

EVINILDE PATRÍCIA PEREIRA DE CARVALHO

Licenciada em Ciências de Engenharia do Ambiente

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE DICLOFENAC DA ÁGUA UTILIZANDO LAMAS PROVENIENTES DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE,
PERFIL DE SANITÁRIA

Universidade NOVA de Lisboa
Dezembro, 2024

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE DICLOFENAC DA ÁGUA UTILIZANDO LAMAS PROVENIENTES DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA

EVINILDE PATRÍCIA PEREIRA DE CARVALHO

Licenciada em Ciências e Engenharia do Ambiente

Orientadora: Professora Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa,
Professora Associada, FCT - NOVA

Coorientadores: Mestre Diogo Bernardo dos Santos Antunes Borges Sousa,
Investigador, FCT - NOVA

Júri:

Presidente: Professora Doutora Maria Gabriela Lourenço Silva de Almeida,
Professora Auxiliar, FCT - NOVA

Arguente: Doutora Rita Alexandra de Jesus Marques Dias,
Investigadora do MARE – Centro de Ciências do Mar e do Ambiente

Vogais: Professora Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa (Orientadora),
Professora Associada, FCT - NOVA

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE,

PERFIL DE SANITÁRIA

Universidade NOVA de Lisboa

Dezembro, 2024

Avaliação da eficiência de remoção de Diclofenac da água utilizando Lamas provenientes de Estação de Tratamento de Água.

Copyright © Evinilde Patrícia Pereira de Carvalho, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

A minha família ...

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho e ajudaram ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo deste percurso acadêmico. Sem esta ajuda não teria alcançado as minhas metas, por isso, agradeço hoje e sempre a quem me serviu de suporte.

À minha orientadora, Professora Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa, agradeço pela incansável orientação, motivação, apoio e disponibilidade ao longo deste trabalho e ainda pela amizade, confiança e conhecimento transmitido.

Agradeço ao meu coorientador, o Diogo Bernardo dos Santos Antunes Borges Sousa, pela disponibilidade, apoio, profissionalismo e conhecimento disponibilizado para execução deste trabalho e por manter a calma quando as coisas corriam menos bem.

Ao pessoal do laboratório, agradeço pelos meios disponibilizados para a complementação deste trabalho, que sem eles não seria possível a realização do estudo laboratorial deste trabalho e por estarem sempre lá quando precisei de qualquer ajuda ou tive qualquer dificuldade.

Aos meus amigos e colegas da faculdade agradeço pelo apoio e interajuda ao longo desta caminhada. Dentro deste grupo destaco os meus colegas Ricardino de Brito e Elmer Duarte aos quais agradeço por tudo, todo apoio e conhecimento partilhado, pela paciência e compreensão e por estarem sempre do meu lado, mesmo quando algo não corria bem.

Agradeço à FACIT, mas concretamente, à Professora Doutora Teresa Calvão e ao investigador João Campoa pelo apoio proporcionado durante todo o meu percurso académico e que de uma forma ou de outra me ajudaram a ultrapassar alguns obstáculos.

E por fim, não menos importante agradeço a toda minha família, em especial aos meus pais pelo incondicional incentivo e apoio ao longo da minha caminhada. Às minhas duas filhas (Ariel e Luna) eu agradeço por me definirem o amor incondicional e por serem o suporte da minha força de luta diária.

RESUMO

A presença de poluentes de preocupação emergente (PPE) no ambiente, especialmente nos ecossistemas aquáticos têm gerado uma preocupação crescente, principalmente, junto da comunidade científica. A presença em ambientes aquáticos de compostos como o Diclofenac (DCF), anti-inflamatório utilizado no tratamento de inflamações em humanos e animais, pode ter consequências graves para organismos aquáticos, mas também, potencialmente, para a saúde humana. As estações de tratamento de águas residuais (ETAR) são consideradas um dos principais pontos de entrada de DCF no ambiente, uma vez que os métodos convencionais de tratamento de água residual não são capazes, nem foram concebidos para remover este composto. Torna-se, por isso, importante estudar sistemas de tratamento complementares para a remoção deste composto, especialmente, com o aumento do incentivo à reutilização de águas residuais tratadas promovido nos Objetivos para o Desenvolvimento Sustentável (ODS) das Nações Unidas.

Dos diversos tratamentos complementares que possibilitam a remoção de PPE, os processos de adsorção são considerados dos mais promissores devido a sua elevada eficiência na remoção deste tipo de contaminantes e facilidade de operação, possibilidade de recuperação e reutilização de resíduos, e/ou subprodutos reduzida formação de subprodutos, para além de ser uma tecnologia ambientalmente sustentável pois necessita de menos energia quando comparado com outros sistemas de tratamento complementares, como é o caso das membranas.

Os adsorventes de baixo custo têm sido estudados para a remoção de PPE, pois, para além de terem ainda capacidade de utilização para este uso, podem constituir soluções eficazes para a gestão de resíduos e remediação ambiental, e ainda serem economicamente vantajosos. As lamas das estações de tratamento de água (LETA) têm vindo a ser referidas como um possível material adsorvente devido as suas características físico-químicas, tendo já sido reportada a sua capacidade para a remoção de metais pesados e nutrientes. Contudo, a sua utilização na remoção de PPE ainda não foi suficientemente estudada, verificando-se a necessidade de desenvolver mais estudos que permitam compreender os mecanismos de adsorção responsáveis pela adsorção de PPE.

A presente dissertação teve como objetivo a avaliação da utilização de LETA como adsorvente de DCF. Para esse efeito procedeu-se à realização de ensaios de massa, de estudos de cinética e de isotérmicas de adsorção com recurso a uma LETA previamente caracterizada. Através de ensaios de massa, foi possível identificar que a concentração ideal de lamas para remoção de DCF foi de 1 g/L, pois esta concentração apesar de apresentar menor eficiência de remoção quando comparado com a concentração de 2 g/L, apresentou uma melhor capacidade de adsorção. Os resultados obtidos no ensaio de cinética mostraram que o equilíbrio foi alcançado próximo das 24 horas. Com base nos resultados do ensaio de cinética foi possível verificar que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor explicou o processo de adsorção (R^2 de 0,9888). Dos modelos isotérmicos avaliados, o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu os dados experimentais com uma capacidade máxima de adsorção de 18,44 mg/g. Estes resultados evidenciaram uma nova abordagem na gestão deste outrora resíduo contribuindo desta forma para a economia circular no sector do tratamento da água, assim como, e uma forma sustentável, de remoção de PPE.

Palavras chave: Tratamento de Água, Adsorção, Diclofenac, Lamas das Estações de Tratamento de Água, Reutilização, Economia circular.

ABSTRACT

The presence of emerging concern pollutants (ECP) in the environment, particularly in aquatic ecosystems, has raised increasing concerns, especially among the scientific community. The occurrence of compounds such as Diclofenac (DCF), a non-steroidal anti-inflammatory drug used to treat inflammation in humans and animals, in aquatic environments can have serious consequences for aquatic organisms and potentially for human health as well. Wastewater treatment plants are considered one of the primary sources of DCF into the environment, as conventional wastewater treatment systems are neither capable nor designed to remove this compound. Therefore, it is essential to study complementary treatment systems for the removal of DCF, especially in light of the growing emphasis on wastewater reuse promoted by the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs).

Among the complementary treatments available for the removal of ECP, the adsorption process is highlighted as one of the most promising due to its high efficiency in eliminating such contaminants, ease of operation, potential for recovery and reuse of waste produced, and minimal to no formation of by-products. Moreover, this treatment is environmentally friendly, as it requires less energy than other complementary treatment systems, such as membrane technologies. Extensive research has been conducted on low-cost adsorbents for the removal of emerging pollutants, as they have been showing capacity for the removal of these compounds. Additionally, these adsorbents can offer effective solutions for waste management and environmental remediation while also providing economic benefits. The sludge from drinking water treatment plants (DWTP) has been identified as a potential adsorbent material due to its physico-chemical characteristics, and its capacity for removing heavy metals and nutrients has already been documented. Nonetheless, the application of this method to remove emerging pollutants has not been adequately studied, underscoring the necessity for further research to comprehend the adsorption mechanisms involved in the elimination of these pollutants.

This dissertation aimed to evaluate the use of DWTP sludge as an adsorbent for DCF. To this end, mass tests, kinetic studies, and adsorption isotherm studies were performed using DWTP sludge previously characterised. Mass tests revealed that the optimal sludge concentration for DCF removal was 1 g/L; although this concentration showed lower removal efficiency than 2 g/L, it exhibited a better adsorption capacity. The results obtained from the kinetic study showed that equilibrium was reached around 24 hours. According to the results of the kinetic study, the pseudo-second-order model was found to best describe the adsorption process ($R^2 = 0.9888$). Among the evaluated isotherm models, the Langmuir model showed the best fit for the experimental data, with a maximum adsorption capacity of 18.44 mg/g. These results highlight a novel approach to DWTP sludge management, thereby promoting the circular economy in the water treatment sector and providing a sustainable method for the removal of emerging concern pollutants.

Keywords: Water treatment, Adsorption, Diclofenac, Sludge from water treatment plant, Reuse, Circular Economy.

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

AINE	Anti-inflamatório não Esteroide
Al-LETA	LETA rica em alumínio
CA	Carvão Ativado
DCF	Diclofenac
DEc	Disruptor Endócrino
EC	Economia Circular
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETAR	Estação de Tratamento de Água Residual
Fe-LETA	LETA rica em ferro
LDO	Limite de Detecção
LETA	Lamas de Estação de Tratamento de Água
logK_{ow}	Coeficiente de Partição Octanol-água
LQO	Limite de Quantificação
ODS	Desenvolvimento Sustentável
PFHP	Produtos farmacêuticos e de Higiene Pessoal
pH_{PZC}	pH no Ponto de Carga Zero

pKa	Constante de Dissociação
PPE	Poluentes de Preocupação Emergente
PPO	Pseudo-primeira Ordem
PSO	Pseudo-segunda Ordem
UV	Ultra Violeta

ÍNDICE

1.	ESTADO DE ARTE.....	1
1.1-	ENQUADRAMENTO	1
1.2-	POLUIÇÃO DA ÁGUA POR POLUENTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE (PPE).....	1
1.3-	DICLOFENAC	2
1.3.1	UTILIZAÇÃO	5
1.3.2	COMPORTAMENTO	6
1.3.3	OCORRÊNCIA NO AMBIENTE	8
1.3.4	TOXICIDADE EM ANIMAIS	10
1.3.5	LEGISLAÇÃO	11
1.3.6	DCF EM ETAR	11
1.4	ADSORÇÃO.....	15
1.4.1	CINÉTICA DE ADSORÇÃO E MODELOS ISOTÉRMICOS	18
1.4.2	<i>LOW-COST</i> ADSORVENTES.....	22
1.4.3	LAMAS DE ETA (LETA)	24
1.5	OBJETIVO	26
2.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
2.1-	MATERIAIS.....	27
2.1.1	LAMA DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA (LETA).....	27
2.1.2	DICLOFENAC (DCF)	28
2.1.3	EQUIPAMENTOS DO LABORATÓRIO.....	28
2.1.4	REAGENTES	29
2.2-	MÉTODOS.....	30
2.2.1	DCF: PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE TRABALHO E MÉTODO DE DETERMINAÇÃO	30
2.2.2	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	31
2.2.3	ENSAIOS DE MASSA	32
2.2.4	ENSAIO DO ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	33
2.2.5	ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO	33

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1- DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO, LIMITES DE DETECÇÃO (LOD) E DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ) DO DICLOFENAC (DCF)	35
3.2- ENSAIO DE MASSA	36
3.1- ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	37
3.2- ESTUDO DAS ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO	40
4. CONCLUSÃO E PERSPETIVAS FUTURAS	43
4.1- CONCLUSÃO.....	43
4.2- PERSPETIVAS FUTURAS	44
BIBLIOGRAFIA.....	45
ANEXO I - FICHA TÉCNICA DO DICLOFENAC.....	51
ANEXO II – DADOS DA ELABORAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO	57
ANEXO III – RESULTADOS DO ENSAIO DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	59
ANEXO IV - RESULTADOS DO ENSAIO ISOTÉRMICO	61

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 ESTRUTURA DO DCF.	3
FIGURA 1.2: MAPA GLOBAL DE CONSUMO NACIONAL (A) E PER CAPITA (B) DO DCF	5
FIGURA 1.3: METABÓLITOS DO DCF FORMADOS NO CORPO HUMANO	6
FIGURA 1.4: TOXICIDADE E MODO DE AÇÃO DO DCF SOBRE OS MAMÍFEROS (ESTUDOS <i>IN VITRO</i>).	7
FIGURA 1.5: VIAS DE ENTRADA DE DCF NO AMBIENTE	9
FIGURA 2.1: SISTEMA DE FILTRAÇÃO	31
FIGURA 2.3: ARMAZENAMENTO DAS LAMAS.	32
FIGURA 2.2: CONCENTRAÇÕES DE LAMAS UTILIZADAS NO ENSAIO.	32
FIGURA 2.4: ENSAIO DE CINÉTICA EM AGITAÇÃO.	33
FIGURA 2.5: ENSAIO DAS ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO.	34
FIGURA 3.1: RETA DE CALIBRAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DO DCF.....	35
FIGURA 3.2: EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE DCF.	36
FIGURA 3.3: CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DAS LAMAS.....	36
FIGURA 3.4: AJUSTE LINEAR DOS MODELOS PPO (A) E PSO (B) AOS DADOS CINÉTICOS EXPERIMENTAIS.	38
FIGURA 3.5: AJUSTE NÃO LINEAR DO MODELO PPO (A) E PSO (B) AOS DADOS CINÉTICOS EXPERIMENTAIS.	39
FIGURA 3.6: AJUSTE DO MODELO DE LANGMUIR (A), FREUNDLICH (B) E REDLICH-PETERSON (C).....	41

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1.1: CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO DCF.....	3
TABELA 1.2: DETECÇÃO DE DCF RELATADAS ENTRE 2019 E 2021	12
TABELA 1.3: EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DE DCF ALCANÇADAS EM DIFERENTES SISTEMAS DE TRATAMENTO	13
TABELA 1.4: ESTUDOS REALIZADOS UTILIZANDO DIFERENTES MATERIAIS PARA ADSORÇÃO DO DCF.....	22
TABELA 1.5: CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE POLUENTES UTILIZANDO LETA	26
TABELA 2.1: TEOR DE CINZAS, ANÁLISE ELEMENTAR, pH_{PZC} , PARÂMETROS TEXTURAIS E TEOR MINERAL DA LAMA	27
TABELA 3.1: LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO DO DCF	36
TABELA 3.2: PARÂMETROS OBTIDOS POR AJUSTE LINEAR E NÃO LINEAR DOS MODELOS PPO E PSO.....	40
TABELA 3.3: PARÂMETROS OBTIDOS POR AJUSTES DOS MODELOS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E REDLICH-PETERSON.	42

ESTADO DE ARTE

1.1- Enquadramento

A presença do Diclofenac (DCF) no ambiente, mesmo em concentrações baixas, causa vários efeitos negativos nos ecossistemas. As estações de tratamento de águas residuais (ETAR) são consideradas uma das principais fontes de entrada deste fármaco para o ambiente, sendo, por esta razão, necessário introduzir métodos de tratamento complementares que garantam a sua remoção (Teixeira, 2021). Os processos de adsorção são dos mais utilizados na remoção de poluentes de preocupação emergente (PPE), uma vez que são simples de implementar e operar e não geram subprodutos tóxicos (Costa *et al.*, 2024). Dos diversos materiais adsorventes existentes, o carvão ativado (CA) é o mais utilizado. No entanto, a utilização de CA no tratamento de águas residuais acarreta custos, designadamente, devido à regeneração deste material, a qual nem sempre é eficiente. Por esse motivo, nos últimos anos, têm vindo a ser estudados novos materiais, mais económicos, designados adsorventes *low-cost*, produzidos à base de resíduos (Qiu *et al.*, 2009; Franco *et al.*, 2018; Viotti *et al.*, 2019). As lamas de estação de tratamento de água (LETA) têm vindo a ser referidas como um possível adsorvente *low-cost* devido à sua estrutura amorfa que lhe confere uma elevada porosidade e área superficial. Apesar de existirem estudos que indicam que pode ser utilizada como adsorvente de alguns PPE (e.g. hormonas e antibióticos), verifica-se a necessidade de estudar a adsorção de outros fármacos, de forma a consolidar o conhecimento sobre a reutilização das LETA como adsorvente de PPE (Kulandaivelu *et al.*, 2020; Arab, Thompson and Oliver, 2022).

1.2- Poluição da água por poluentes de preocupação emergente (PPE)

Em algumas regiões do mundo verifica-se, atualmente, escassez de água devido quer à gestão ineficiente dos recursos hídricos e à possível degradação da sua qualidade, quer devido às alterações climáticas. Até 2050 estima-se um aumento da população em aproximadamente um terço, aumentando assim, o consumo de água entre 64 a 65% (Feng *et al.*, 2024). Estima-se também que até 2050, 70% da população vai passar a viver em cidades acarretando dois desafios principais: o fornecimento de água em quantidade e qualidade, bem como, o tratamento de águas residuais (Gaffney *et al.*, 2017). O aumento

da população, bem como, o desenvolvimento das indústrias e dos serviços, haverá a necessidade de adaptação dos sistemas de tratamento de águas residuais decorrente da produção de uma maior carga poluente, incluindo o aparecimento de novos poluentes. Em zonas urbanas e industrializadas a poluição de água dá-se pela presença não só de nutrientes e de matéria orgânica, mas também de metais pesados, de microrganismos patogénicos, de produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal (PFHP) e outros produtos químicos (Feng *et al.*, 2024). Alguns dos compostos presentes em águas residuais têm chamado à atenção da comunidade científica, quer pelo seu carácter persistente, quer pelos seus efeitos nocivos nos organismos. Foram designados, por isso, de PPE (Gaffney *et al.*, 2017).

Os PPE são definidos como compostos químicos complexos não monitorizados (Cisneros, 2011). Fazem parte deste tipo de poluentes, por exemplo, produtos farmacêuticos (compostos anti-inflamatórios, antidiabéticos e antiepiléticos), pesticidas, produtos químicos industriais, surfactantes e produtos de cuidado pessoal. Estes compostos podem ser encontrados em águas subterrâneas, águas superficiais, águas residuais municipais, água potável e em alimentos (Cisneros, 2011). Uma das principais vias de entrada destes poluentes no ambiente aquático é através dos efluentes das ETAR pois estas substâncias devido ao seu carácter recalcitrante, são de difícil remoção em ETAR convencional (Bonnefille *et al.*, 2018). A presença de PEE no ambiente tornou-se uma grande preocupação para a nossa sociedade, pois alguns desses contaminantes são disruptores endócrinos, cancerígenos e mutagénicos (Gaffney *et al.*, 2017). Sendo assim importante a sua monitorização devido à evidente extensão dos impactos negativos destas substâncias sobre os ecossistemas aquáticos (Zhao *et al.*, 2024). O DCF é um anti-inflamatório considerado como um dos PEE mais utilizado no mundo (aproximadamente 940 toneladas por ano). O DCF e seus metabólitos são detetados nos efluentes da indústria farmacêutica, de hospitais, mas também nas águas residuais urbanas (Selim *et al.*, 2024).

1.3- Diclofenac

O DCF, também conhecido como 2-[(2,6-diclorofenil) amino]-benzenoacetato é um medicamento anti-inflamatório não esteroide (AINE) com ação antipirética limitada, comumente utilizado como comprimidos orais ou como gel tópico (Vieno and Sillanpää, 2014). A sua estrutura química encontra-se representada na Figura 1.1.

O DCF surgiu a partir da modificação e combinação da estrutura química da fenilbutazona (que foi o primeiro AINE após o antigo ácido salicílico) do ácido mefenâmico e do indometacina. Foi desenvolvido com o objetivo de criar uma nova molécula com propriedades anti-inflamatórias e analgésicas mais potentes com menos efeitos colaterais do que os compostos que o constituem individualmente acima referidos (Ramiro *et al.*, 2023).

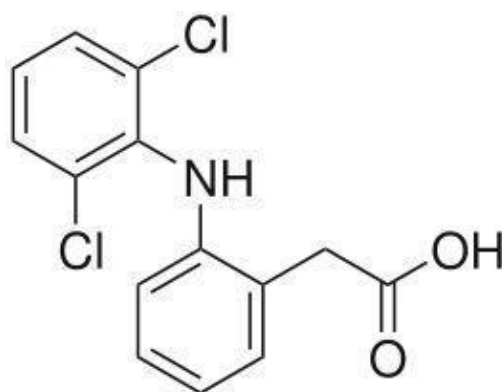


Figura 1.1 Estrutura do DCF. Fonte: Adaptado de (Onwuka *et al.*, 2024).

O átomo de hidrogénio do terminal carboxilo pode ser substituído por átomos de sódio (Na) ou potássio (K), com o objetivo de melhorar a sua solubilidade. A diferença entre estes dois sais, sódio ou potássio, é o tempo de absorção. O DCF de sódio tem uma absorção mais lenta, e por isso, é mais comumente utilizado para o tratamento de dores crónicas, enquanto, o DCF de potássio por ter uma libertação mais rápida é utilizado no tratamento de dores agudas (Alessandretti *et al.*, 2021). Na Tabela 1.1 estão representadas algumas das características físico-químicas do DCF.

Tabela 1.1: Características físico-químicas do DCF. Fontes: (Zhang, Geißen and Gal, 2008; Vieno and Sillanpää, 2014; Escapa *et al.*, 2016; Lonappan, Pulicharla, *et al.*, 2016; Nobre Duarte, 2019; Alessandretti *et al.*, 2021).

Parâmetro	DCF	DCF Sódio	DCF Potássio
Número CAS	15307-865	15307-79-6	15307-81-0
Fórmula Química	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$	$C_{14}H_{10}Cl_2NKO_2$
Solubilidade em água	0,023 mg/ml	2,37 mg/ml	2,34 mg/ml
pKa	-	4,15	-
Raio Molar	-	0,45 nm	-
Coefficiente de difusão	-	$5,42 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	-
Volume Molar	-	$207 \text{ cm}^3/\text{mol}$	-
Log K _{ow}	-	4,51	4,28
Massa molar	296,16 g/mol	318,1 g/mol	334,2 g/mol

Parâmetro	DCF	DCF Sódio	DCF Potássio
Classe Terapêutica	Anti-inflamatório não esteroide (AINE)		
Modo de utilização	Aplicação oral, retal e direta na pele		
Aplicativos	Veterinário e humano		
Ponto de Fusão	283-285 °C		
Ponto de ebulição	412 °C a 760 mmHg		
Constante de lei de Henry	$4,79 \times 10^{-7} \text{Pam}^3\text{Mol}^{-1}$ (25 °C)		
Pressão de Vapor	$6,1 \times 10^{-8}$ mmHg a 25 °C		

A Constante de Dissociação (pKa) é usada para comparar a acidez ou basicidade relativas de compostos ionizantes em soluções aquosas ou a miscibilidade entre o soluto e o solvente (Alessandretti *et al.*, 2021). O DCF apresenta valor de pKa de 4,15. Quando o valor de pH é inferior a este valor, o DCF encontra-se na forma protonada (neutra) e quando o pH superior a 4,15 a forma predominante é a desprotonada (negativa). O pH afeta a solubilidade do DCF devido ao pKa do composto, portanto, a pH inferior ao pKa (4,15), a solubilidade do DCF diminui causando a precipitação do composto. Pelo motivo referido, o pH também pode afetar a eficácia de algumas técnicas de remoção de DCF (Alessandretti *et al.*, 2021).

O Coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{OW}$) determina a hidrofiliicidade/lipofiliicidade de um composto, sendo útil na determinação do potencial de bioacumulação e toxicidade de um determinado composto em relação ao ambiente ou organismo vivo (Alessandretti *et al.*, 2021). Os valores de $\log K_{OW}$ variam entre -3 (extremamente hidrofílico) a +10 (extremamente hidrofóbico). Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), substâncias com valores de $\log K_{OW}$ superiores a 4 são considerados nocivas à vida aquática. O DCF apresenta um $\log K_{OW}$ de aproximadamente 4,5 o que significa que é considerado, pelas razões já referidas, nocivo à vida aquática (Alessandretti *et al.*, 2021).

1.3.1 Utilização

O DCF possui propriedades anti-inflamatórias, analgésicas e antipiréticas (Salimann, 1985) sendo utilizado para tratamentos a curto prazo de cefaleias e no tratamento de patologia inflamatória crónica (e.g. osteoartrite e artrite reumatoide) ajudando na redução de inflamação e dores nociceptivas (Alessandretti *et al.*, 2021; Teixeira, 2021). Desde a década de 1970 que o DCF é utilizado em alguns países como medicamento veterinário para animais domésticos (Acuña *et al.*, 2015).

Verifica-se uma inconsistência nos dados referentes à quantidade total DCF consumido a nível global devido a vários fatores, designadamente, a variação dos nomes comerciais, a disponibilidade como medicamento genérico e sua aplicação humana e veterinária, (Onwuka *et al.*, 2024). No entanto, estima-se que mundialmente sejam consumidos cerca de 2 400 t/ano de DCF. Estima-se ainda que entre 2020 e 2025 o mercado de DCF tenda a aumentar com uma taxa de crescimento de 3,8% (Sathishkumar *et al.*, 2021).

Entre 2010 e 2013 o consumo nacional de DCF variou entre 2 e 60 t/ano e a média global do consumo foi aproximadamente 1443 ± 58 t/ano, sendo que os maiores consumidores desse fármaco foram os países asiáticos (39,5%) e os países europeus (28,7%) como se pode observar na Figura 1.2. É de realçar que os consumos apresentados só se referem ao consumo pelos humanos e não ao consumo total uma vez que se desconhecem dados disponíveis na literatura referentes ao consumo de DCF para fins veterinários (Acuña *et al.*, 2015). Segundo Onwuka *et al.*, (2024) visto que os dados atuais para as aplicações veterinárias não estão disponíveis, o consumo global anual total do DCF pode não ser, totalmente, realista.

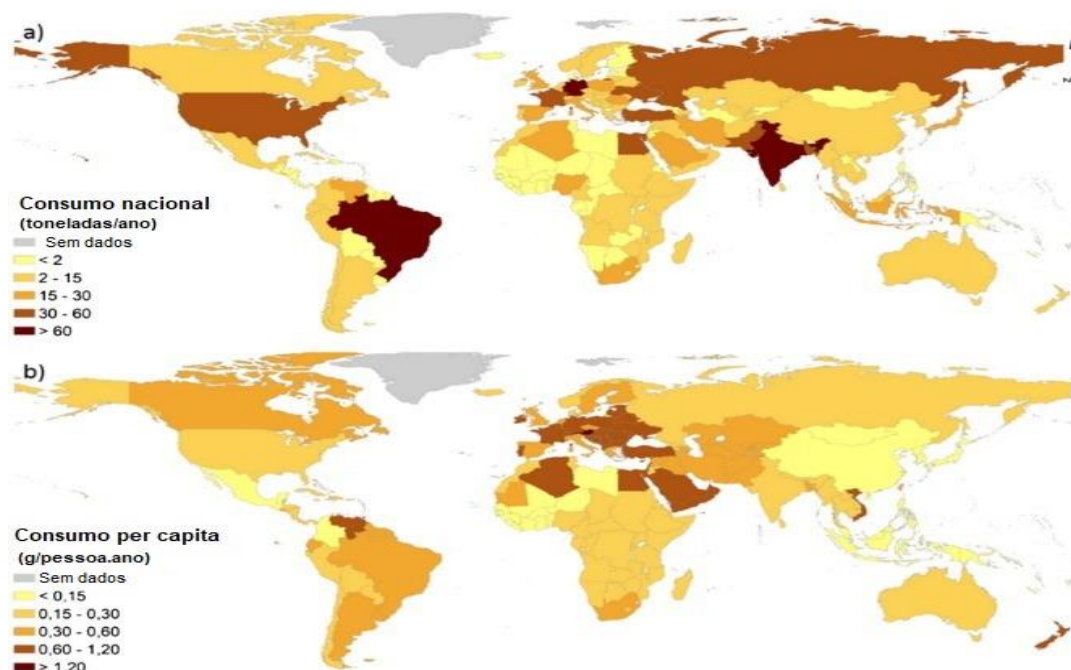


Figura 1.2: Mapa global de consumo nacional (a) e per capita (b) do DCF. Fonte: Adaptado de (Acuña *et al.*, 2015).

A Agência Europeia de Medicamentos (EMA) não concedeu aprovação ao Mercado central para a utilização de DCF para fins veterinários. É autorizado, no entanto, de forma independente, em cada Estado-Membro (Lonappan, Brar, *et al.*, 2016; Onwuka *et al.*, 2024). A Índia foi o primeiro país a introduzir regulamentos sobre o consumo de DCF proibindo a fabricação e o uso veterinário deste fármaco em 2006 (Lonappan, Brar, *et al.*, 2016). Em 2008 Paquistão e Nepal proibiram a aplicação de medicamentos veterinários contendo DCF, e posteriormente em 2010, Bangladesh também proibiu a utilização do DCF (Onwuka *et al.*, 2024). Espanha e Itália iniciaram a produção comercial de DCF em 2013 e os seus produtos têm circulado entre os países da União Europeia (Lonappan, Brar, *et al.*, 2016).

1.3.2 Comportamento

O DCF é administrado por vias oral, retal, intramuscular, injetável, ou tópica numa dose diária que varia entre 75 e 150 mg. Quando aplicado por via tópica, apenas cerca de 6 a 7% é absorvido pela pele, e o restante é eliminado, podendo ir para a água durante a higiene pessoal (Vieno & Sillanpää, 2014). Segundo Vieno & Sillanpää, (2014), das doses que são administradas por via oral, entre 65 e 70% da dose é excretada na urina e entre 20 e 30% é excretada nas fezes, na sua forma original (< 1%), ou como metabólito do produto original.

Na Figura 1.3 estão representadas as vias metabólicas do DCF no corpo humano. Dos metabólitos do DCF, os que são considerados como metabólitos principais são: 4'-OH-DCF, 5-OH-DCF, 3'-OH-DCF e 4',5-OH-DCF, sendo que os restantes são excretados principalmente na urina.

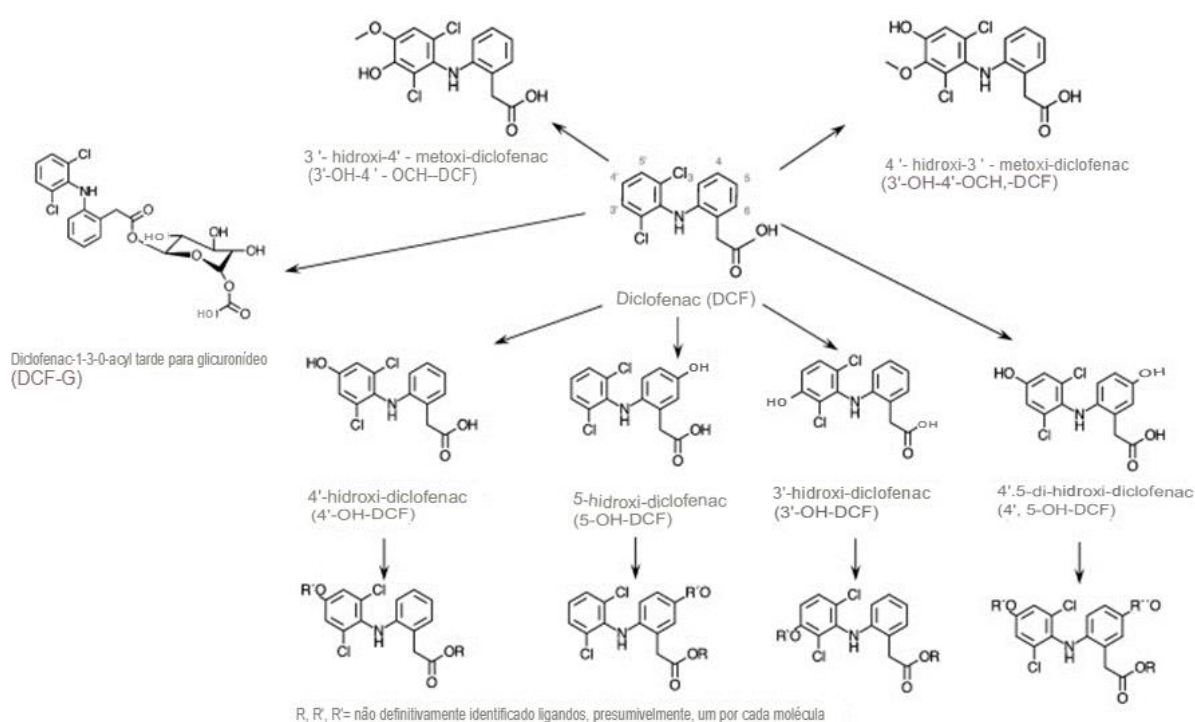


Figura 1.3: Metabólitos do DCF formados no corpo humano. Fonte: Adaptado de Vieno & Sillanpää, (2014)

A utilização inadequada do DCF gera alguns efeitos colaterais sobre o trato gastrointestinal como irritação, hemorragia, ulceração e possível perfuração da parede gástrica. Estes efeitos têm um impacto ainda maior em doentes que sofrem de hipocoagulação devido ao seu efeito antiagregante plasmático. Problemas do foro cardiovasculares também são causados pelo uso do DCF, como por exemplo, o aumento de riscos de eventos trombóticos, enfarte agudo do miocárdio e acidente vascular cerebral. Em doentes que realizam tratamentos com este fármaco por longos períodos de tempo é necessário avaliar periodicamente os níveis enzimáticos para evitar o aumento das transaminases (Sathishkumar *et al.*, 2021; Uzzaman *et al.*, 2021). A Figura 1.4 mostra os mecanismos de ação do DCF em vários órgãos de mamíferos, representando os vários efeitos negativos que este fármaco pode ter na saúde humana.

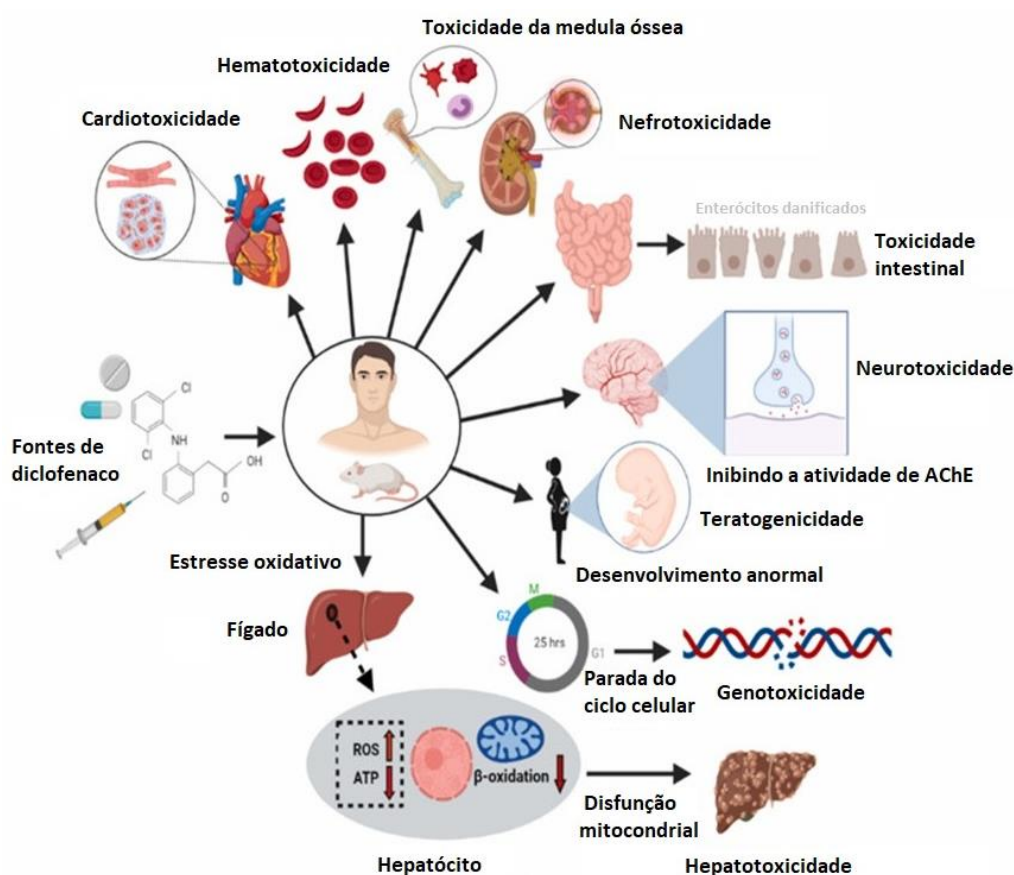


Figura 1.4: Toxicidade e modo de ação do DCF sobre os mamíferos (estudos *in vitro*). Fonte: Adaptado de Sathishkumar *et al.*, (2021).

Diversos estudos têm mostrado que o DCF pode atuar como disruptor endócrino (DEc) interferindo no sistema endócrino. Segundo a *Food and Drug Administration* (Teixeira, 2021) há risco de aumento dos efeitos negativos do DCF no trato gastrointestinal (GI) provocando, por exemplo, hemorragia, ulcera-

ção e perfuração do estômago ou intestino. Pode ainda afetar a formação de prostaglandinas, provocando complicações a nível da insuficiência renal e hepatotoxicidade (Teixeira, 2021; Vieno & Sillanpää, 2014).

Os DEc são definidos como moléculas naturais ou sintéticas que são capazes de inibir as funções do sistema endócrino dos humanos e de outros animais (Feng *et al.*, 2024). Os DEc interferem com a síntese, secreção, transporte, metabolismo, ligação, ação e eliminação de hormonas naturais que estão presentes no corpo humano e que são responsáveis pela homeostasia, reprodução e processo de desenvolvimento no ser humano. Interferindo com o sistema endógeno, os DEc causam efeitos adversos nos sistemas reprodutivos, neurológicos e imunológicos. Estes efeitos são causados pelas alterações que acontecem nas vias de sinalização dos estrogénios podendo perturbar o desenvolvimento do sistema reprodutivo, designadamente através da interferência na síntese de testosterona e na diferenciação sexual causando, consequentemente, a difusão testicular e infertilidade em ambos os sexos (Teixeira, 2021).

O estudo realizado em Teixeira, (2021) teve como objetivo avaliar o efeito do DCF como DEc na artéria umbilical humana, utilizando a técnica de banho de órgãos (um método que recria condições fisiológicas *in vitro*, como humidade, temperatura e disponibilidade de nutrientes), com vista a avaliar a resposta das artérias a diferentes agentes contráteis. Com a realização deste estudo, percebeu-se que este fármaco gera efeitos vaso-relaxantes dependendo da concentração, especialmente, após contração com serotonina, histamina e cloreto de potássio, onde apresentou menor efeito de relaxamento. As concentrações mais elevadas do DCF exibiram os maiores efeitos relaxantes, demonstrando que o DCF pode modificar a contratilidade vascular, no entanto, são necessários mais estudos para perceber os respetivos mecanismos de ação.

1.3.3 Ocorrência no Ambiente

É importante compreender a origem e o destino do DCF no ambiente para que seja mais fácil encontrar medidas de mitigação adequadas para minimizar os seus efeitos nos ecossistemas (Onwuka *et al.*, 2024). Na Figura 1.5 mostram-se as possíveis vias de entrada deste fármaco no ambiente. A principal fonte de produção de DCF é a indústria farmacêutica, podendo a partir desta fonte, entrar nas ETAR e posteriormente no meio recetor. Quando produzido pelas indústrias farmacêuticas, o DCF é utilizado para fins de tratamento humano e veterinário e parte deste é excretado (65 a 70% da dose administrada), entrando nas ETAR ou nos aterros sanitários na sua forma original ou como metabólitos do produto original. Os processos convencionais de tratamento de águas residuais são ineficazes na remoção do DCF devido à sua baixa biodegradabilidade, o que resulta na descarga deste fármaco nos meios recetores (Lonappan, Brar, *et al.*, 2016; Bonnefille *et al.*, 2018; Alessandretti *et al.*, 2021).



Figura 1.5: Vias de entrada de DCF no ambiente. Fonte: Adaptado de (Lonappan, Brar, et al., 2016).

Para avaliar o potencial de ecotoxicidade do DCF recorre-se a bioensaio que consiste num procedimento que usa material vivo para estimar a os efeitos químicos. Neste caso, as realizações de bioensaios destinam-se a prever danos ou nenhum dano após a exposição de organismos vivos a certas concentrações de DCF por determinados períodos de tempo (Cairns and Pratt, 1989). Os bioensaios podem ser realizados *in silico*, *in vitro*, *ex vivo* ou *in vivo*. Geralmente uma combinação desses métodos é usada para caracterizar um novo composto ou o potencial de bioatividade de um determinado composto. Ao rastrear um extrato quanto à atividade medicinal, os ensaios *in silico* e *in vitro* são normalmente usados para identificar o composto bioativo e seu modo de ação, enquanto os ensaios *ex vivo* e *in vivo* (por exemplo, estudos em animais) fornecem informações sobre atividade farmacológica e toxicidade (Sabotić et al., 2024).

No caso do DCF, os mexilhões são um dos organismos aquáticos comumente utilizados em ensaios ecotoxicológicos. Isso deve-se ao facto dos mexilhões terem uma presença significativa ao longo da costa, o que facilita a recolha de amostras, e por serem considerados organismos sensíveis à poluição. Para além do referido, sendo bivalves estes organismos alimentam-se através da filtração da água estando assim mais sugestíveis a fenómenos de bioacumulação dos poluentes. Apesar da evidente vantagem da realização de bioensaios com mexilhões, é importante estudar também o efeito do DCF noutros organismos, uma vez que a capacidade de bioacumulação varia e os efeitos ao longo da cadeia trófica

diferem consoante cada espécie. Importa ainda referir que ensaios utilizando outros organismos é escassa e constitui um “*lack of knowledge*” referente ao efeito e respetivos mecanismos de ação (Bonnefille *et al.*, 2018).

A forma convencional de quantificação do DCF no ambiente, devido à sua baixa concentração do DCF (na ordem dos ng/L), através de Cromatografia Gasosa Acoplada a um, ou dois detetor(es) de massa (GC-MS e GC-MS-MS) (Cisneros, 2011), Cromatografia Líquida (LC), Cromatografia Líquida Ultra-rápida (UFLC) e Cromatografia Líquida de Alta Resolução (HPLC) (Escapa *et al.*, 2016). Tratam-se de técnicas extremamente caras e que requerem técnicos especializados para as realizarem.

Na literatura foram reportadas concentrações de DCF entre os ng/L e os mg/L em amostras de águas superficiais, efluentes de ETAR, água salgada e até mesmo em água potável (Costa *et al.*, 2024). Diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de demonstrar a toxicidade deste poluente no ambiente, conforme se mostrará nas secções seguintes. As concentrações reportadas variam entre 2 ng/L até 107 ug/L, o que fomenta os potenciais riscos para o ambiente e para a saúde pública (Hernández-Tenorio *et al.*, 2024). Segundo os Padrões de Qualidade da água (EQS) da Europa as concentrações máximas de DCF em água doce e salgada são 0,1 e 0,01 g/L, respetivamente (Alessandretti *et al.*, 2021).

Apesar dos efeitos benéficos que o DCF apresenta na medicina humana e veterinária, materializam-se também efeitos colaterais negativos nos ecossistemas. A presença de DCF em diferentes ecossistemas pode afetar negativamente o compartimento de alguns dos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) aprovados em 2015 pelas Nações Unidas, como por exemplo: Boa Saúde e Bem-Estar (ODS 3), Água Limpa e Saneamento (ODS 6), Proteger a Vida Marinha (ODS 14) e Vida na Terra (ODS 15) (Alessandretti *et al.*, 2021).

1.3.4 Toxicidade em animais

Embora o fármaco DCF seja produzido para ação específica na fisiologia animal e é benéfico em vários aspetos, certo também que o DCF é DEc, podendo afetar processos fisiológicos e bioquímicos regulares dos organismos aquáticos mesmo quando presente em baixas concentrações (100 ng/L). Este fármaco gera efeitos negativos na esteroidogénese, tendo sido considerado como um dos poluentes mais emergentes na União Europeia (UE), tornando urgente a avaliação do risco associado ao seu uso devido ao seu impacto negativo no biota aquático, principalmente em peixes (Teixeira, 2021; Sathishkumar *et al.*, 2021).

Devido à toxicidade do DCF e fruto também de outros estudos, verificou-se o declínio da população de Abutres Gyps (97- 99,9%) em países asiáticos como Bangladesh, Índia, Nepal, Paquistão entre 1992 e 2007 (Karimi, Tavakkoli Yaraki and Karri, 2019; Moreno-Opo *et al.*, 2021; Sathishkumar *et al.*, 2021).

Os abutres são aves que se alimentam de carcaças de gados que possam ter sido tratados com DCF e ao contrário dos mamíferos, as aves não conseguem metabolizar o ácido úrico que é induzido pela presença de DCF que acaba por se acumular no sangue, posteriormente se precipita em forma de uratos nos órgãos o que provoca colapso e morte da ave (Moreno-Opo *et al.*, 2021). O grupo de especialistas em abutres da União Internacional para a Conservação da Natureza (IUCN), a avifauna e a Sociedade Real para a Proteção das Aves estão continuamente em campanha por uma proibição global/continental do uso de DCF para fins veterinários após a provação na Índia (Onwuka *et al.*, 2024).

1.3.5 Legislação

Em 2013 o Centro Comum de Investigação da União Europeia classificou o DCF como uma substância de grande preocupação e de alto risco e, por isso, a priorizar na Diretiva 2013/39/EU (Conte *et al.*, 2024). Na Diretiva 2013/39/EU é referido que até 2017 a Comissão deve “propor medidas [. . .] com vista a reduzir as descargas, emissões e perdas de substâncias farmacêuticas no meio aquático, tendo em conta as necessidades de saúde pública e a relação custo-eficácia” (Escapa *et al.*, 2016). Posteriormente em 2015, a Diretiva 495/2015 introduziu uma lista de vigilância de 10 compostos onde consta o DCF, e cuja concentração nos meios aquáticos tem de ser monitorizada, com o objetivo de avaliar os riscos que o mesmo representa para os ecossistemas aquáticos e, também para suportar futuras legislações (Conte *et al.*, 2024).

Recentemente, em março de 2024, saiu uma proposta para uma nova diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia sobre o tratamento de águas residuais urbanas. Esta nova legislação enfatiza a importância de tratar as águas residuais para a remoção de micropoluentes estabelecendo um padrão de remoção de 80% de DCF nas ETAR que tratam grandes volumes de águas residuais (mais de 150.000 e.p.). Esta nova diretiva tem como principal objetivo proteger o ambiente e a saúde pública na União Europeia (União Europeia, 2014).

1.3.6 DCF em ETAR

Com o aumento da aplicação do DCF na medicina (veterinária e humana) e a baixa eficiência de sua remoção nas ETAR, uma das maiores consequências é o aparecimento deste fármaco em diferentes ecossistemas, principalmente nos aquáticos. As ETAR convencionais foram concebidas para remover, essencialmente matéria orgânica (sólida e solubilizada), macronutrientes e, eventualmente, organismos patogénicos (Alessandretti *et al.*, 2021; Teixeira, 2021). Contudo, possuem, maioritariamente, baixas eficiências de remoção de DCF, embora a variabilidade dos valores apresentados é extremamente elevada, isto é, segundo a literatura, variam entre 0 e 80%, tendo, como já referido, a maioria dos estudos

uma eficiência de remoção entre 21 e 40%. Estas eficiências de remoção são devidas a baixa biodegradabilidade do fármaco e a sua elevada persistência nas matrizes aquosas (Escapa *et al.*, 2016; Franco *et al.*, 2018; Nobre Duarte, 2019). A Tabela 1.2 mostra algumas concentrações de DCF encontradas entre 2019 e 2021 em efluentes de ETAR em diferentes países.

Tabela 1.2: Detecção de DCF relatadas entre 2019 e 2021. Adaptado: de Alessandretti *et al.*, (2021).

País	Concentração de DCF (ng/L)
Letónia	570,0
Alemanha	1800,0
Alemanha	4280,0
Estados Unidos da América	1142,0
Estados Unidos da América	63,0
Espanha	572,0
Austrália	202,5
Egito	3614,0
Irão	9500,0
Índia	154,6
Filipinas	1,4
Suíça	57,0
Suécia	6270,6
Portugal	388,0
Portugal	1856,0
Região administrativa especial de Hong Kong	246,3

O tratamento do DCF numa ETAR é influenciado por fatores climáticos, como por exemplo, a luz solar que promove a fotólise, que é um importante processo de transformação do DCF nos primeiros 10 metros de água superficial (Bonafille *et al.*, 2018). Os principais métodos utilizados na remoção de DCF das águas residuais são: processos de membranas, processos de adsorção e oxidação avançada (Alessandretti *et al.*, 2021). Na Tabela 1.3 mostram-se algumas das eficiências de remoção de DCF conseguidas a partir de diferentes processos de tratamento de água (Nobre Duarte, 2019).

Tabela 1.3: Eficiências de remoção de DCF alcançadas em diferentes sistemas de tratamento. Fonte: Adaptado de Nobre Duarte, (2019); Lopes, (2016).

Sistema de tratamento	Eficiência observada (%)	Característica da água
Lamas ativadas	39	Água residual real
Biorreator de membrana	87	Água residual real, escala laboratorial
Leitos percoladores	85	Água residual real
Leitos macrófitas	66	Água residual real
Ozonização	95	Água residual real, escala piloto
Ultravioleta (UV)	30	Água ultrapura, escala laboratorial
UV + H ₂ O ₂	90	Água desionizada
Processos Fenton	55	Água residual real, escala laboratorial
UV + Fenton	92	Água residual real, escala laboratorial
Ultrafiltração	26	Água residual real, escala laboratorial
Osmose inversa	98	Água residual real, escala laboratorial
Adsorção com CA vegetal	82	Água destilada

De entre os processos de tratamento referidos, observa-se que os que apresentam maiores eficiência de remoção (acima de 80%) são: Biorreator de membrana, Leitos percoladores, Ozonização, UV + H₂O₂, UV + Fenton e a Osmose inversa e a adsorção utilizando CA. O processo de tratamento de água recorrendo à osmose inversa possui uma elevada eficiência de remoção de DCF (>90%) quando comparado com outros processos como microfiltração e a ultrafiltração que necessitam de pós-tratamento para garantir a eficiência de remoção devido aos tamanhos dos poros. No entanto, as membranas de osmose inversa apresentam custos operacionais muito elevados (Alessandretti *et al.*, 2021).

As vantagens do uso de processos de adsorção no tratamento de água contendo poluentes como corantes, metais tóxicos, e PFHP, nomeadamente DCF, quando comparado com outros processos são: simplicidade de tratamento, elevada eficiência de remoção, facilidade de operação e implementação, baixo custo e ausência de formação de subprodutos tóxicos (Alessandretti *et al.*, 2021). Para o uso desta tecnologia nas ETAR, os adsorventes têm de apresentar algumas características, como por exemplo, baixo custo, ampla disponibilidade, estabilidade química, mecânica e térmica, boa capacidade de adsorção acoplado a rápida cinética de adsorção, alta seletividade além de apresentarem a possibilidade de reutilização e/ou regeneração (Wang and Guo, 2020; Alessandretti *et al.*, 2021; Costa *et al.*, 2024).

1.4 Adsorção

O processo de adsorção consiste num processo de transferência de massa no qual ocorre a acumulação de substâncias na interface de duas fases (sólido-gás, gás- líquido ou sólido-líquido). A substância adsorvida designa-se adsorvato e o material no qual ocorre a adsorção designa-se adsorvente (Bastos Vidal *et al.*, 2014). O processo de adsorção depende fortemente do carácter hidrofóbico dos compostos, uma vez que a solubilidade de uma substância dissolvida é o fator mais importante para a intensidade da adsorção. Os compostos hidrofílicos tendem a permanecer dissolvidos na água, pelo que são menos adsorvíveis numa fase sólida, enquanto, pelo contrário, os compostos hidrofóbicos tendem a ser adsorvidos. A afinidade do soluto com o sólido devido à atração electrostática entre os dois é outro fator do qual depende a adsorção. Este tipo de afinidade pode ocorrer devido a forças de van der Waals ou a interações químicas com o adsorvente. Estes dois tipos de interações resultam da elevada afinidade do adsorvato com o adsorvente, o que promove o processo de adsorção (Wang *et al.*, 2022). Os PPE são de natureza hidrofóbica e têm menor peso molecular quando comparados com outros poluentes presentes nas águas residuais, por isso, esses são particularmente mais resistentes aos vários tipos de tratamento convencionais destas águas. Para superar estas dificuldades de tratamento, técnicas de adsorção têm sido usadas como método complementar de tratamento de águas residuais (Viotti *et al.*, 2019; Alesandretti *et al.*, 2021; Costa *et al.*, 2024).

Num sistema líquido-sólido, os mecanismos de transporte estão associados, em primeiro lugar, ao transporte do adsorvato da solução para a camada limite de água que envolve a partícula de adsorvente. Este processo pode ocorrer por difusão em condições estáticas ou por turbulência devido à mistura ou à passagem do fluxo. Quando existe uma resistência adicional ao transporte de massa do adsorvato para a superfície do adsorvente, a partir da solução a através da camada estacionária de água que envolve o adsorvente, o mecanismo de transporte é designado por difusão externa (Qiu *et al.*, 2009).

O processo de adsorção pode ser ocorrer por via física ou química que, dependendo das condições, podem ocorrer simultaneamente ou em alternativa. A primeira ocorre quando a interação entre a superfície sólida e as moléculas adsorvidas tem uma natureza física. O adsorvato é ligado à superfície do adsorvente por forças relativamente fracas (e.g. de van der Waals), o que resulta num processo reversível. A quimisorção ocorre quando as forças de atração entre as moléculas adsorvidas e a superfície sólida se devem a uma troca de eletrões entre a molécula adsorvida e os locais da superfície do material adsorvente, tornando-se assim quimicamente ligadas. Esta via de adsorção está associada a forças mais fortes que dificultam a remoção das substâncias adsorvidas (Wang *et al.*, 2022).

As características do material adsorvente são uma das principais considerações a ter quando se refere o método de adsorção para o tratamento de águas residuais. As características apresentadas em seguida

são as principais características a ter em consideração no processo de seleção de um adsorvente para o tratamento de águas (Karimi, Tavakkoli Yarak and Karri, 2019; Ukhurebor *et al.*, 2024).

- ✓ **Custo-benefício de disponibilidade** – Uma vez que os materiais adsorventes convencionais acarretam custos elevados, deve-se procurar materiais adsorventes economicamente viáveis para o tratamento de águas residuais;
- ✓ **Estabilidade do produto químico** - O adsorvente pode ser afetado pelas diferentes propriedades químicas existentes nas várias matrizes de água, como por exemplo a condutividade, o pH, as forças iônicas, entre outros;
- ✓ **Características texturais e físico-químicas** - Um bom adsorvente apresenta características como uma boa área superficial, um elevado volume de poros e grupos funcionais na superfície de forma a interagir melhor com os poluentes. Este ponto é importante pois os pontos seguintes são impactados por estas características do adsorvente;
- ✓ **Cinética rápida** - As propriedades do adsorvente devem permitir a eficácia da adsorção no menor intervalo de tempo possível. Isso afeta o tempo total de tratamento que por sua vez afeta o tamanho da estação de tratamento e as despesas associadas ao processo de tratamento. Quanto menor o tempo de tratamento de água, menor é a dimensão da instalação e menor as despesas de capital necessárias;
- ✓ **Potencial de regeneração e reutilização** - O adsorvente deve, sempre que possível, ser facilmente regenerado e usado mais de uma vez para reduzir as despesas operacionais e a deposição de resíduos em aterros sanitários.

O processo de adsorção é um resultado de uma combinação entre as forças envolvidas na adsorção física e química, por isso, vários fatores influenciam o processo de adsorção como as propriedades do adsorvente, as propriedades do adsorvato, a temperatura do sistema, o pH, entre outros. Ou seja, o processo de adsorção depende de fatores associados a natureza do adsorvente, natureza do adsorvato e as condições operacionais (Bastos Vidal *et al.*, 2014). Abaixo serão descritos alguns dos fatores que afetam o processo de adsorção:

➤ **Propriedades do Adsorvente**

A natureza físico-química do adsorvente é fator muito importante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material (Bastos Vidal *et al.*, 2014). A adsorção é afetada pelas características do adsorvente (Karimi, Tavakkoli Yaraki and Karri, 2019), podendo os adsorventes convencionais não ter a especificidade necessária exigindo assim muita energia para se regenerar (Selim *et al.*, 2024). A adsorção é um fenômeno de superfície, por isso, a intensidade de adsorção é proporcional à área superficial específica (Bastos Vidal *et al.*, 2014), ou seja, quando a área superficial do adsorvente é maior, existem mais sítios ativos disponíveis e, assim, mais ligações entre o adsorvente e o adsorvato (Karimi, Tavakkoli Yaraki and Karri, 2019).

➤ **Propriedades do Adsorvato**

O tamanho molecular da substância influencia a taxa de absorção através dos poros do material adsorvente, que é melhorada com a diminuição do tamanho da molécula do adsorvato se a taxa for controlada pelo transporte intraparticular. As características hidrofílicas dos compostos consistem noutro parâmetro que influencia a adsorção, pois, espécies hidrofílicas terão maior afinidade para o solvente do que para o adsorvente (Bastos Vidal *et al.*, 2014).

➤ **Temperatura**

A temperatura afeta principalmente a constante de velocidade da adsorção. Um aumento da temperatura pode gerar um aumento da energia cinética, da mobilidade das espécies do adsorvato, da taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda a camada limite externa e interna dos poros do adsorvato pois a viscosidade da solução diminui. A alteração da temperatura durante um processo de adsorção pode gerar mudanças na capacidade de adsorção, altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato (Bastos Vidal *et al.*, 2014).

➤ **Efeito do pH nas cargas de superfície dos adsorventes e na distribuição de espécies**

O valor do pH da solução é um parâmetro muito importante no processo de adsorção, uma vez que o pH influencia a carga superficial do adsorvente e a distribuição de especiação do adsorvato em solução (Lu *et al.*, 2016). O pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}) corresponde ao pH ao qual a superfície do

adsorvente é neutra, para pH acima deste valor a superfície do adsorvente passa a ser negativa, e para pH abaixo do pH_{PZC} a superfície do adsorvente está carregado positivamente. Com base neste parâmetro e no pK_a dos compostos é possível aferir a afinidade entre os mesmos a um determinado valor de pH. Se possuírem carga eletrostática opostas é expectável que haja uma maior interação entre ambos, enquanto, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (Bastos Vidal *et al.*, 2014).

1.4.1 Cinética de adsorção e modelos isotérmicos

O estudo do mecanismo de adsorção permite selecionar o adsorvente, que alcança a capacidade de adsorção desejada (Wang *et al.*, 2022). Para uma melhor compreensão dos detalhes do desempenho e mecanismo de adsorção é de extrema importância o estudo da cinética e das isotérmicas de adsorção (Qiu *et al.*, 2009).

❖ Modelos cinéticos de adsorção

A cinética de adsorção é definida como a taxa de transferência de massa de adsorvato da solução para a superfície do adsorvente, e também a acumulação de adsorvato através das interações de ligação com os grupos funcionais de superfície disponíveis. Estes critérios são utilizados para definir a eficiência do adsorvente. A cinética de adsorção pode ser determinada monitorizando a quantidade adsorvida de poluente na superfície do adsorvente ao longo do tempo. Isso pode ser realizado experimentalmente usando uma determinada dosagem de adsorvente em *batch* na qual o volume da solução e a quantidade de adsorvente são mantidos constantes durante o ensaio (Qiu *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2024).

Abaixo estão descritos alguns dos modelos comumente utilizados para o estudo da cinética de adsorção:

- 1) **Modelo de pseudo-primeira ordem (PPO)** – Este modelo foi proposto pela primeira vez por Lagergren em 1898 (Wang and Guo, 2020) e pertence aos modelos de reação de adsorção. Este modelo assume as seguintes condições hipotéticas: i) Concentração inicial C_0 é muito alto; ii) Na fase inicial de adsorção; iii) Existem alguns locais ativos no adsorvente; iv) A adsorção é considerada irreversível e diz respeito apenas a um local por adsorvato (Wang *et al.*, 2024). A Equação (1) representa a forma diferencial do modelo.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (1)$$

Integrando a Equação para as condições de $q_0 = 0$ encontra-se a Equação (2) que representa o PPO não linear.

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

A forma linearizada do modelo acima descrito está representada na Equação (3).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (3)$$

onde: k_1 é a constante de velocidade ou constante de cinética do modelo PPO (h^{-1}), q_t é a massa do adsorvato adsorvida por massa do adsorvente no tempo t (mg/g) e q_e representa a massa do adsorvato adsorvida por massa do adsorvente no equilíbrio (mg/g) (Wang and Guo, 2020).

2) Modelo pseudo-segunda ordem (PSO) – A maioria dos artigos publicados utilizou o modelo PSO para prever os dados experimentais de adsorção e calcular as constantes de taxa de adsorção (Wang and Guo, 2020). As condições hipotéticas para este modelo são: i) Concentração inicial C_0 é baixa; ii) Na fase final da adsorção; iii) O adsorvente é abundante em sítios ativos; iv) Reação irreversível usando dois locais de adsorção por adsorvato (Wang *et al.*, 2024). A sua fórmula diferencial está representada na Equação (4) (Wang and Guo, 2020).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Integrando a equação acima descrita, obtém-se a Equação (5) que representa o modelo PSO na sua forma não linear.

$$q_t = \frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (5)$$

A Equação (6) representa a transformação do modelo PSO não linear no modelo PSO linear.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

onde: k_2 é a constante de velocidade ou constante de cinética do PSO (h^{-1}), q_t é a massa do adsorvato adsorvida por massa do adsorvente no tempo t (mg/g) e q_e representa a massa do adsorvato adsorvida por massa do adsorvente no equilíbrio (mg/g) (Wang and Guo, 2020).

❖ Modelos isotérmicos de adsorção

As isotérmicas de adsorção descrevem, graficamente, a correlação entre a capacidade de adsorção em equilíbrio (q) e a concentração do adsorvato em equilíbrio (C_e) sob condições de temperatura constante (Wang *et al.*, 2022, 2024; Selim *et al.*, 2024). Os modelos isotérmicos são amplamente utilizados na modelação de dados de adsorção pois permitem compreender os mecanismos de adsorção, permitindo também determinar, a capacidade máxima de adsorção (Wang *et al.*, 2024).

Existem vários modelos de isotérmicas que podem ser usados, mas a utilidade e a precisão de um modelo específico dependem de suas suposições subjacentes porque nenhum modelo único funciona para todos os sistemas de adsorção (Wang *et al.*, 2024). Dos vários os modelos que descrevem os isoterma de adsorção, escolheram-se os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para a realização deste trabalho.

- 1) **Modelo de Langmuir** - Este modelo descreve a adsorção numa superfície assumindo que: (i) a superfície é homogénea; (ii) todos os locais são energeticamente equivalentes e a energia de adsorção é igual para todos os locais; (iii) cada local pode conter no máximo uma molécula (apenas monocamada); (iv) a interação entre moléculas de adsorvato em locais adjacentes é insignificante (Wang *et al.*, 2024). A equação (7) representa o modelo de Langmuir (Franco *et al.*, 2018).

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (7)$$

onde: q_e é a quantidade de DCF adsorvida pelas lamas (mg g^{-1}); $q_{\max}$ é a quantidade máxima de DCF adsorvido (mg g^{-1}); K_L é a constante de Langmuir (L g^{-1}); C_e é a concentração de DCF em fase líquida nas condições de equilíbrio.

- 2) **Modelo de Freundlich** - Este é um dos modelos mais amplamente utilizados para expressar fenômenos de adsorção heterogêneos não lineares. Assume que a superfície do adsorvente não é homogênea e que a adsorção pode acontecer em mono ou multicamadas na qual a fração de cobertura de equilíbrio é cerca de 50% (Wang *et al.*, 2022, 2024).

A Equação (8) descreve o modelo de Freundlich (Franco *et al.*, 2018).

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

onde: K_F é a constante de Freundlich ($\text{mg}^{(1-1/n)} \text{ L}^{(1/n)} \text{ g}^{-1}$); e n é o parâmetro de intensidade de adsorção (adimensional).

Segundo (Wang *et al.*, 2024), quanto menor o $1/n$ melhor o desempenho da adsorção, quando $0,1 < 1/n < 0,5$ a adsorção é fácil, mas quando $1/n > 2$ a adsorção é dificultada ou competitiva.

- 3) **Modelo de Redlich-Peterson** - O modelo de Redlich-Peterson é uma combinação entre o modelo de Langmuir e Freundlich que resulta em um mecanismo de adsorção. Este modelo é aplicável a uma ampla faixa de concentração, em sistemas homogêneos ou heterogêneos (Karimi, Tavakkoli Yarak and Karri, 2019). O modelo de Redlich-Peterson é descrito pela Equação (9) (Franco *et al.*, 2018):

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^\beta} \quad (9)$$

onde: K_R (Lg^{-1}) e a_R (Lmg^{-1}) $^\beta$ são constantes isotérmicas de Redlich-Peterson e β é um expoente entre 0 e 1.

Quando o expoente β da equação de Redlich-Peterson é igual a 1, o modelo de Langmuir será o modelo isotérmico preferível e quando o expoente β é igual a 0 aproxima-se da formulação característica do modelo isotérmico de Freudlich (Franco *et al.*, 2018).

1.4.2 LOW-COST adsorventes

Algumas características do CA, como elevada área de superfície específica (superior $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), propriedades químicas de superfície e estrutura de poros bem desenvolvidos tornam o CA num adsorvente amplamente utilizado no tratamento de águas residuais (Qiu *et al.*, 2009; Franco *et al.*, 2018; Viotti *et al.*, 2019). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) designou o CA granular como a melhor tecnologia disponível para o tratamento de muitos poluentes orgânicos como por exemplo os PPE (Franco *et al.*, 2018). Contudo, devido a sua inviabilidade económica, o CA tem sido substituído por outros adsorventes de baixo custo de aquisição e ampla disponibilidade, como por exemplo *biochar* de: resíduos de couro, casca de arroz, casca de ovo, resíduos das cana-de-açúcar, argila, resíduos de uvas, entre outros. A produção desses adsorventes visa garantir a remoção dos contaminantes emergentes presentes em águas tendo o mínimo custo possível nos processos de tratamento (Alessandretti *et al.*, 2021; Ukhurebor *et al.*, 2024). Na Tabela 1.4 encontra-se a capacidade de adsorção de DCF utilizando diversos materiais adsorventes mencionados em (Alessandretti *et al.*, 2021).

Tabela 1.4: Estudos realizados utilizando diferentes materiais para adsorção do DCF. Adaptado de (Alessandretti *et al.*, 2021).

Material adsorvente	Dosagem (mg/L)	pH	Tempo de equilíbrio (min)	Capacidade de adsorção (mg/g)
Carbono derivado da biomassa de casca de ovo	-	-	1440	125,50 ^a
Casca de cebola ativada	500	6,50	220	134,00 ^b
Grafite expandido por termoplasma	200	1,00	10	350,00 ^b
Serragem magnética	25	6,00	-	107,52 ^a
Biochar de casca de arroz	25	2,00 e 7,00	40	14,79 e 125,50 ^a
Argila montmorilonita com pilates de TI	100	7,00	60	23,83 ^a

Material adsorvente	Dosagem (mg/L)	pH	Tempo de equilíbrio (min)	Capacidade de adsorção (mg/g)
Argila funcionalizada com trimetilamina	1500	3,00	90	387,25 ^a
Bagaço de uva	200	5,00	2200	68,27 ^c
CA granular comercial	12,5	5,50	-	36,23 ^a
CA de casca de coco	5000	-	≈ 5000	103,00 ^a

^a - Valores calculados a partir da capacidade máxima de adsorção de monocamada prevista pelo modelo de Lagnmuir;

^b - Valor calculado a partir de dados experimentais;

^c - Valores calculados a partir da capacidade de adsorção predita pelo modelo Sips.

Dos estudos realizados, a maioria utilizou o modelo de Langmuir no cálculo da capacidade de adsorção pois segundo Alessandretti et al., (2021), este modelo descreveu melhor os dados de equilíbrio experimental assumindo que toda adsorção é homogênea, a adsorção ocorre em monocamadas e todos os sítios ativos têm energia equivalente.

Relativamente aos materiais adsorventes de DCF, ainda são necessários diversos estudos com intuito de compreender o potencial que os adsorventes *low-cost* poderão ter, por exemplo o ciclo de vida dos materiais adsorventes, a possibilidade de regeneração, a separação dos materiais e aspetos económicos. As LETA poderão ser uma alternativa de baixo custo com elevado potencial como adsorvente para a remoção de vários poluentes em águas residuais, tais como metais pesados, fluoreto e corantes. A utilização de adsorventes como a as lamas contribuirá para a descarbonização da indústria de tratamento de águas (Dias, 2017; Arab, Thompson and Oliver, 2022).

1.4.3 Lamas de ETA (LETA)

As ETA convencionais envolvem processos de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção para tratamento de água com a finalidade de a tornar adequada para qualquer tipo de utilização, incluindo o consumo humano (Ahmad, Ahmad and Alam, 2016). O processo de tratamento de água gera inevitavelmente resíduos ou subprodutos, nomeadamente "lamas", cuja qualidade e quantidade depende das características da água bruta, das tecnologias e reagentes usados no tratamento e da qualidade da água final necessária (Ahmad, Ahmad and Alam, 2017).

Estima-se que, mundialmente, a produção diária de LETA exceda as 10.000 t, sendo que uma ETA convencional produz, em média, cerca de 100.000 t de lamas anualmente. Segundo Babatunde & Zhao, (2007), Gomes et al., (2019) e Nguyen et al., (2022) estas quantidades tendem a aumentar devido a regulamentações que se encontram cada vez mais rigorosas, o que poderá consistir num problema. Estas lamas são, geralmente, depositadas em aterro o que, obviamente, para além de ter impactes ambientais significativos, acarreta custos elevados (Nguyen *et al.*, 2022). Nos Estados Unidos da América são produzidas, anualmente, mais de dois milhões de toneladas de lamas. Na Austrália a produção de lamas pode chegar às 43.500 t/ano e o custo da sua deposição em aterro é de 200 US\$/t. Estima-se que em 2014, Itália e Reino Unido produziram cerca de 750.000 e 131.000 t de lamas, respetivamente (Babatunde and Zhao, 2007; De Carvalho Gomes *et al.*, 2019). Segundo o Grupo Águas de Portugal (2022) a produção de lamas a partir de processos de tratamento de água para abastecimento em Portugal nos anos 2020, 2021 e 2022 foram 18.388, 22.250 e 18.076 t, respetivamente.

A qualidade da água bruta e o processo de tratamento são os principais fatores que influenciam a quantidade e a qualidade da lama produzida. Desta forma, qualquer alteração na qualidade da água natural, mudanças sazonais, bem como a dosagem dos coagulantes utilizados no sistema de tratamento, afetarão tanto a quantidade como a qualidade da lama gerada (De Carvalho Gomes *et al.*, 2019). As LETA são compostas por microrganismos, minerais, matéria orgânica em suspensão (ácidos húmicos e resíduos de organismos ou algas) e pelos reagentes químicos utilizados no processo de tratamento e.g. óxidos de Alumínio, de Ferro, polieletrólito e carvão ativado (Babatunde and Zhao, 2007; Ahmad, Ahmad and Alam, 2017). As lamas produzidas no processo de tratamento de água para abastecimento podem ser armazenadas no local, depositadas em aterros, incineradas ou tratadas para posterior reutilização (Krause and Bronstein, 2024).

O processo de incineração é considerado o pior método de gestão das lamas, pois tem consequências adversas à saúde devido as cinzas produzidas, bem como à poluição atmosférica (Ashong *et al.*, 2024). Os custos associados à eliminação de lamas nos Países Baixos variam entre 30 a 40 milhões de libras, enquanto no Reino Unido a eliminação anual custa 5.5 milhões de libras (De Carvalho Gomes *et al.*, 2019).

A Economia Circular (EC) tornou-se mais popular na gestão ambiental, especialmente nos setores de água e de águas residuais. A EC oferece estratégias sustentáveis para gerir os resíduos produzidos. A abordagem de EC visa eliminar o desperdício e os conceitos de “fim de vida” através da reciclagem e reutilização de materiais, produtos, sistemas e modelos de negócios. A importância da EC é manter os recursos dentro da economia o maior tempo possível para que um produto seja continuamente reutilizado para criar valor agregado. Nesse sentido, as LETA são consideradas como um subproduto do processo de tratamento de água, que precisa ser recuperado envolvendo inovação em toda cadeia de valor para a reduzir a produção de resíduos, reciclando-os e eliminando a deposição em aterros sanitários (Nguyen *et al.*, 2022).

Na literatura científica as LETA são referidas como produtos com grande potencial de reutilização, por exemplo, para a produção de argamassas de cimento, materiais argilosos e produtos cerâmicos (tijolos, tubos e telhas); para uso na agricultura e silvicultura; como fonte primária de coagulantes à base de alumínio e ferro por meio de vários processos de recuperação; e para a remoção de fósforo no tratamento de águas residuais. Estas reutilizações oferecem vantagens em termos económicos uma vez que minimizam os custos gerais de operação das ETA, promovendo a sustentabilidade ambiental (Babatunde and Zhao, 2007). No entanto, em alguns casos, os níveis de contaminantes impedem a sua reutilização, deixando a deposição em aterros sanitários ou a incineração como as únicas opções viáveis (Krause and Bronstein, 2024).

Por outro lado, as LETA podem ser reutilizadas como adsorventes. No estudo desenvolvido por (Kulandaivelu *et al.*, 2020) avaliou-se a remoção de micropoluentes orgânicos de águas residuais utilizando como adsorvente LETA ricas em ferro (Fe-LETA) e ricas em alumínio (Al-LETA). O estudo demonstrou que as Fe-LETA proporcionaram uma rápida remoção (até 80%) de nove dos micropoluentes estudados devido à formação de sulfeto de ferro (FeS). Neste estudo, as Al-LETA não foram eficazes na remoção dos compostos estudados.

No estudo realizado por (Arab, Thompson and Oliver, 2022) estudou-se o potencial de reutilização de Al-LETA e Fe-LETA como adsorventes de metais, nomeadamente chumbo (Pb) e zinco (Zn). As lamas apresentaram capacidades de adsorção próximas de 400 mg/kg para ambos os metais, com mais de 93% de remoção desses poluentes em todas as concentrações testadas. No estudo realizado por (Bal Krishna, Aryal and Jansen, 2016) as Al-LETA apresentaram maior capacidade de adsorção quando comparado com a Fe-LETA na remoção do fósforo de águas residuais. Na Tabela 1.5 são apresentados alguns resultados da capacidade de adsorção de poluentes utilizando as LETA como adsorventes mencionados em (Nguyen *et al.*, 2022).

Tabela 1.5: Capacidade de adsorção de poluentes utilizando LETA. Fonte: Adaptado de Nguyen et al., (2022).

Poluente	Concentração inicial	Tipo de LETA	Tipo de experimento	Capacidade de adsorção observada
Fluoreto	5-35 mg/L	Al-LETA	Em lote	60 - 100%
Perclorato (ClO₄⁻)	10-200 mg/L	Al-LETA e Fe-LETA	Em lote	65 - 76%
H₂ Gás S	200 mg/L	Al-LETA	Coluna de leito fixo	374,2 mg/g
Dióxido de enxofre (SO₂)	182 mg/m ³	Al-LETA	Coluna de leito fixo	89 - 100%
Dióxido de carbono (CO₂)	1000-3000 mg/L	Al-LETA	Coluna de leito fixo	0,023 mg/g

Estes estudos da utilização das LETA como adsorventes revelaram que as mesmas podem ser uma solução eficaz no tratamento de poluentes, oferecendo benefícios económicos e ambientais reforçando assim a viabilidade da reutilização das LETA como adsorventes nas ETAR.

1.5 Objetivo

A presente dissertação teve como objetivo avaliar o potencial de utilização de LETA como adsorvente de DCF, promovendo a reutilização deste material e contribuindo para a economia circular no sector de tratamento de água. Para esse efeito procedeu-se à realização de ensaios de massa, cinética e às isotérmicas de adsorção com recurso a uma LETA previamente caracterizada.

Materiais e métodos

2.1- Materiais

2.1.1 Lama de Estação de tratamento de água (LETA)

A lama utilizada para a realização deste trabalho foi recolhida numa ETA após a etapa final de desidratação. A lama possui na sua composição os reagentes utilizados no tratamento de água potável, designadamente: cloreto de polialumínio, leite de cal, carvão ativado (CA) e polielectrólito. A amostra de lama foi seca a 105°C, tendo sido posteriormente moída e peneirada para obter um tamanho de partícula de 250-354 µm (Sousa, Bernardo and Maurício, 2024). As propriedades da lama alvo de estudo encontram-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Teor de cinzas, análise elementar, pH_{PZC} , parâmetros texturais e teor mineral da lama. Fonte: (Sousa, Bernardo and Maurício, 2024)

Parâmetro	Valor
Cinzas (p/p%)	58,40
C (p/p%)	21,67
H (p/p%)	2,55
N (p/p%)	0,74
S (p/p%)	0,00
O (p/p%)	16,60

Parâmetro	Valor
$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	165,00
$V_{\text{total}}(\text{cm}^3/\text{g})$	0,15
pH_{PZC}	5,50
Al (mg/kg)	162,80
Ca (mg/kg)	4,30
Mg (mg/kg)	468,00
Fe (mg/kg)	4,90
P (mg/kg)	3,60

2.1.2 Diclofenac (DCF)

2-(2,6-Dichloroanilino)phenylacetic Acid, produto nº D3748, CAS nº 15307-86-5 com >98,0% (GC) (T) de pureza. Para obtenção de informação detalhada do produto é preciso consultar Anexo II Anexo I.

2.1.3 Equipamentos do laboratório

Os materiais utilizados durante o ensaio laboratorial foram os seguintes:

- Espectrofotômetro da marca Camspec, (M501 Single Beam UV/VIS Spectrophotometer);
- Ultrasson da marca Julabo, tipo URS 2/3 de frequência 35 kHz;
- Balança da marca Mettler Toledo AG 204, Max 210 g, d=0,1 e 0,01;
- Potenciômetro da marca WTW, modelo pH/Oxi 340i;
- Agitador magnético da marca VELP SCIENTIFICA, tipo MULTISTIRRER 15;

- Bomba de vácuo da marca KNF, tipo N035AN.18, pressão máxima de 4bar e potência de 0,22 kW.

2.1.4 Reagentes

Os reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho laboratorial foram os seguintes:

- Metanol (CH_3OH) da marca Riedel-de HaenT M com uma pureza de mais de 99,8%;
- Hidróxido de Sódio (NaOH) de 1N e de 0,1N;
- Ácido Clorídrico (HCl) de 1N e 0,1N.

2.1.5 Outros materiais

- Balões Volumétricos: ($5 \pm 0,04$) mL; ($10 \pm 0,04$) mL; ($20 \pm 0,04$) mL; ($25 \pm 0,04$) mL; ($50 \pm 0,06$) mL; ($100 \pm 0,10$) mL; ($200 \pm 0,15$) mL; ($250 \pm 0,15$) mL;
- Pipetas Volumétricas: ($5 \pm 0,015$) mL; ($20 \pm 0,03$) mL; ($25 \pm 0,03$) mL;
- Pipetas graduadas: ($1 \pm 0,01$) mL; ($2 \pm 0,015$) mL; ($5 \pm 0,03$) mL;
- Micropipetas da marca BRAND, (100-1000) μL ;
- Exsicador;
- Filtro de fibra de vidro (GFC) da marca chm, tipo GF3, com uma porosidade de 1,2 μm e um diâmetro de 47 mm.

2.2- Métodos

2.2.1 DCF: preparação das soluções de trabalho e método de determinação

De forma a selecionar a matriz em que seriam desenvolvidos os ensaios de adsorção um dos critérios essenciais foi garantir que o DCF se encontrava totalmente dissolvido na solução. Para esse efeito duas condições foram avaliadas: (i) matriz composta apenas por água destilada e (ii) matriz composta por 10% de metanol e 90% de água destilada. Com base nas duas hipóteses de matriz, preparou-se uma solução de 100 mg/L de DCF em água destilada. Esta solução foi levada aos ultrassons de forma a garantir a dissolução do fármaco e posteriormente foi analisada a existência de partículas em suspensão. Com base nos resultados obtidos verificou-se a necessidade de recorrer ao metanol para garantir a dissolução do DCF.

Preparou-se uma solução mãe com uma concentração de 1000 mg/L de DCF a partir da qual procedeu-se a diluições sucessivas de forma a obter as concentrações de trabalho garantido um teor de metanol de 10 % em água destilada. Para o cálculo dos volumes a pipetar para se obter uma determinada concentração, utilizou-se a Equação (10) descrita abaixo:

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f \quad (10)$$

Onde: C_i e C_f correspondem às concentrações inicial e final respetivamente (mg/L); V_i e V_f são os volumes inicial e final respetivamente (mL).

A determinação da concentração de DCF foi realizada através de espectrofotómetro UV-vis (Camspec, Single Beam, M501). Para a determinação da absorbância, realizou-se um varrimento entre 190-300 nm pois segundo a literatura o comprimento de onda máximo do DCF é cerca de 275-276 nm (Franco *et al.*, 2018). Verificou-se que o pico ocorreu no comprimento de onda de 276 nm, tendo-se considerado este comprimento de onda para as restantes determinações. Desenvolveu-se uma curva de calibração com concentrações de DCF que variaram entre 3 e 100 mg/L.

Os padrões utilizados no desenvolvimento da curva de calibração foram armazenados a 4 °C para posterior avaliação da estabilidade do composto em estudo.

Para o cálculo do Limite de Detecção (LOD) utilizou-se a Equação (11) e para o cálculo do Limite de Quantificação (LOQ) utilizou-se a Equação (12). O cálculo dos valores de LOD e LOQ teve como base os erros associados aos parâmetros da reta da curva de calibração e o conteúdo presente no livro (N. Miller and C. Miller, 2005)

$$LOD (mg/L) = X_{b1} + (3 \times S_{b1}) \quad (11)$$

$$LOQ (mg/L) = X_{b1} + (10 \times S_{b1}) \quad (12)$$

Onde: X_{b1} corresponde a média das concentrações (mg/L) e S_{b1} corresponde ao desvio padrão das concentrações.

Para o teste de estabilidade recorreu-se aos padrões armazenados durante uma semana a 4 °C, procedeu-se a novas leituras de absorbância em alguns pontos para se perceber qual o comportamento do DCF com o passar do tempo. Realizou-se igualmente à análise da influência do pH na dissolução do DCF, para tal foram analisadas condições ácidas e neutras. Para esse efeito preparou-se soluções de 50 mg/L de DCF cujos pH foram ajustados para 3 e 7. As soluções foram colocadas em agitação durante um período de 24 h, ao fim do qual foi analisada a formação de precipitado.

2.2.2 Ensaios de adsorção

Todos os ensaios de adsorção foram realizados em *batch* com recuso a duplicados, utilizando 25 mL de solução de DCF, em agitação com recurso a um agitador magneto (VELP Scientifica) a uma velocidade de 300 rotações por minuto (rpm). As soluções de DCF foram preparadas diariamente seguindo o procedimento referido anteriormente. Após o período do ensaio as amostras foram filtradas num sistema de filtração representado na Figura 2.1 com recurso a filtros de GFC com porosidade de 1.2 μ m, tendo se analisado a concentração remanescente de DCF com recurso ao UV-vis.



Figura 2.1: Sistema de Filtração

2.2.3 Ensaios de massa

O ensaio de massa foi realizado para definir a dose ótima de lama para a adsorção do DCF. Da solução mãe cuja concentração é 1000 mg/L, fez-se uma nova solução na concentração de 50 mg/L. Quatro doses de lamas foram testadas: 2; 1; 0,5 e 0,1 g/L. A Figura 2.2 mostra as doses de lamas utilizadas no ensaio e a Figura 2.3 mostra o recipiente utilizado para o armazenamento das mesmas, uma vez que as amostras foram para a agitação 24 h depois da pesagem das lamas.

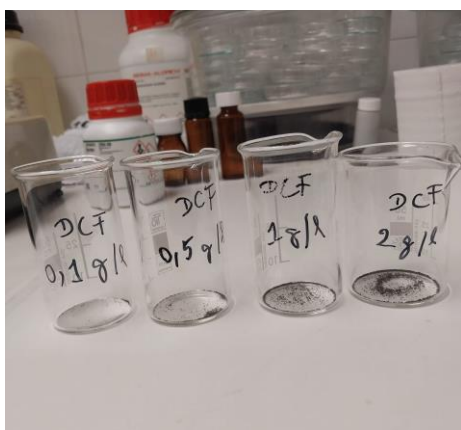


Figura 2.3: Concentrações de lamas utilizadas no ensaio.



Figura 2.2: Armazenamento das lamas

Com os dados obtidos deste ensaio calculou-se a eficiência de remoção de DCF (%) conseguidas por cada uma das doses de lamas a partir da Equação (13) e a capacidade de remoção de DCF (mg/g) utilizando a Equação (14) para concluir qual das doses pode ser considerada ótima para a remoção do DCF.

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \frac{C_{\text{Branco}} - C_{\text{Amostra}}}{C_{\text{Branco}}} \cdot 100 \quad (13)$$

Onde: C_{Branco} corresponde a concentrações de DCF nos brancos (mg/L) e C_{Amostra} corresponde a concentrações de DCF nas amostras das diferentes doses de lamas (mg/L).

$$\text{Capacidade de adsorção (mg/g)} = \frac{C_{\text{Branco}} - C_{\text{Amostra}}}{C_{\text{Lama}}} \quad (14)$$

Onde: C_{Lama} corresponde a concentrações da Lama utilizada em cada amostra (g/L).

2.2.4 Ensaio do estudo da cinética de adsorção

Realizou-se o ensaio cinético utilizando uma dose de 1g/L de lama e uma concentração inicial de DCF de 50 mg/L. O tempo de agitação variou entre 0 a 72h tendo sido avaliado a capacidade de adsorção ao longo do tempo. A Figura 2.4 mostra o ensaio de cinética em agitação em que os tempos avaliados foram os seguintes: 0, 5, 15, 30 e 60 minutos e 2, 5, 7, 18, 24, 48 e 72 horas.



Figura 2.4: ensaio de cinética em agitação.

As capacidades de adsorção ao longo do tempo foram determinadas com recurso à Equação (14). Os resultados foram ajustados utilizando o método dos mínimos quadrados não lineares aplicado aos seguintes modelos: Pseudo-primeira ordem (PPO) utilizando as Equação (2) e Pseudo-segunda ordem (PSO) utilizando a Equação (5) ambos descritos no Capítulo anterior.

2.2.5 Isotérmicas de adsorção

Este ensaio foi realizado a temperatura constante (30 °C) através de um sistema de aquecimento (Figura 2.5). Neste ensaio manteve-se a dose de lama (1 g/L) e o tempo de contacto teve por base os resultados do ensaio de cinética (24 h). As concentrações de DCF utilizadas neste ensaio foram: 10, 15, 20, 40, 50, 60, 80, 100 e 120 mg/L. A Figura 2.5 representa as condições do ensaio isotérmico em agitação.



Figura 2.5: Ensaio das isotérmicas de adsorção.

As capacidades de adsorção foram determinadas com recurso à Equação (14). Os resultados obtidos foram ajustados utilizando o método dos mínimos quadrados não lineares aplicado aos seguintes modelos: Modelo de Langmuir recorrendo à Equação (7), o modelo de Freundlich com a Equação (8) e o Modelo de Redlich-Peterson utilizando a Equação (9).

Resultados e discussão

3.1- Determinação da Curva de calibração, Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) do Diclofenac (DCF)

A curva de calibração é utilizada para estabelecer a relação entre a concentração de uma substância e a resposta instrumental, neste caso, a absorvância, permitindo a determinação de concentrações desconhecidas com precisão. Na Figura 3.1 está representada a reta de calibração utilizada para a quantificação da concentração de DCF removida nos ensaios de adsorção. No Anexo II encontra-se a tabela que sustenta os cálculos da curva de calibração.

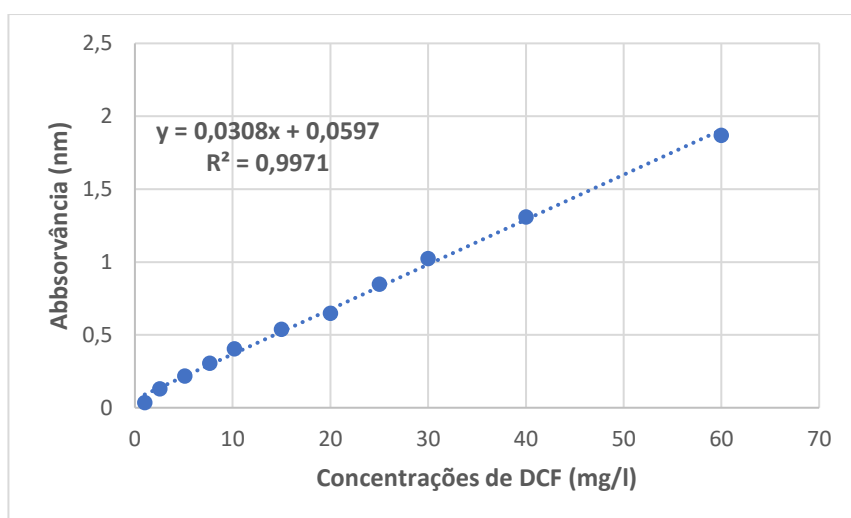


Figura 3.1: Reta de Calibração para a quantificação do DCF.

O valor do coeficiente de correlação (R^2) obtido foi de 0,9971, o que demonstra uma forte correlação linear entre as variáveis. Esse coeficiente de determinação elevado reflete a qualidade do ajuste da curva, sugerindo baixa dispersão dos dados e alta fiabilidade e exatidão do método. Assim, a curva de calibração apresentada é adequada para análises quantitativas, garantindo precisão dentro do intervalo de calibração. Na Tabela 3.1 encontram-se os valores de LOD e LOQ determinados.

Tabela 3.1: Limites de Detecção e de Quantificação do DCF

Parâmetro	Valor
LOD (mg/L)	2,578
LOQ (mg/L)	8,563

3.2- Ensaio de massa

Na Figura 3.2 e na Figura 3.3 encontram-se representadas, respectivamente, as eficiências de remoção e as capacidades de adsorção de DCF ($C_i = 50$ mg/L) para cada dose de lama estudada.

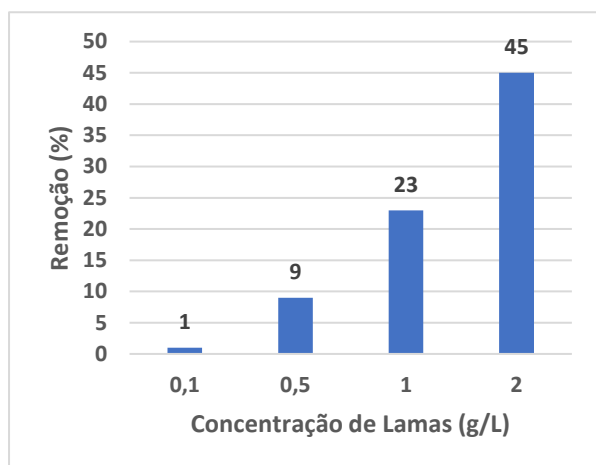


Figura 3.2: Eficiência de remoção de DCF.

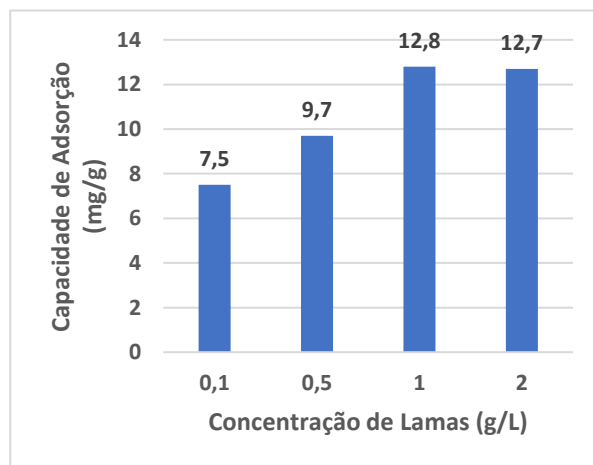


Figura 3.3: Capacidade de adsorção das Lamas.

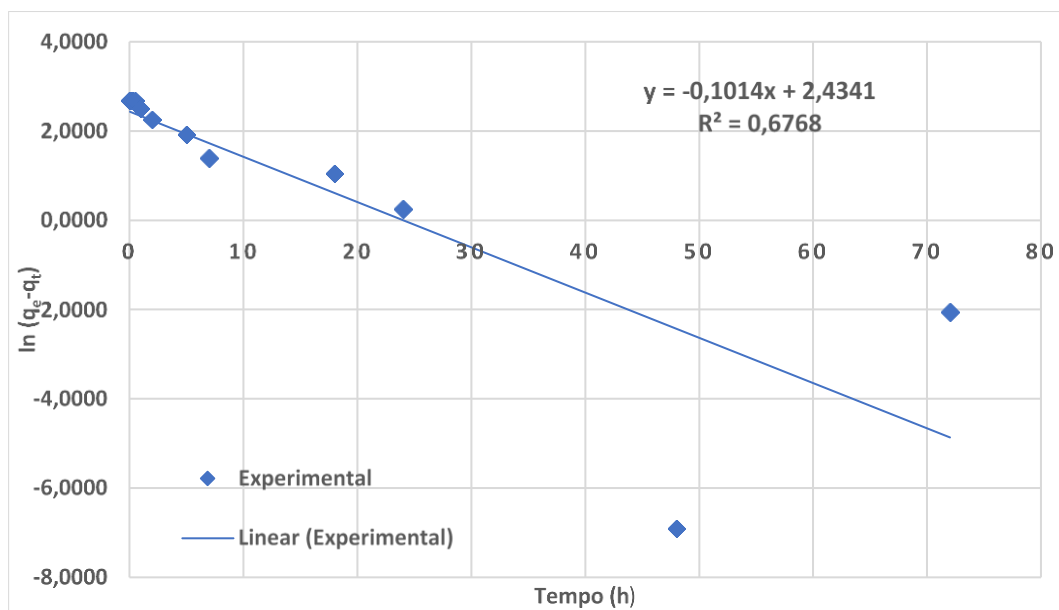
Tanto o DCF ($pK_a = 4,15$) como a lama ($pH_{PZC} = 5,5$) apresentam carga eletrostática negativa nas condições do ensaio (pH neutro), pelo que, seria espectável terem sido obtidas baixas eficiências de remoção devido a fenómenos de repulsão eletrostática. Contudo, verificou-se que a lama conseguiu adsorver o composto o que sugere que as interações electroestáticas não são o principal mecanismo responsável pela adsorção de DCF nas lamas. Esta conclusão pode ser corroborada pelo estudo realizado em (Chenarani and Lotfollahi, (2024) que teve como objetivo a remoção de DCF e ibuprofeno de solução aquosa utilizando compósitos de carvão ativado por óxido de grafeno (GO-CA).

Apesar da concentração de 2 g/L de lamas apresentar melhor eficiência de remoção de DCF (45%), no que diz respeito à capacidade de adsorção não foram identificadas diferenças significativas entre a dose de 1 e 2 g/L (Figura 3.3), pelo que, a dose de 1 g/L foi seleccionada para a realização dos ensaios seguintes.

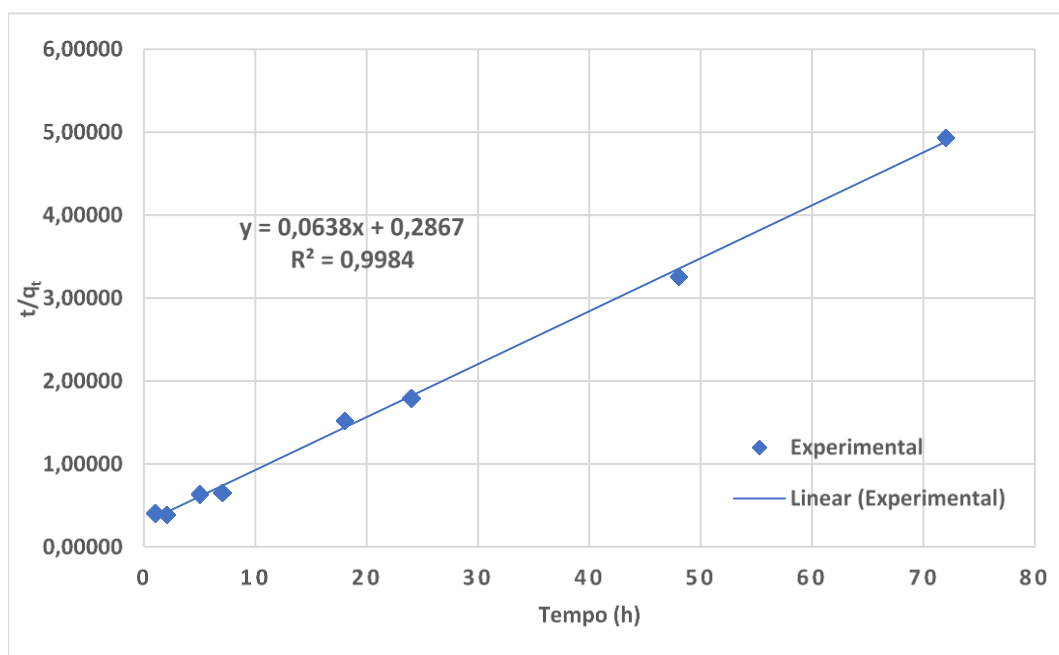
3.1- Estudo da cinética de adsorção

Os resultados da capacidade de adsorção de DCF utilizando LETA apresentados no Anexo III demonstram que o equilíbrio do processo de adsorção foi alcançado entre as 18 e as 24h, uma vez que a partir das 24h a capacidade de adsorção das lamas mantém-se praticamente constante. Assim, escolheu-se este tempo de agitação para os ensaios seguintes. Da mesma forma, em Franco et al., (2018) o tempo de total de contacto entre o DCF e o carvão ativado (CA) foi de 24h, tendo sido este tempo considerado o tempo de equilíbrio. A mesma conclusão foi tirada por Bhadra, Seo and Jhung, (2016) onde foi realizado um estudo para a remoção de DCF utilizando CA comercial modificado quimicamente para a produção de diferentes grupos funcionais na superfície do CA, isto é, o tempo de agitação foi de 24h, tendo sido considerado este o tempo ótimo de agitação.

Na Figura 3.4 podem ser observados a aplicação dos modelos cinéticos nas suas formas lineares PPO (a) e PSO (b). A aplicação não linear dos modelos encontra-se na Figura 3.5 (a) PPO e (b) PSO.

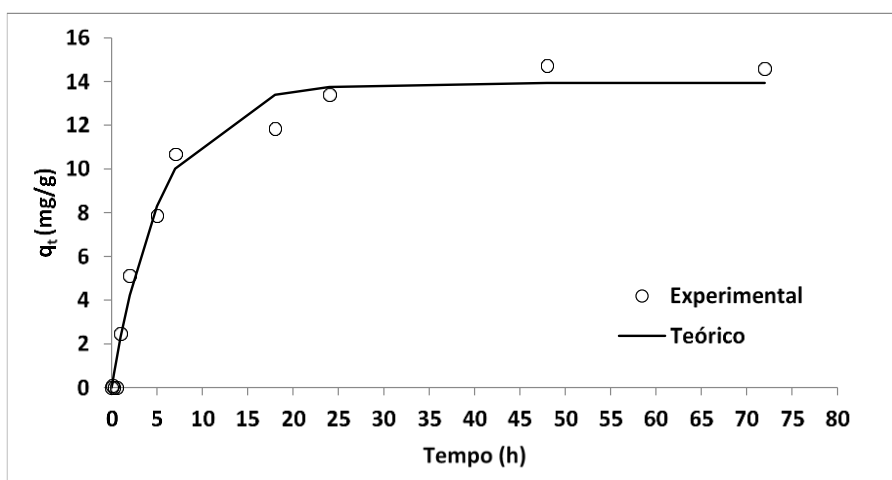


a)

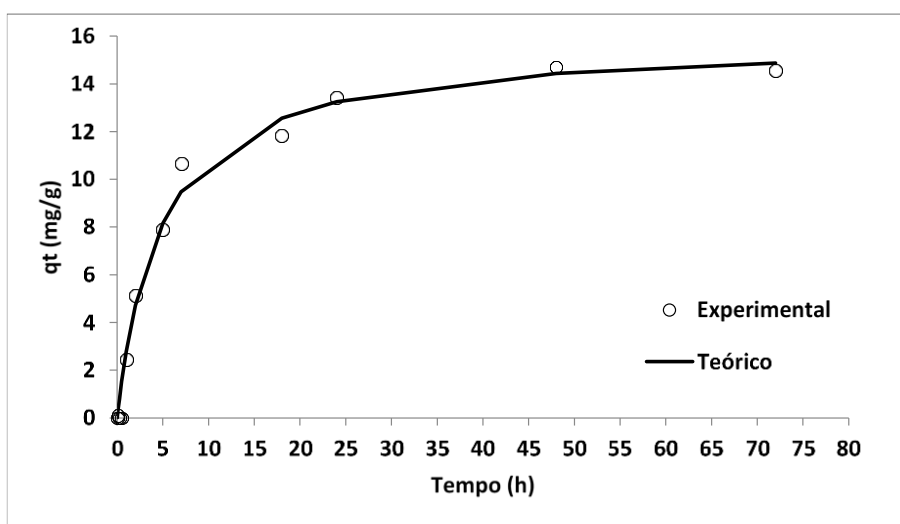


b)

Figura 3.4: Ajuste linear dos modelos PPO (a) e PSO (b) aos dados cinéticos experimentais.



a)



b)

Figura 3.5: Ajuste não linear do modelo PPO (a) e PSO (b) aos dados cinéticos experimentais.

Na Tabela 3.2 encontram-se representados os parâmetros dos modelos ajustados com o recurso a função *Solver do Microsoft Excel*. Dos ajustes dos modelos de cinética de adsorção aplicados, o que apresentou piores resultados foi o modelo PPO linear, visto que o R^2 obtido foi de 0,677. Por outro lado, o ajuste linear ao modelo PSO apresenta um bom ajuste aos resultados experimentais, pois tem o melhor R^2 (0,998). Quanto aos ajustes não lineares, o modelo que melhor de ajustou aos resultados obtidos foi o modelo PSO (Figura 3.5b), uma vez que apresenta o maior R^2 (0,989). Face a estes resultados é possível concluir que o modelo PSO é o modelo que melhor descreve os resultados experimentais, o que é corroborado pela literatura (Bhadra, Seo and Jung, 2016; Ferreira de Oliveira, 2020).

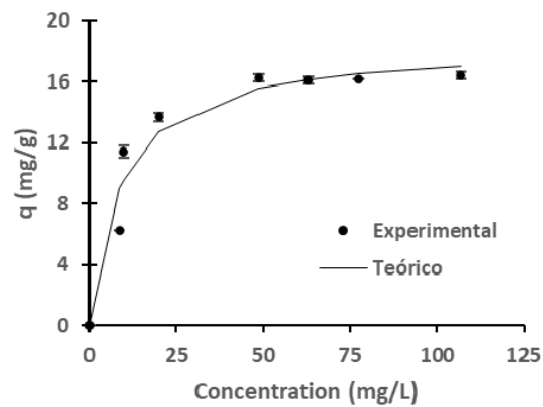
Tabela 3.2: Parâmetros obtidos por ajuste linear e não linear dos modelos PPO e PSO.

Modelos	Pseudo-primeira ordem (PPO)				Pseudo-segunda ordem (PSO)			
	SMQ (mg/g)	q _e (mg/g)	K ₁ (h ⁻¹)	R ²	SMQ (mg/g)	q _e (mg/g)	K ₂ (h ⁻¹)	R ²
Linear	-	11,406	0,101	0,677	-	15,662	0,014	0,998
Não linear	6,9	13,935	0,181	0,984	5,5	15,854	0,013	0,989

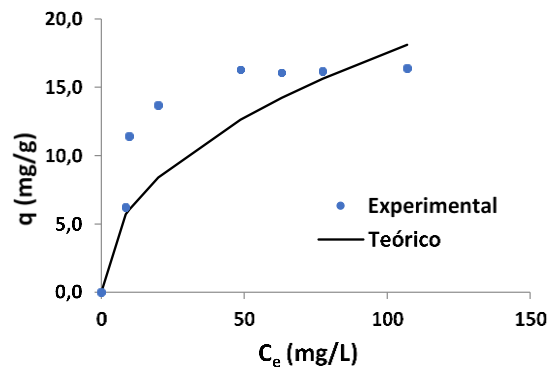
3.2- Estudo das isotérmicas de adsorção

Na Tabela apresentada no Anexo IV encontram-se representadas as eficiências de remoção bem como as capacidades de adsorção das diferentes concentrações do DCF às LETA. Verificou-se que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração de DCF, o que, segundo Ferreira de Oliveira, (2020) pode resultar do desenvolvimento de adsorção em multicamada.

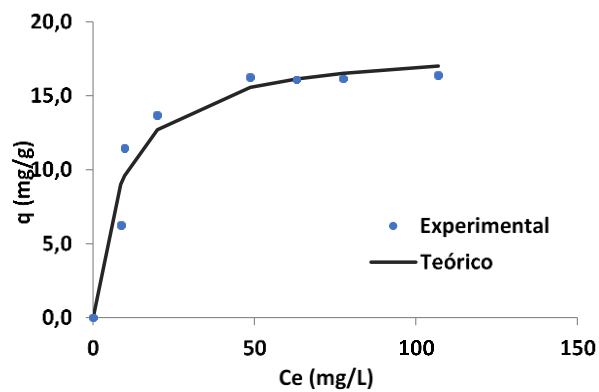
Os resultados obtidos foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson conforme referido no capítulo anterior. Na Figura 3.6 encontram-se representadas as curvas obtidas.



a)



b)



c)

Figura 3.6: Ajuste do modelo de Langmuir (a), Freundlich (b) e Redlich-Peterson (c).

À semelhança dos modelos cinéticos, realizou-se os ajustes dos modelos isotérmicos com a função *Solver do Microsoft Excel* e os valores dos parâmetros obtidos encontram-se representados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros obtidos por ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

Langmuir			Freundlich			Redlich-Peterson			
$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	$1/n$	K_F ($\text{mg}^{(1-1/n)} \text{L}^{(1/n)}$)	R^2	K_R (L/g)	a_R (L/mg) ^β	R^2	β
18,438	0,111	0,949	0,458	2,133	0,825	2,044	0,111	0,949	1

Dos modelos de isotérmicas aplicados, tanto o modelo de Langmuir (Figura 3.6a) como o modelo de Redlich-Peterson (Figura 3.6c) foram os modelos que melhor descreveram o comportamento de adsorção com resultados semelhantes em termos de R^2 (0,949). O valor obtido de β do modelo de Redlich-Peterson foi de 1, o que indica que a adsorção é descrita pelo modelo de Langmuir. Segundo (Rigueto *et al.*, 2021) a constante de Langmuir (K_L) obtida indica que o adsorvato apresenta uma boa afinidade de interação com a superfície do adsorvente. Resultados semelhantes foram reportados para a remoção do mesmo composto com outros adsorventes, CA (Franco *et al.*, (2018; Bhadra, Seo and Jhung, (2016)) e biochar (Filipinas *et al.*, 2021). O ajuste a este modelo indica que a lama em estudo tem uma superfície homogênea cujos grupos funcionais são energeticamente equivalentes e a energia de adsorção é igual para todos os locais. Por outro lado, é possível concluir que a adsorção do DCF ocorreu em monocamada (Wang *et al.*, 2024).

No estudo realizado em Rigueto *et al.*, (2021) avaliou-se a adsorção do DCF de sódio utilizando esferas compostas de gelatinas comerciais e recuperadas de couro curtido com cromo gelatinas e gelatinas e nanotubos de carbono. Contrariamente ao presente estudo, no estudo realizado em Rigueto *et al.*, (2021) o modelo que melhor descreveu os resultados foi o modelo de Freundlich. Enquanto que neste trabalho o modelo de Freundlich apresentou um K_F de 2,13, em Rigueto *et al.*, (2021) os K_F atingidos foram 3,516 ($\text{mg}^{(1-1/n)} \text{L}^{(1/n)}$) para a gelatina comercial e 4,10 ($\text{mg}^{(1-1/n)} \text{L}^{(1/n)}$) para a gelatina recuperada.

A capacidade máxima de adsorção de acordo com o modelo de Langmuir corresponde a 18,438 mg de DCF/g de LETA. Resultados idênticos foram obtidos por Rigueto *et al.* (2021) em que o modelo de Langmuir estimou capacidades de adsorção de 26,97 e 20,57 mgg^{-1} para gelatina comercial e gelatina recuperada, respetivamente. No estudo realizado por Filipinas *et al.* (2021) com recurso a biochar produzido através de casca de arroz a capacidade máxima de adsorção a pH

neutro foi de 11,85, o que demonstra o potencial das LETA quando comparado com outros adsorventes *low-cost*.

4

Conclusão e Perspetivas futuras

4.1- Conclusão

Este trabalho estudou a utilização de lamas de estação de tratamento de água (LETA) como adsorventes de Diclofenac (DCF), uma abordagem inovadora que não apenas procura solucionar o problema de poluição por este fármaco, mas também pretende estudar a possível valorização dos resíduos ou subprodutos produzidos nos processos de tratamento de águas de abastecimento.

O ensaio de massa permitiu verificar que as LETA têm capacidade de adsorver o DCF, tendo-se verificado que a dose de 1 g/L alcançou uma capacidade de adsorção de cerca de 13 mg/g. Os resultados obtidos demonstraram também que as interações eletrostáticas não são o principal mecanismo responsável pela adsorção do DCF.

A adsorção do DCF seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO), tendo-se verificado que o equilíbrio foi alcançado por volta das 24 h, com uma capacidade de adsorção no equilíbrio de 15,85mg/g. O modelo de Langmuir foi o modelo que melhor descreveu os dados experimentais, o que permitiu concluir que a adsorção ocorreu em monocamada, ou seja, que as moléculas de DCF ligaram-se a um sítio ativo sendo as interações entre as moléculas de adsorvato insignificantes. A capacidade máxima obtida foi de 18.44 mg/g, a qual é comparável com outras matérias adsorventes *low-cost*.

Deste modo, o desenvolvimento deste trabalho propôs uma solução para a remoção do DCF, alinhando-o com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), especialmente no que diz respeito à promoção da Boa Saúde e Bem-estar (ODS 3) e Água Limpa e Saneamento (ODS 6) garantindo assim, uma disponibilidade e gestão sustentável da água.

Os resultados obtidos reforçam a importância da aplicação de processos de adsorção com LETA como uma alternativa promissora para enfrentar os desafios da presença de PPE no ambiente. Estudos futuros devem focar-se em estudos de adsorção em matrizes de água residual, bem como na otimização das condições operacionais e viabilidade econômica desse adsorvente, incentivando e suportando métodos de remoção de PPE mais sustentáveis.

4.2- Perspetivas futuras

Estudos futuros devem focar-se na otimização do processo de adsorção especialmente em águas residuais, completar o ensaio de pH a fim de compreender o comportamento do processo de adsorção em ambientes ácidos, neutros e básicos. É muito importante também aprofundar o estudo do processo de adsorção em diferentes temperaturas, uma vez que, a variação da temperatura é um fator que poderá afetar o processo de adsorção. O desenvolvimento de tratamentos de águas integrando tecnologias de remoção avançadas e sustentáveis é muito importante, especialmente à medida que a regulamentação em torno da presença de PPE se torna mais exigente. Estudos adicionais também podem avaliar o impacto a longo prazo da utilização de LETA em diferentes ambientes aquáticos e suas interações com os organismos, bem como os possíveis riscos ecotoxicológicos devido a possíveis processos de lixiviação destes materiais. A criação de políticas públicas para a monitorização e regulação do uso de produtos farmacêuticos, aliada a práticas ecológicas no tratamento de águas, será crucial para a proteção da saúde pública e na preservação dos ecossistemas.

BIBLIOGRAFIA

Acuña, V. *et al.* (2015) 'Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example', *Environment International*, 85, pp. 327–333. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.09.023>.

Ahmad, T., Ahmad, K. and Alam, M. (2016) 'Characterization of Water Treatment Plant's Sludge and its Safe Disposal Options', *Procedia Environmental Sciences*, 35, pp. 950–955. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.088>.

Ahmad, T., Ahmad, K. and Alam, M. (2017) 'Sludge quantification at water treatment plant and its management scenario', *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(9). Available at: <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6166-1>.

Alessandretti, I. *et al.* (2021) 'Removal of diclofenac from wastewater: A comprehensive review of detection, characteristics and tertiary treatment techniques', *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106743>.

Alexandra de Jesus Marques Dias, R. (2017) *Contribuição para o estudo da remoção biológica simultânea do 17 β -Estradiol e 17 α -Ethinilestradiol em sistemas de discos biológicos* Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, perfil de Engenharia Sanitária.

Arab, K.A.H., Thompson, D.F. and Oliver, I.W. (2022) 'Evaluation and characterisation of metal sorption and retention by drinking water treatment residuals (WTRs) for environmental remediation', *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(8), pp. 7727–7736. Available at: <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03674-8>.

Ashong, G.W. *et al.* (2024) 'Human and ecotoxicological risk assessment of heavy metals in polymer post treatment sludge from Barekese Drinking Water Treatment Plant, Kumasi', *Toxicology Reports*, 12, pp. 404–413. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2024.03.010>.

Babatunde, A.O. and Zhao, Y.Q. (2007) 'Constructive approaches toward water treatment works sludge management: An international review of beneficial reuses', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, pp. 129–164. Available at: <https://doi.org/10.1080/10643380600776239>.

Bal Krishna, K.C., Aryal, A. and Jansen, T. (2016) 'Comparative study of ground water treatment plants sludges to remove phosphorous from wastewater', *Journal of Environmental Management*, 180, pp. 17–23. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.006>.

Bastos Vidal, C. *et al.* (2014) *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Universidade Federal do Ceará - UFC. Available at: <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4340.1041>.

Bhadra, B.N., Seo, P.W. and Jhung, S.H. (2016) 'Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon', *Chemical Engineering Journal*, 301, pp. 27–34. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.143>.

Bonnefille, B. *et al.* (2018) ‘Diclofenac in the marine environment: A review of its occurrence and effects’, *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, pp. 496–506. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.04.053>.

Cairns, J. and Pratt, J.R. (1989) *Environmental Bioassay Techniques and their Application*.

De Carvalho Gomes, S. *et al.* (2019) ‘Progress in manufacture and properties of construction materials incorporating water treatment sludge: A review’, *Resources, Conservation and Recycling*. Elsevier B.V., pp. 148–159. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.032>.

Chenarani, B. and Lotfollahi, M.N. (2024) ‘Adsorptive performance of graphene oxide-activated carbon composite for simultaneous removal of diclofenac sodium and ibuprofen from aqueous solutions in batch mode’, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 21(6), pp. 1691–1707. Available at: <https://doi.org/10.1007/s13738-024-03029-3>.

Cisneros, B.J. (2011) ‘4.06 - Safe Sanitation in Low Economic Development Areas’, 4, pp. 147–200. Available at: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53199-5.00082-8>.

Conte, F. *et al.* (2024) ‘Comparison of Different Advanced Oxidation Processes (AOPs) and Photocatalysts for the Degradation of Diclofenac’, *ChemPhotoChem*, 8(5). Available at: <https://doi.org/10.1002/cptc.202300177>.

Costa, H.P.S. *et al.* (2024) ‘Green synthesis of carbon nanotubes functionalized with iron nanoparticles and coffee husk biomass for efficient removal of losartan and diclofenac: Adsorption kinetics and ANN modeling studies’, *Environmental Research*, 251. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118733>.

Escapa, C. *et al.* (2016) ‘Comparative assessment of diclofenac removal from water by different microalgae strains’, *Algal Research*, 18, pp. 127–134. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.06.008>.

Feng, H. *et al.* (2024) ‘Water pollution scenarios and response options for China’, *Science of the Total Environment*, 914. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169807>.

Ferreira de Oliveira, A.B. (2020) *Potencial de Reutilização de lamas de ETA para remoção de sulfatos*. Universidade Nova de Lisboa.

Filipinas, J.Q. *et al.* (2021) ‘Removal of sodium diclofenac from aqueous solutions by rice hull biochar’, *Biochar*, 3(2), pp. 189–200. Available at: <https://doi.org/10.1007/s42773-020-00079-7>.

Franco, M.A.E. de *et al.* (2018) ‘Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling’, *Journal of Cleaner Production*, 181, pp. 145–154. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.138>.

Gaffaney, V. de J. *et al.* (2017) ‘Occurrence and behaviour of pharmaceutical compounds in a Portuguese wastewater treatment plant: Removal efficiency through conventional treatment processes’, *Environmental Science and Pollution Research*, 24(17), pp. 14717–14734. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9012-7>.

Grupo Águas de Portugal (2022) *Relatório e Contas 2022*.

Hernández-Tenorio, R. *et al.* (2024) ‘Priority list of pharmaceutical active compounds in aquatic environments of Mexico considering their occurrence, environmental and human health risks’, *Environmental Toxicology and Pharmacology*. Elsevier B.V. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2024.104502>.

de Jesus Gaffney, V. *et al.* (2017) 'Occurrence and behaviour of pharmaceutical compounds in a Portuguese wastewater treatment plant: Removal efficiency through conventional treatment processes', *Environmental Science and Pollution Research*, 24(17), pp. 14717–14734. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9012-7>.

Karimi, S., Tavakkoli Yarak, M. and Karri, R.R. (2019) 'A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, pp. 535–553. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.025>.

Krause, M.J. and Bronstein, K.E. (2024) 'Estimating national sludge generation and disposal from US drinking water and wastewater treatment plants', *Journal of Cleaner Production*, 453. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.142121>.

Kulandaivelu, J. *et al.* (2020) 'Assessing the removal of organic micropollutants from wastewater by discharging drinking water sludge to sewers', *Water Research*, 181. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115945>.

Lonappan, L., Brar, S.K., *et al.* (2016) 'Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review', *Environment International*. Elsevier Ltd, pp. 127–138. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.09.014>.

Lonappan, L., Pulicharla, R., *et al.* (2016) 'Diclofenac in municipal wastewater treatment plant: Quantification using laser diode thermal desorption-atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry approach in comparison with an established liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry method', *Journal of Chromatography A*, 1433, pp. 106–113. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.030>.

Lopes, M.S.C. (2016) *Remoção em fase líquida do fármaco Diclofenac por adsorção em coluna de leito fixo com carvão vegetal ativado*. Universidade Nova de Lisboa.

Lu, X. *et al.* (2016) 'Adsorption and removal of clofibric acid and diclofenac from water with MIEX resin', *Chemosphere*, 161, pp. 400–411. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.025>.

Moreno-Opo, R. *et al.* (2021) 'The veterinary use of diclofenac and vulture conservation in Spain: Updated evidence and socio-ecological implications', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148851>.

N. Miller, J. and C. Miller, J. (2005) *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Available at: www.pearsoned.co.uk.

Nguyen, M.D. *et al.* (2022) 'Beneficial reuse of water treatment sludge in the context of circular economy', *Environmental Technology and Innovation*. Elsevier B.V. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102651>.

Nobre Duarte, D.C. (2019) *Remoção de diclofenac de águas residuais por processo híbrido de adsorção/nanofiltração*. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

Onwuka, K. *et al.* (2024) 'Emerging Pharmaceutical Contaminants- Diclofenac: A Review', *Journal of Chemistry and Nutritional Biochemistry*, 5(1), pp. 37–55. Available at: <https://doi.org/10.48185/jcnb.v5i1.837>.

Qiu, H. *et al.* (2009) 'Critical review in adsorption kinetic models', *Journal of Zhejiang University: Science A*, pp. 716–724. Available at: <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>.

Ramiro, G.C. *et al.* (2023) *Diclofenaco: uma visão bioquímica, Diclofenaco: uma visão bioquímica*. Canal 6 Editora. Available at: <https://doi.org/10.52050/9788579175923>.

Rigueto, C.V.T. *et al.* (2021) ‘Adsorption of diclofenac sodium by composite beads prepared from tannery wastes-derived gelatin and carbon nanotubes’, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105030>.

Sabotič, J. *et al.* (2024) ‘A guide to the use of bioassays in exploration of natural resources’, *Biotechnology Advances*. Elsevier Inc. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2024.108307>.

Salimann, A.R. (1985) *The History of Diclofenac*.

Sathishkumar, P. *et al.* (2021) ‘Hazardous impact of diclofenac on mammalian system: Mitigation strategy through green remediation approach’, *Journal of Hazardous Materials*, 419. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126135>.

Selim, M.M. *et al.* (2024) ‘Addressing emerging contaminants in wastewater: Insights from adsorption isotherms and adsorbents: A comprehensive review’, *Alexandria Engineering Journal*. Elsevier B.V., pp. 61–71. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.aej.2024.05.022>.

Sousa, D., Bernardo, M. and Maurício, R. (2024) ‘Which Characteristics Make Drinking Water Treatment Residuals a Low-Cost Adsorbent?’, in *Lecture Notes in Civil Engineering*. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, pp. 211–217. Available at: https://doi.org/10.1007/978-3-031-63353-9_37.

Teixeira, A.M.R. (2021) *Efeito do Diclofenac como disruptor endócrino na artéria umbilical humana Experiência profissionalizante na vertente de Investigação e Farmácia Comunitária*.

Ukhurebor, K.E. *et al.* (2024) ‘Applications and Contemporary Issues with Adsorption for Water Monitoring and Remediation: A Facile Review’, *Topics in Catalysis*. Springer, pp. 140–155. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11244-023-01817-4>.

União Europeia, C. da (2014) *Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council concerning urban wastewater treatment (recast)*. Bruxelas.

Uzzaman, M. *et al.* (2021) ‘Structure-based design of new diclofenac: Physicochemical, spectral, molecular docking, dynamics simulation and ADMET studies’, *Informatics in Medicine Unlocked*, 25. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.imu.2021.100677>.

Vieno, N. and Sillanpää, M. (2014) ‘Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review’, *Environment International*. Elsevier Ltd, pp. 28–39. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.03.021>.

Viotti, P.V. *et al.* (2019) ‘Diclofenac removal from water by adsorption on Moringa oleifera pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study’, *Journal of Cleaner Production*, 219, pp. 809–817. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.129>.

Wang, J. and Guo, X. (2020) ‘Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods’, *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.

Wang, T. *et al.* (2022) ‘Application of lignin adsorbent in wastewater Treatment: A review’, *Separation and Purification Technology*. Elsevier B.V. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122116>.

Wang, Y. *et al.* (2024) ‘Guideline for modeling solid-liquid adsorption: Kinetics, isotherm, fixed bed, and thermodynamics’, *Chemosphere*. Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140736>.

Zhang, Y., Geißen, S.U. and Gal, C. (2008) 'Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies', *Chemosphere*, pp. 1151–1161. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.086>.

Zhao, D.L. *et al.* (2024) 'New directions on membranes for removal and degradation of emerging pollutants in aqueous systems', *Water Research*. Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121111>.

Anexo I - Ficha técnica do Diclofenac



TCI AMERICA SAFETY DATA SHEET

Page 1 of 5

Revision number: 1
Revision date: 07/06/2018

1. IDENTIFICATION

Product name: 2-(2,6-Dichloroanilino)phenylacetic Acid
Product code: D3748

Product use: For laboratory research purposes.
Restrictions on use: Not for drug or household use.

Company:
TCI America
9211 N. Harborside Street
Portland, OR 97203 U.S.A.
Telephone:
+1-800-423-8616 / +1-503-283-1681
Fax:
+1-888-520-1075 / +1-503-283-1987
e-mail:
sales-US@TCIchemicals.com
www.TCIchemicals.com

Emergency telephone number:
Chemical Emergencies:
TCI America (8:00am - 5:00pm) PST
+1-503-286-7624
Transportation Emergencies:
Chemtrec 24-Hour
+1-800-424-9300 (U.S.A.)
+1-703-527-3887 (International)
Responsible department:
TCI America
Environmental Health Safety and Security
+1- 503-286-7624

2. HAZARD(S) IDENTIFICATION

OSHA Haz Com: CFR 1910.1200: Acute Toxicity - Oral [Category 3]
WHMIS 2015:

Signal word: Danger!

Hazard Statement(s): Toxic if swallowed

Pictogram(s) or Symbol(s):



Precautionary Statement(s):

[Prevention]
[Response]
[Storage]
[Disposal]

Do not eat, drink or smoke when using this product. Wash hands and face thoroughly after handling.
If swallowed: Immediately call a poison center or doctor. Rinse mouth.
Store locked up.
Dispose of contents and container in accordance with local, regional, national regulations (e.g. US: 40 CFR Part 261, EU:91/156/EEC, JP: Waste Disposal and Cleaning Act, etc.).

Hazards not otherwise classified: None.
[HNO]

3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Substance/mixture:	Substance
Components:	2-(2,6-Dichloroanilino)phenylacetic Acid
Percent:	>98.0%(GC)(T)
CAS RN:	15307-86-5
Molecular Weight:	296.15
Chemical Formula:	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
Synonyms:	Diclofenac

4. FIRST-AID MEASURES**Description of first aid measures**

Inhalation:	Remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing. Get medical advice/attention if you feel unwell.
Skin contact:	Remove/Take off immediately all contaminated clothing. Rinse skin with water/shower. If skin irritation or rash occurs: Get medical advice/attention.
Eye contact:	Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing. If eye irritation persists: Get medical advice/attention.
Ingestion:	Immediately call a POISON CENTER or doctor/physician. Rinse mouth.

Symptoms/effects:

Acute:	No data available
Delayed:	No data available

Indication of any immediate medical attention:

Not available.

Notes to physician:

No data available

5. FIRE-FIGHTING MEASURES

Suitable extinguishing media:	Dry chemical, foam, water spray, carbon dioxide.
Specific hazards arising from the chemical:	Take care as it may decompose upon combustion or in high temperatures to generate poisonous fume.
Hazardous combustion products:	These products include: Carbon oxides Nitrogen oxides Halogenated compounds
Other specific hazards:	WARNING: Highly toxic HCl gas is produced during combustion.
Advice for firefighters:	Wear self-contained breathing apparatus if possible.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Personal precautions, protective equipment and emergency procedures:	Use personal protective equipment. Keep people away from and upwind of spill/leak. Entry to non-involved personnel should be controlled around the leakage area by roping off, etc.
Environmental precautions:	Prevent product from entering drains.
Methods and materials for containment and cleaning up:	Sweep dust to collect it into an airtight container, taking care not to disperse it. Adhered or collected material should be promptly disposed of, in accordance with appropriate laws and regulations.

7. HANDLING AND STORAGE

Precautions for safe handling:	Handling is performed in a well ventilated place. Wear suitable protective equipment. Prevent dispersion of dust. Wash hands and face thoroughly after handling. Use a closed system if possible. Use a local exhaust if dust or aerosol will be generated. Avoid contact with skin, eyes and clothing.
Conditions for safe storage, including any incompatibilities	
Storage conditions:	Keep container tightly closed. Store in a cool and dark place. Store locked up. Store away from incompatible materials such as oxidizing agents.
Packaging material:	Comply with laws.

8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

Appropriate engineering controls:	Follow safe industrial engineering/laboratory practices when handling any chemical. Install a closed system or local exhaust. Also install safety shower and eye bath.
Personal protective equipment	
Respiratory protection:	Dust respirator, self-contained breathing apparatus(SCBA), supplied air respirator, etc. Use respirators approved under appropriate government standards and follow local and national regulations.
Hand protection:	Impervious gloves.
Eye protection:	Safety goggles. A face-shield, if the situation requires.
Skin and body protection:	Impervious protective clothing. Protective boots, if the situation requires.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Physical state (20°C):	Solid		
Form:	Crystal - Powder		
Colour:	White - Very pale yellow		
Odour:	No data available		
Odour threshold:	No data available		
Odour threshold:	No data available		
Melting point/freezing point:	158°C (dec.) (316°F)	pH:	No data available
Boiling point/range:	No data available	Vapour pressure:	No data available.
Decomposition temperature:	No data available	Vapour density:	No data available
Relative density:	No data available	Dynamic Viscosity:	No data available
Kinematic viscosity:	No data available		
Log Pow:	No data available	Evaporation rate(Butyl Acetate=1):	No data available
Flash point:	No data available	Autoignition temperature:	No data available
Flammability(solid, gas):	No data available	Flammability or explosive limits:	
		Lower:	No data available
		Upper:	No data available
Solubility(ies):			
[Water]	No data available		
[Other solvents]			
Soluble:	Methanol		

10. STABILITY AND REACTIVITY

Reactivity:	No data available
Chemical stability:	Stable under proper conditions.
Possibility of hazardous reactions:	No special reactivity has been reported.
Incompatible materials:	Oxidizing agents
Hazardous decomposition products:	Carbon dioxide, Carbon monoxide, Nitrogen oxides (NOx), Hydrogen chloride

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

RTECS Number: AG6310000

Acute Toxicity:
 ori-rat LD50:62500 ug/kg
 ipr-mus LD50:345 mg/kg

Skin corrosion/irritation:
 No data available

Serious eye damage/irritation:
 No data available

Respiratory or skin sensitization:
 No data available

Germ cell mutagenicity:
 No data available

Carcinogenicity:
 No data available

IARC: No data available

NTP: No data available

OSHA: No data available

Reproductive toxicity:
 ori-mus TDLo:4 mg/kg (13D preg)
 ims-mus TDLo:4 mg/kg (13D preg)

Target organ(s):
 No data available

12. ECOLOGICAL INFORMATION**Ecotoxicity:**

Fish:	No data available
Crustacea:	No data available
Algae:	No data available

Persistence / degradability: No data available

Bioaccumulative potential(BCF): No data available

Mobility in soil

Log Pow:	3.03
Soil adsorption (Koc):	No data available
Henry's Law (PaM ³ /mol):	No data available

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Disposal of product:	Recycle to process if possible. It is the generator's responsibility to comply with Federal, State and Local rules and regulations. You may be able to dissolve or mix material with a combustible solvent and burn in a chemical incinerator equipped with an afterburner and scrubber system. This section is intended to provide assistance but does not replace these laws, nor does compliance in accordance with this section ensure regulatory compliance according to the law. US EPA guidelines for Identification and Listing of Hazardous Waste are listed in 40 CFR Parts 261. The product should not be allowed to enter the environment, drains, water ways, or the soil.
Disposal of container:	Dispose of as unused product. Do not re-use empty containers.
Other considerations:	Observe all federal, state and local regulations when disposing of the substance.

14. TRANSPORT INFORMATION**DOT (US)**

UN number:	Proper Shipping Name:	Class or Division:	Packing Group:
UN2811	Toxic solids, organic, n.o.s	6.1 Toxic material.	III

IATA

UN number:	Proper Shipping Name:	Class or Division:	Packing Group:
UN2811	Toxic solid, organic, n.o.s	6.1 Toxic material.	III

IMDG

UN number:	Proper Shipping Name:	Class or Division:	Packing Group:
UN2811	Toxic solid, organic, n.o.s	6.1 Toxic material.	III

EmS number: F-A, S-A

15. REGULATORY INFORMATION**Toxic Substance Control Act (TSCA 8b.):**

This product is NOT on the EPA Toxic Substances Control Act (TSCA) inventory. The following notices are required by 40 CFR 720.36 (C) for those products not on the inventory list:

- (i) These products are supplied solely for use in research and development by or under the supervision of a technically qualified individual as defined in 40 CFR 720.0 et sec.
- (ii) The health risks of these products have not been fully determined. Any information that is or becomes available will be supplied on a SDS sheet.

US Federal Regulations**CERCLA Hazardous substance and Reportable Quantity:**

SARA 313:	Not Listed
SARA 302:	Not Listed

State Regulations**State Right-to-Know**

Massachusetts	Not Listed
New Jersey	Not Listed
Pennsylvania	Not Listed
California Proposition 65:	Not Listed

Other Information**NFPA Rating:**

Health:	2
Flammability:	0
Instability:	0

HMIS Classification:

Health:	2
Flammability:	0
Physical:	0

International Inventories

EC-No:	239-348-5
--------	-----------

16. OTHER INFORMATION

Revision date: 07/06/2018

Revision number: 1

TCI chemicals are for research purposes only and are NOT intended for use as drugs, food additives, households, or pesticides. The information herein is believed to be correct, but does not claim to be all inclusive and should be used only as a guide. Neither the above named supplier nor any of its affiliates or subsidiaries assumes any liability whatsoever for the accuracy or completeness of the information contained herein. Final determination of suitability of any material is the sole responsibility of the user. All chemical reagents must be handled with the recognition that their chemical, physiological, toxicological, and hazardous properties have not been fully investigated or determined. All chemical reagents should be handled only by individuals who are familiar with their potential hazards and who have been fully trained in proper safety, laboratory, and chemical handling procedures. Although certain hazards are described herein, we can not guarantee that these are the only hazards which exist. Our SDS are based only on data available at the time of shipping and are subject to change without notice as new information is obtained. Avoid long storage periods since the product is subject to degradation with age and may become more dangerous or hazardous. It is the responsibility of the user to request updated SDS for products that are stored for extended periods. Disposal of unused product must be undertaken by qualified personnel who are knowledgeable in all applicable regulations and follow all pertinent safety precautions including the use of appropriate protective equipment (e.g. protective goggles, protective clothing, breathing equipment, face mask, fume hood). For proper handling and disposal, always comply with federal, state and local regulations.

Anexo II – Dados da elaboração da curva de calibração

Anexo II

Cf (mg/l)	Vi (ml)	V_{balao} (mL)	V pipetavel (mL)	Concentração real (mg/L)	Absorvância (nm)
60	0,6	10	0,6	60	1,868
40	0,4	10	0,4	40	1,308
30	0,3	10	0,3	30	1,023
25	0,25	10	0,25	25	0,847
20	0,2	10	0,2	20	0,647
15	0,15	10	0,15	15	0,538
10	0,78	10	0,8	10	0,404
8	0,63	10	0,6	8	0,304
5	0,39	10	0,4	5	0,216
3	0,24	10	0,2	3	0,13
1	1,25	25	1,25	1	0,035

Anexo III – Resultados do ensaio de cinética de adsorção

Anexo III

Resultados do ensaio de Cinética de adsorção		
tempo (h)	Eficiência de remoção (%)	Capacidade de remoção (%)
0	0,00	0,00
0,08	0,19	0,27
0,25	0,00	0,00
0,5	0,00	0,00
1	4,77	2,46
2	9,89	5,13
5	15,20	7,89
7	20,58	10,68
18	22,97	11,84
24	23,63	14,20
48	28,36	14,71
72	30,15	14,58

Anexo IV - Resultados do ensaio isotérmico

Anexo IV

Resultados do ensaio isotérmico		
Concentração (mg/L)	Eficiência de remoção (%)	Capacidade de remoção (mg/g)
10	6,63	0,61
15	42,10	6,25
20	53,88	11,44
40	40,71	13,69
50	26,77	13,27
60	25,03	16,28
80	20,31	16,08
100	18,61	16,16
120	13,30	16,41



<2024>

Evinilde Patrícia Pereira de Carvalho

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE DICLOFENAC DA ÁGUA UTILIZANDO LAMAS PROVENIENTES DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA