. 425, 113671, 2022.
- SILVA, F. S.; LIMA, M. V.; PEREIRA, D. R.; MELO, A. M. M. A.; CAVALCANTI, J. V. F. L.; GARCIA, R. R. P.; LUCENA, A. L.A.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; HONORATO, F. A.; NAPOLEÃO, D. C. Photocatalytic efficacy of pyrite in the degradation of antiretroviral drugs: *Biomphalaria glabrata* as a bioindicator of toxic and genotoxic effects. **Emerging Contaminants**. v. 11, 100416, 2025.
- SILVA, T.; BARBOSA, C.; GAMA, B.; NASCIMENTO, G.; DUARTE, M. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: Remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim. **Revista Materia**, v. 23, n. 1, 2018.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490-495, 1948.

SLOSARCZYK, K.; WOLNY, F.; WITKOWKI, A. J. Monitoring pharmaceuticals and personal care products to assess water quality changes and pollution sources in a drinking water reservoir catchment. **Water Resources and Industry**. v. 33, 100283, 2025.

SOUZA, P. R.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Detailed numerical solution of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 122, p. 298-307, 2017.

SOUZA, R. M.; QUESADA, H. B.; CUSIOLI, L. F.; KLEN, M. R. F.; BERGAMASCO, R. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) by agro-industrial by-product with Chemical and thermal modification: Adsorption studies and mechanism. **Industrial Crops and Products**, v. 161, 113200, 2021.

STANDO, K.; ZOGORNIK, P.; KOPIEC, M.; PIESZCZEK, M.; SUBASH, A.; NAEBE, M.; XUNGAI, W.; KANDASUBRAMANIAN, B. Biopolymer – A sustainable and efficacious material system for effluents removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 443, 130168, 2023.

SUBASH, A.; NAEBE, M. WONG, X. KANDASUBRAMANIAN, B. Biopolymer – A sustainable and efficacious material system for effluent removal **Journal of Hazardous Materials**. v.443, 130168, 2023.

SULTANA, M. ROWNOK, M. H.; SABRIN, M.; RAHAMAN, M. H.; ALAM, S. M. N. A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption, **Cleaner Engineering and Technology**, v. 6, 100382, 2022.

TADIC, T. T.; MOMCILOVIC, M. Z.; NASTASOVIC, A. B.; MARKOVIC, B. M.; NESIC, A.; BOJIC, A. L.; ONJIA, A. E. Novel eco-friendly sorbent derived from *Acer pseudoplatanus* seed for atenolol removal from pharmaceutical wastewater. **Journal of Water Process Engineering**. v. 64, 105564, 2024.

TEIXEIRA, V.; CARNEIRO, A.; LEITE, H.; TRUGILHO, P.; CARVALHO, A.; CASTRO, R. Selection of eucalyptus genotypes for charcoal production based on using multivariate analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v.179, 106444, 2024.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TIEN, C. Adsorption calculations and modeling. **Butterworth-heinemann series in chemical engineering**, 1994.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURA (USDA). Disponível em: https://ipad.fas.usda.gov/cropexplorer/cropview/commodityView.aspx?cropid=2221000&sel_year=2024&rankby=Production. 2024..

VAKILI, M. CAGNETTA, G.; DENG, S.; WANG, W.; GHOLAMI, Z.; GHOLAMI, F.; DASTYAR, W.; MOJIRI, A.; BLANEY, L. Regeneration of exhausted adsorbents after PFAS adsorption: A critical review. **Journal of hazardous Materials**, v. 471, 134429, 2024.

VERMA, A.; SHARMA, G.; KUMAR, A.; DHIMAN, P.; MOLA, G. T.; SI, C. Microplastic pollutants in water: A comprehensive review on their remediation by adsorption using various adsorbents. **Chemosphere**, v. 352, 141365, 2024.

- VIJAY, C.; ABHIJITH, E. P.; SUSHIL, S.; SATHEESH, A.; KANDASAMY, E. Sustainable activated carbon derived from biomass of *Borassus flabellifer*: Unveiling their potential as electrode in supercapacitors for triazolium ionic liquid-based systems. **Bioresource Technology**. v.429, 132520, 2025.
- VILLALOBOS, A. V.; HERNÁNDEZ, F.; SAFONT, D. F.; GONZÁLEZ, D. S.; ALVARADO, F. Q.; COY, A. M. B.; ESPERÓN, F.; MALDONADO, B. M.; GONZÁLEZ, J. M.; RUEPERT, C.; KONIG, S. E.; CASTILLO, J. R.; FONSECA, F. C.; PEÑA, K. B. A case study on Pharmaceutical residues and antimicrobial resistance genes in Costa Rica rivers: A possible Route of contamination for feline and other species. **Environmental Research**. v. 242, 117665, 2024.
- VINTHER, L.; BROHOLM, M. M.; SCHITTICH, A. R.; HAUGSTED, T.; MCKNIGHT, U. S.; DRABORG, H.; BJERG, P.; WUNSCH, U. J. Fluorescence spectroscopy as an indicator tool for pharmaceutical contamination in groundwater and surface water. **Chemosphere**. v.372, 114009, 2025.
- VOLKOVA, L.; HUTAPEA, F. J.; MICTCHELL, J. R.; MENDHAM, D. D.; WESTON, C. J. Eucalyptus pellita harvest residue management in sandy tropical soils – nutrient content, decomposition and potential emissions from burning. Trees, **Forests and People**. v.17, 100611, 2024.
- WANG, B.; XIE, Q.; SHA, Y.; LIU, J.; LIANG, D. Research progress on the preparation of bamboo-based activated carbon for CO₂ adsorption. **New Carbon Materials**. v.40, p. 317-332, 2025b.
- WANG, J.; GOU, J.; GOU, Y.; ZHANG, Y.; YU, P.; YE, Z.; QIAN, Y.; YOSHIMURA, C.; WANG, T.; ZHANG, L. Photochemical fate of β -blocker pindolol in riverine and its downstream coastal Waters. **Science of The Total Environment**, v. 927, 172236, 2024.
- WANG, X.; BAI, Y.; WANG, X.; SOL, D. Progress of peanut shell lignin-based multilayer graphene-like carbon nanosheets as novel electrochemical materials: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**. v.307, 142196, 2025a.
- WANG, Y.; CHEN, Y.; WANG, L.; MO, Y.; LIN, X.; GAO, S.; CHEN, M. Efficient removal of atrazine in wastewater by washed peanut shells biochar: Adsorption behavior and biodegradation. **Process Biochemistry**. v.154, p. 22-34, 2025c.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, 1963.
- WOZNIAK, A. B.; KAVACEVIC, D. Adsorption of ethyl-4-hydroxybenzoate and poly(sodium 4-styrenesulfonate) on activated carbons from *Hermetia illucens* pupal casings: characterization and regeneration. **Measurement**. v.252, 117367, 2025.
- WRONSKI, M.; TRAWINSKI, J.; SKIBINDKI, R. Antifungal drugs in the aquatic environment: A review on sources, occurrence, toxicity, health effects, removal strategies and future challenges. **Journal of Hazardous Materials**, v. 465, 133167, 2024.
- WU, L.; WANG, L.; HUANG, C.; GU, C.; TAN, W.; TIAN, Y.; MA, J. Advances in the detection of emerging contaminant metformin: A critical review. **Microchemical Journal**, v.200 110422, 2024
- WU, Q.; WU, X.; WANG, Z.; CAI, Z.; DAI, Y. Fermentation-synergized physical modification: Enhancing physicochemical properties and bioactivities of soluble dietary fiber from peanut shells. **Food Chemistry: X**. v. 29, 102667, 2025.

- YAN, L.; SONG, X.; MIAO, J.; MA, Y.; ZHAO, T.; YIN, M. Removal of tetracycline from water by adsorption with biochar: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 60, 105215, 2024.
- YILDIRIM, S.; KARABULUT, S. N.; CIÇEK, M.; HORSTKOTTE, B. Deep eutectic solvent-based ferrofluid for vortex-assisted liquid-liquid microextraction of nonsteroidal anti-inflammatory drugs from environmental Waters. **Talanta**, v. 268, 135372, 2024.
- YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, p. 182-186, 2012.
- ZAHID, M.; KHAN, Z. U. H.; SOL, J.; MUHAMMAD, N.; SABAHAHAT, S.; SHAH, N. S.; IQBAL, J. Biochar-derived photocatalysts for pharmaceutical waste removal, a sustainable approach to water purification. **Applied Surface Science Advances**. v. 26, 100721, 2025.
- ZAIDAN L. E. M. C. PINHEIRO R. B. SANTANA R. M. R. CHARAMBA L. V. C. NAPOLEÃO D. C. SILVA V. L. Evaluation of efficiency of advanced oxidative process in degradation of 2-4 dichlorophenol employing UV-C radiation reactor. **Rev. Eletrônica Gest., Educ. Tecnol. Ambient.** 21, 147–157, 2017.
- ZAMA, F. E., ZHU, Y., REID, B. J., SUN, G. The role of biochar properties in influencing the sorption and desorption of Pb (II), Cd(II) and As(III) in aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 127-136, 2017.
- ZARE, M. R.; MENGELIZADEH, N.; AGHDAVODIAN, G.; ZARE, F.; ANSARI, Z.; HASHEMI, F.; MORADALIZADEH, S. Adsorption of acid red 18 from aqueous solutions by GO-COFe₂O₄: Adsorption kinetic and isotherms, adsorption mechanism and adsorbent regeneration. **Desalination and Water Treatment**, v. 317, 100219, 2024.
- ZHANG, H.; XUE, K.; BING, W.; WENFENG, R.; SUN D.; SHAO, C.; SUN, R. Advances in lignin-based biosorbents for sustainable wastewater treatment. **Bioresource Technology**. v. 395, 130347, 2024.
- ZIMMERMANN, S.; REVEL, M.; BOROWSKA, E.; HORN, H. Degradation and mineralization of anti-cancer drugs Capecitabine, Bicalutamide and Irinotecan by UV-irradiation and ozone. **Chemosphere**, v. 356, 141780, 2024.
- ZHU, S.; LIU, Y.; LIU, A.; ZENG, G.; JIANG, L.; TAN, X.; ZHOU, L.; ZENG, W.; LI, T.; YANG, C. Adsorption of emerging contaminant metformin using graphene oxide. **Chemosphere**. v.179, p.20-28, 2017.

APÊNDICE A - Curvas analíticas usada na quantificação dos fármacos.

Curvas analíticas	
Espectroscopia UV-Vis (Faixa de 1 a 12 mg·L ⁻¹)	Equações
ATE 193 nm	$C = 6,9305 A - 0,7341$
ATE 223 nm	$C = 28,9055 A - 0,1152$
CMF 193 nm	$C = 14,2975 A - 0,272$
CMF 232 nm	$C = 13,4121 A - 0,9922$
MB 196 nm	$C = 9,1731 A - 0,412$
MB 228 nm	$C = 19,0077 A - 0,0184$
CLAE (Faixa de 1 a 90 mg·L ⁻¹)	Equações
ATE 223 nm	$A = 28,441 C + 58,171$ ($r = 0,98$)
CMF 232 nm	$A = 37,856 C + 63,092$ ($r = 0,99$)

Fonte: Autora (2025)

APÊNDICE B - Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem (PSO) e pseudo-segunda ordem (PSO), para adsorção dos compostos dos fármacos ATE, CMF e MB pelo CAE. (continua)

ATE (10 mg·L⁻¹)		193 nm		223 nm	
Parâmetros		PPO	PSO	PPO	PSO
k_f (min ⁻¹)		35,55*	-	35,45*	-
k_s (g · mg ⁻¹ · min ⁻¹)		-	0,042 ± 0,001	-	0,050 ± 0,001
q_{eq}		19,05 ± 0,01	19,05 ± 0,05	19,79 ± 0,001	19,793 ± 0,001
$q_{eq\ exp}$		19,05 ± 0,01		19,789 ± 0,001	
R^2		1	0,9995	1	0,9993
CMF (10 mg·L⁻¹)		193 nm		232 nm	
Parâmetros		PPO	PSO	PPO	PSO
k_f (min ⁻¹)		51,44*	-	55,73*	-
k_s (g · mg ⁻¹ · min ⁻¹)		-	0,011 ± 0,003	-	0,087 ± 0,261
q_{eq}		20,56 ± 0,05	20,56 ± 0,01	20,87 ± 0,07	20,89 ± 0,09
$q_{eq\ exp}$		20,16 ± 0,65		20,71 ± 0,30	
R^2		0,99951	0,9999	0,9987	0,9987
MB (10 mg·L⁻¹)		196 nm		228 nm	
Parâmetros		PPO	PSO	PPO	PSO
k_f (min ⁻¹)		35,64*	-	8,70 E ⁶ *	-
k_s (g · mg ⁻¹ · min ⁻¹)		-	-2,86 E ⁻¹⁴ *		- 0,033 ± 0,059
q_{eq}		21,72 ± 0,01	21,72 ± 0,01	21,04 ± 0,02	21,04 ± 0,02
$q_{eq\ exp}$		21,72*		21,04 ± 0,04	
R^2		1	1	0,9999	0,9999

APÊNDICE B - Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem (PSO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para adsorção dos compostos dos fármacos ATE, CMF e MB pelo CAE. (continuação)

ATE (80 mg·L⁻¹)		193 nm		223 nm
Parâmetros	PPO	PSO	PPO	PSO
k_f (min ⁻¹)	4,30 ± 1,39	-	2,09±0,15	-
k_s (g · mg ⁻¹ · min ⁻¹)	-	0,60 ± 0,75	-	0,057± 0,006
q_{eq}	104,0 ± 0,7	104,1 ± 0,73	111,8 ± 0,7	112,9 ± 0,54
$q_{eq\ exp}$	103,6 ± 1,7		110,1 ± 3,4	
R^2	0,9976	0,9976	0,9975	0,9989
CMF (80 mg·L⁻¹)		193 nm		232 nm
Parâmetros	PPO	PSO	PPO	PSO
k_f (min ⁻¹)	4,67 ± 5,32	-	3,39 ± 0,49	-
k_s (g · mg ⁻¹ · min ⁻¹)	-	2,66 ± 23,9	-	0,28 ± 0,12
q_{eq}	64,64 ± 1,11	64,63 ± 1,21	86,91 ± 0,50	87,2 ± 0,51
$q_{eq\ exp}$	63,3 ± 3,7		86,5 ± 1,3	
R^2	0,9814	0,9837	0,9981	0,9984
MB (80 mg·L⁻¹)		196 nm		228 nm
Parâmetros	PPO	PSO	PPO	PSO
k_f (min ⁻¹)	3,16 ± 0,66	-	3,23 ± 0,52	-
k_s (g · mg ⁻¹ · min ⁻¹)	-	-7,16 E42*		0,189 ± 0,091
q_{eq}	109,8 ± 1,08	109,2 ± 1,9	113,2 ± 0,82	113,59 ± 0,85
$q_{eq\ exp}$	109,2 ± 2,4		112,0 ± 2,1	
R^2	0,9946	0,9928	0,9971	0,9973

*sem desvio

Autora (2025)

APÊNDICE C - Valores dos parâmetros do modelo cinético intrapartícula de Weber-Morris para adsorção dos compostos dos fármacos ATE, CMF e MB pelo CAE (continua).

λ				
ATE (10 mg·L ⁻¹)		(nm)	(nm)	
		193	223	
Parâmetros	I	II	I	II
K _d	6,63E ⁻³²	-	1,40E ⁻¹⁵	-
C	19,05 ± 0,01	-	19,78 ± 0,01	-
R ²	1	-	1	-
CMF (10 mg·L ⁻¹)		193	232	
Parâmetros	I	II	I	II
K _d	0,005 ± 0,009	-	0,004 ± 0,005	-
C	20,57 ± 0,04	-	20,58 ± 0,03	-
R ²	0,4094	-	0,5491	-
MB (10 mg·L ⁻¹)		196	228	
Parâmetros	I	II	I	II
K _d	3,18E ⁻³¹	-	0	-
C	21,72 ± 0,01	-	21,06 ± 0,01	-
R ²	1	-	1	-

APÊNDICE C - Valores dos parâmetros do modelo cinético intrapartícula de Weber-Morris para adsorção dos compostos dos fármacos ATE, CMF e MB pelo CAE (continuação).

λ				
ATE (80 mg·L ⁻¹)		(nm)	(nm)	
		193	223	
Parâmetros	I	II	I	II
K _d	0,38		4,51	0,91
C	101,96 ± 0,21		95,59 ± 4,06	106,29 ± 2,91
R ²	0,5811		0,9094	0,8568
CMF (80 mg·L ⁻¹)		193	232	
Parâmetros	I	II	I	II
K _d	0,13	-	0,41	-
C	64,10 ± 1,53	-	84,50 ± 1,10	-
R ²	0,2162	-	0,6264	-
MB (80 mg·L ⁻¹)		196	228	
Parâmetros	I	II	I	II
K _d	-	-	-	-
C	-	-	-	-
R ²	-	-	-	-

Autora (2025)