

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Andressa Cristiana Fröhlich

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO  
MODIFICADO POR SONICAÇÃO E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO  
DE FÁRMACOS**

Santa Maria, RS

2019

**Andressa Cristiana Fröhlich**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO MODIFICADO POR  
SONICAÇÃO E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE FÁRMACOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Físico-Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Santa Maria, RS

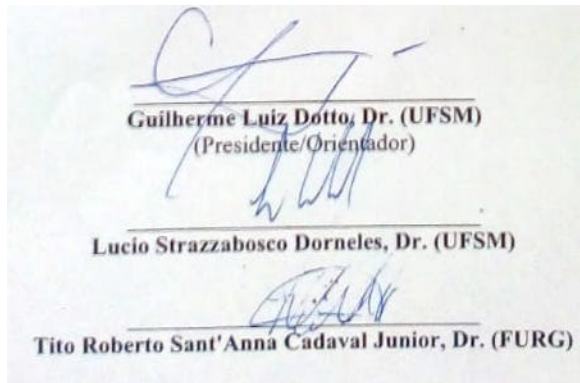
2019

**Andressa Cristiana Fröhlich**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO MODIFICADO POR  
SONICAÇÃO E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE FÁRMACOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Físico-Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**.

**Aprovado em 8 de fevereiro de 2019:**



**Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)

**Lucio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)**

**Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior, Dr. (FURG)**

Santa Maria, RS  
2019

## AGRADECIMENTOS

A concretização deste trabalho ocorreu com o auxílio, compreensão e dedicação de várias pessoas. Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a execução e conclusão deste estudo, e de maneira especial, agradeço:

- Ao meu orientador Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto, o qual me acolheu como sua primeira orientada por meio do PPGQ/UFSM e não mediu esforços para construir junto o trabalho;
- Ao meu coorientador Prof. Dr. Edson Luiz Folletto, o qual também muito contribuiu para a realização do trabalho;
- À banca: Prof. Dr. Lucio Strazzabosco Dorneles, Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior e Prof. Dr. Thiago Augusto de Lima Burgo pelas contribuições e reflexões;
- À minha família e amigos que sempre me incentivaram e acreditaram em mim, por todo amor e compreensão;
- Aos colegas e amigos do PPGQ e PPQEQ, os quais muito contribuíram durante os estudos, discussões e desenvolvimento do trabalho e pela convivência diária;
- Às Universidades públicas, gratuitas e de qualidade UFSM, FURG e UNIPAMPA, que permitiram o desenvolvimento da pesquisa;
- Ao CNPq pela bolsa concedida para a realização do estudo;

Enfim, a todos àqueles que fazem parte da minha vida e que são essenciais para eu ser, a cada dia, um ser humano melhor.

## RESUMO

### PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO MODIFICADO POR SONICAÇÃO E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE FÁRMACOS

AUTOR: Andressa Cristiana Fröhlich

ORIENTADOR: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

A poluição da água por contaminantes emergentes tais como produtos farmacêuticos, tem ganhado interesse mundial nos últimos anos. Os fármacos têm grande potencial para gerar efeitos adversos para animais e seres humanos, dado que são disruptores endócrinos, bioacumulativos e potencialmente tóxicos. A entrada de produtos farmacêuticos nos corpos de água ocorre principalmente por meio de estações de tratamento de águas residuais, devido à sua remoção incompleta ou ineficiente durante o processo normal de tratamento. Entre eles, o ibuprofeno e o cetoprofeno são fármacos comuns usados no alívio da dor. Diante disto, este trabalho investigou a adsorção destes fármacos utilizando o carvão ativado padrão (CAP) e o carvão ativado modificado por ultrassom (CAMU) como materiais adsorventes. Os adsorventes foram caracterizados detalhadamente por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios X (XRD), isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> (BET), picnometria de gás hélio, ponto de carga zero e microscopia eletrônica de varredura (SEM). O estudo de adsorção foi realizado por meio do efeito do pH (variando de 2 a 10), do tempo de contato (variando de 0 a 300 min), da temperatura (variando de 25 a 55°C) e da estimação de parâmetros termodinâmicos. A partir dos dados obtidos, foram realizados ajustes a modelos cinéticos e de isotermas para ambos os adsorventes. Ademais, um modelo de transferência de massa tridimensional (PVSDM 3D) foi aplicado para elucidar a adsorção de ibuprofeno em ambos os carvões. Por fim, um efluente simulado contendo os contaminantes em estudo foi tratado com CAP e CAMU. Os resultados revelaram que CAMU apresentou melhores características em comparação ao CAP, tais como, maiores valores de área superficial, diâmetro médio dos poros, volume de poros e fração de vazio. As capacidades de adsorção obtidas com CAMU em relação às obtidas com CAP foram cerca de 25% e 15% maiores para o ibuprofeno e o cetoprofeno, respectivamente. A aplicação do modelo PVSDM 3D evidenciou que a molécula de ibuprofeno difunde-se exclusivamente por difusão superficial e que a difusão no volume dos poros pode ser desprezada. Além disso, o efluente simulado tratado com CAMU apresentou um percentual de 52% de remoção dos compostos presentes. Tais resultados mostram que a técnica de ultrassom tem grande potencial para intensificar as características do carvão ativado, gerando um material com melhores propriedades para a adsorção dos fármacos ibuprofeno e cetoprofeno.

**Palavras-chave:** Adsorção, ultrassom, ibuprofeno, cetoprofeno

## ABSTRACT

### PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON MODIFIED BY SONICATION AND ITS APPLICATION FOR PHARMACEUTICAL CONTAMINANTS ADSORPTION

AUTHOR: Andressa Cristiana Fröhlich

ADVISOR: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Water pollution by emerging contaminants such as pharmaceuticals has gained interest in recent years. These drugs have great potential in generating adverse effects for human and wildlife, since they are endocrine disruptors, bioaccumulative and potentially toxic. The release of pharmaceuticals into the water bodies occurs mainly through wastewater treatment plants because of their incomplete or inefficient removal during the conventional treatment process. Among them, ibuprofen and ketoprofen are common drugs used as pain relief. This work aimed to investigate the adsorption of these drugs by the use of standard activated carbon (SAC) and ultrasound modified activated carbon (UMAC) as adsorbent materials. The adsorbents were characterized in detail by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> adsorption isotherms (BET), helium gas pycnometry, point of zero charge and scanning electron microscopy (SEM). The adsorption study was performed through the evaluation of pH effect (ranging from 2 to 10), contact time (ranging from 0 to 300 min), temperature (ranging from 25 to 55 °C) and estimation of thermodynamic parameters. Through the obtained data, adjustments to kinetic and isotherm models for both adsorbents were performed. In addition, a three-dimensional mass transfer model (PVSDM 3D) was applied to elucidate the adsorption of ibuprofen in both materials. Finally, a simulated effluent containing the contaminants under study was treated with SAC and UMAC. The results showed that UMAC presented better characteristics in comparison to SAC, such as higher surface area values, average pore diameter, pore volume and void fraction. The adsorption capacities obtained with UMAC over those obtained with SAC were about 25% and 15% higher for ibuprofen and ketoprofen, respectively. The application of the PVSDM 3D model evidenced that the ibuprofen molecule diffuses exclusively by surface diffusion and that the diffusion in the pore volume can be neglected. In addition, the simulated effluent treated with UMAC presented a removal percentage of 52% of the present compounds. These results show that the ultrasound technique has great potential to intensify the adsorption characteristics, generating a material with better features for ibuprofen and ketoprofen adsorption.

**Keywords:** Adsorption, ultrasound, ibuprofen, ketoprofen

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Termos básicos de adsorção.....	22
Figura 2 – Seção transversal de um adsorvente poroso hipotético mostrando vários tipos de poros: fechado (C), cego (B), através (T), interconectado (I), juntamente com rugosidade (R). .....	24
Figura 3 – Representação dos principais mecanismos de transferência de massa.....	33
Figura 4 – Espectro vibracional de FT-IR de CAP e CAMU. ....	45
Figura 5 – Padrões de XRD de CAP e CAMU.....	46
Figura 6 – Isotermas de adsorção–dessorção de N <sub>2</sub> de (a) CAP e (b) CAMU. ....	47
Figura 7 – Distribuição do tamanho de poros de (a) CAP e (b) CAMU. ....	47
Figura 8 – Imagens de SEM de (a) CAP 300× (b) CAMU 300× (c) CAP 3000× (d) CAMU 3000× (e) CAP 5000× (f) CAMU 5000×.....	49
Figura 9 – Efeito do pH na adsorção de (a) ibuprofeno e (b) cetoprofeno em (■) CAP e (●) CAMU ( $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ , 298 K, 2 h, dosagem de adsorvente de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ )......	51
Figura 10 – Curvas de equilíbrio da adsorção de ibuprofeno em (a) CAP e (b) CAMU (pH 2, dosagem de adsorvente de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ )......	53
Figura 11 – Curvas de equilíbrio da adsorção de cetoprofeno em (a) CAP e (b) CAMU (pH 2, dosagem de adsorvente de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ )......	53
Figura 12 – Curvas cinéticas da adsorção de ibuprofeno em (a) CAP e (b) CAMU (298 K, pH 2, dosagem de adsorvente de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ )......	61
Figura 13 – Curvas cinéticas da adsorção de cetoprofeno em (a) CAP e (b) CAMU (298 K, pH 2, dosagem de adsorvente de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ )......	61
Figura 14 – Curvas de decaimento da concentração de ibuprofeno e evolução dos perfis intrapartícula em (a–b) CAP e (c–d) CAMU (as linhas representam a previsão do modelo PVSDM 3D). ....	64
Figura 15 – Evolução da magnitude e direção de (a) $N_p$ e (b) $N_s$ durante a adsorção de ibuprofeno em CAMU.....	66
Figura 16 – Evolução do %SDCP para o transporte de ibuprofeno para dentro de CAMU em função do tempo de contato. ....	67

Figura 17 – Espectro vibracional de FT-IR de (a) CAP, CAP-I, CAP-C, I e C e (b) CAMU, CAMU-I, CAMU-C, I e C.....	68
Figura 18 – Espectro UV-Vis do efluente simulado antes e após o tratamento com os adsorventes CAP e CAMU (298 K, pH 2, dosagem de adsorvente de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , 300 min, 125 rpm). .....	69



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Características químicas e propriedades físico-químicas dos fármacos.....	39
Tabela 2 – Características de CAP e CAMU determinadas por BET, BJH, picnometria de gás hélio e experimento dos 11 pontos.....	48
Tabela 3 – Parâmetros de equilíbrio da adsorção de (a) ibuprofeno e (b) cetoprofeno em CAP e CAMU. ....	54
Tabela 4– Comparação das capacidades máximas de adsorção de (a) ibuprofeno e (b) cetoprofeno em diferentes trabalhos. ....	56
Tabela 5 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno em CAP e CAMU. ....	60
Tabela 6 – Parâmetros cinéticos da adsorção de (a) ibuprofeno e (b) cetoprofeno em CAP e CAMU. ....	62

## LISTA DE SÍMBOLOS

$1/nF$	Fator de heterogeneidade, adimensional
$C_0$	Concentração inicial de adsorvato, $\text{mg L}^{-1}$
$C_e$	Concentração de adsorvato no equilíbrio, $\text{mg L}^{-1}$
$C_{exp}$	Valores experimentais da concentração de adsorvato em solução aquosa, $\text{mg L}^{-1}$
$CIA$	Crítério de informação de Akaike, adimensional
$C_{num}$	Valores previstos da concentração de adsorvato em solução aquosa, $\text{mg L}^{-1}$
$C_p$	Concentração de adsorvato no interior da partícula, $\text{mg L}^{-1}$
$C_{p r=R_a}$	Concentração de adsorvato em $r = R_a$ , $\text{mg L}^{-1}$
$C_t$	Concentração de adsorvato variando com o tempo, $\text{mg L}^{-1}$
$D_{AB}$	Coefficiente de difusão molecular na diluição infinita, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$d$	Diâmetro médio de poros de adsorvente, Å
$D_{ep}$	Coefficiente de difusão efetiva no volume dos poros, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$D_s$	Coefficiente de difusão superficial, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$d_p$	Diâmetro da partícula, $\mu\text{m}$
$EMR$	Erro médio relativo, %
$K^o$	Constante de equilíbrio termodinâmica, adimensional
$k_1$	Constante de taxa do modelo de PFO, $\text{min}^{-1}$
$k_2$	Constante de taxa do modelo de PSO, $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$
$k_F$	Constante de Freundlich, $(\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-1/nF}$
$K_L$	Coefficiente de transferência de massa externa, $\text{cm s}^{-1}$
$k_L$	Constante de Langmuir, $\text{L mg}^{-1}$
$k_S$	Constante Sips, $\text{L mg}^{-1}$

$m$	Massa de adsorvente, g
$m$	Expoente modelo de isoterma de Sips, adimensional
$N_p$	Transporte de massa devido a difusão no volume dos poros, $\text{mg cm s}^{-1} \text{L}^{-1}$
$N_s$	Transporte de massa devido a difusão superficial, $\text{mg cm s}^{-1} \text{L}^{-1}$
$q$	Capacidade de adsorção variando com posição e tempo, $\text{mg g}^{-1}$
$q_1$	Valor teórico da capacidade de adsorção do modelo de PFO, $\text{mg g}^{-1}$
$q_2$	Valor teórico da capacidade de adsorção do modelo de PSO, $\text{mg g}^{-1}$
$q_e$	Capacidade de adsorção no equilíbrio, $\text{mg g}^{-1}$
$q_m$	Capacidade máxima de adsorção, $\text{mg g}^{-1}$
$q_{mL}$	Capacidade máxima de adsorção do modelo de Langmuir, $\text{mg g}^{-1}$
$q_{mS}$	Capacidade máxima de adsorção do modelo de Sips, $\text{mg g}^{-1}$
$q_t$	Capacidade de adsorção variando com o tempo, $\text{mg g}^{-1}$
$r$	Coordenada de posição, cm
$R_a$	Raio do adsorvente, cm
$R$	Constante universal, $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$R\%$	Porcentagem de remoção, %
$R^2$	Coefficiente de determinação, adimensional
$R^2_{aj}$	Coefficiente de determinação ajustado, adimensional
$S$	Área superficial externa por massa de adsorvente, $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$
$S_A$	Área superficial específica, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$SDCP\%$	Porcentagem de contribuição de difusão superficial, %
$t$	Tempo, min ou s
$T$	Temperatura, K

$V$	Volume de solução, mL ou L
$V_p$	Volume de poro de adsorvente, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
$\Delta G^0$	Variação de energia livre de Gibbs padrão, $\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta H^0$	Variação de entalpia padrão, $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\Delta S^0$	Variação de entropia padrão, $\text{kJ mol}^{-1}$

### **Símbolos gregos**

$\varepsilon_p$	Fração de vazio do adsorvente, adimensional
$\rho_p$	Densidade da partícula do adsorvente, $\text{g cm}^{-3}$
$\rho_s$	Densidade do sólido adsorvente, $\text{g cm}^{-3}$
$\tau$	Tortuosidade do adsorvente, adimensional
$\lambda_{max}$	Comprimento de onda de máxima absorvância da molécula de adsorvato, nm
$\theta$	$C_i/C_0$ , adimensional

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
1.1 OBJETIVOS.....	16
1.1.1 Objetivo geral.....	16
1.1.2 Objetivos específicos.....	16
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
2.1 FÁRMACOS .....	17
2.2 ADSORÇÃO .....	21
2.2.1 Materiais adsorventes .....	23
2.2.2 Tratamento ultrassônico de adsorventes .....	25
2.2.3 Fatores que influenciam na adsorção.....	26
2.2.4 Isotermas de adsorção.....	28
2.2.5 Termodinâmica de adsorção .....	30
2.2.6 Cinética de adsorção .....	31
2.2.7 Transferência de massa em sistemas de adsorção.....	32
2.2.8 Uso de adsorventes para adsorção de fármacos.....	34
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>37</b>
3.1 MATERIAIS, FÁRMACOS E REAGENTES .....	37
3.2 PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO MODIFICADO POR ULTRASSOM .....	37
3.3 CARACTERIZAÇÃO.....	37
3.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO.....	38
3.5 MODELAGEM, SIMULAÇÃO E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS .....	40
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>45</b>
4.1 CARACTERÍSTICAS DOS CARVÕES ATIVADOS .....	45
4.2 EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO DOS FÁRMACOS .....	50
4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	52
4.4 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO.....	59
4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	60
4.6 TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM SISTEMAS DE ADSORÇÃO .....	63
4.7 ANÁLISE DE INTERAÇÕES .....	68
4.8 TRATAMENTO DE EFLUENTE SIMULADO.....	69

<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>71</b>
<b>APÊNDICE A – ARTIGOS PUBLICADOS</b> .....	<b>81</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a ocorrência de compostos farmacêuticos no meio ambiente tornou-se uma questão de preocupação crescente. Apesar de ainda não bem definidos, estes compostos têm grande potencial para gerar efeitos adversos em animais e seres humanos. As principais causas da ocorrência de contaminantes farmacêuticos no meio ambiente são a grande oferta de tratamentos médicos e medicamentos e o aumento e envelhecimento da população em todo o mundo (FABBRI, 2015; HESTER; HARRISON, 2015; MONTES–GRAJALES; FENNIX–AGUDELO; MIRANDA–CASTRO, 2017; PEAKE et al., 2016; VANNINI et al., 2011). A entrada de fármacos no meio ambiente ocorre porque o corpo humano elimina grande parte destas moléculas inalteradas e também devido a diversas práticas imprecisas de descarte de medicamentos (COMBER et al., 2018; HESTER; HARRISON, 2015; PEAKE et al., 2016; PINO–OTÍN et al., 2017). Isto acaba gerando uma descarga contínua de compostos farmacêuticos em efluentes, uma vez que sua remoção é incompleta ou ineficiente durante o processo normal de tratamento. A preocupação com a contaminação da água por estes compostos farmacêuticos ocorre também porque muitos deles são pseudo-persistentes, potencialmente tóxicos, bioacumulativos e disruptores endócrinos (HESTER; HARRISON, 2015; LI, 2014; MONTES–GRAJALES; FENNIX–AGUDELO; MIRANDA–CASTRO, 2017; PEAKE et al., 2016; VANNINI et al., 2011). Dentre os contaminantes farmacêuticos, ibuprofeno e cetoprofeno são fármacos anti-inflamatórios, analgésicos e antipiréticos muito comuns, usados no alívio da dor. Estudos recentes mostram que ibuprofeno e cetoprofeno são encontrados em efluentes, águas superficiais, águas subterrâneas e em solos de todos os continentes, sendo, portanto, motivo de preocupação (CHEN et al., 2011; GIBS et al., 2013; GIBSON et al., 2010; KLEYWEGT et al., 2011; LI, 2014). Um estudo ainda mais recente indica a presença de resíduos de ibuprofeno em águas superficiais na região norte da Península Antártica, onde a presença humana está aumentando devido a pesquisa e o turismo (GONZÁLEZ–ALONSO et al., 2017).

Por conseguinte, tratamentos eficazes para remover contaminantes de matrizes líquidas são necessários. Diversas técnicas são capazes de remover moléculas orgânicas destas matrizes, tais como, precipitação/sedimentação, flotação por ar, filtração, cristalização, oxidação química, redução química, hidrólise, osmose reversa, adsorção, troca iônica, extração, catálise, entre outros

(INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006; SHARMA; BHATTACHARYA, 2017). A adsorção, por sua vez, é uma das operações mais comuns usadas porque é eficaz, de baixo custo, flexível, de simples projeto e operação, tem baixo consumo de energia e o adsorvente pode até mesmo ser recuperado. No geral, a viabilidade da adsorção depende do tipo de adsorvente, das propriedades do fluido, dos contaminantes a serem removidos e das condições de operação (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-AVILA, 2017; HARO et al., 2017; KYZAS et al., 2015).

Os materiais adsorventes normalmente mais utilizados são carvão ativado, sílica e argilas. Tais materiais se destacam por apresentarem alta porosidade, seletividade e grande área superficial (GUPTA; SUHAS, 2009). O carvão ativado é o adsorvente universal para a fase líquida, é eficaz e útil e ainda predomina como principal produto comercial para o controle da poluição da água (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-AVILA, 2017; HIDAYU; MUDA, 2016). A utilização da técnica de sonicação para melhorar as características de adsorventes não é muito investigada. No entanto, o processo de sonicação permite a modificação da superfície de materiais orgânicos por condições termodinâmicas intensas, operando em nível molecular, assim gerando novos locais de adsorção e aumento da porosidade (BREITBACH; BATHEN; SCHMIDT-TRAUB, 2003; DOTTO et al., 2015a).

Com base no exposto, este trabalho tem a finalidade de preparar e caracterizar um carvão ativado modificado por ultrassom (CAMU) a partir de um carvão ativado padrão (CAP) e, elucidar a adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno nos dois materiais. CAMU foi desenvolvido por sonicação e ambos adsorventes foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR-do inglês: Fourier transform infrared spectroscopy), difração de raios X (XRD-do inglês: X-ray diffraction), isothermas de adsorção de N<sub>2</sub> (BET), picnometria de gás hélio, ponto de carga zero (PZC-do inglês: point of zero charge) e microscopia eletrônica de varredura (SEM-do inglês: scanning electron microscopy). Nos estudos de adsorção, foram abordados o efeito do pH, isothermas de equilíbrio, parâmetros termodinâmicos e curvas cinéticas. Além disso, um modelo de transferência de massa tridimensional (PVSDM 3D) foi aplicado para elucidar a adsorção de ibuprofeno em ambos os carvões e um efluente simulado contendo os contaminantes em estudo foi tratado com CAP e CAMU.



## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Produção, caracterização e aplicação de um carvão ativado modificado por sonicação na adsorção dos fármacos ibuprofeno e cetoprofeno em meios aquosos.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Desenvolver um carvão ativado modificado pelo processo de ultrassom (CAMU);
- Caracterizar ambos os adsorventes (CAP e CAMU) utilizando as técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios X (XRD), isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> (método BET), picnometria de gás hélio, ponto de carga zero e microscopia eletrônica de varredura (SEM);
- Avaliar o efeito do ultrassom nas características do carvão ativado modificado obtido, em relação ao carvão padrão;
- Estudar o potencial adsorvente de ambos os carvões para remover os fármacos ibuprofeno e cetoprofeno de soluções aquosas;
- Estudar o efeito do pH, perfil cinético, comportamento de equilíbrio e parâmetros termodinâmicos da adsorção dos fármacos pelos carvões;
- Aplicar um modelo de transferência de massa tridimensional para elucidar a adsorção de ibuprofeno em ambos os materiais;
- Tratar um efluente simulado contendo os contaminantes em estudo com os adsorventes CAP e CAMU.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 FÁRMACOS

Fármacos são moléculas complexas com distintas propriedades e utilidades físico-químicas e biológicas. Eles são desenvolvidos e utilizados por sua atividade biológica mais ou menos específica e são caracterizados essencialmente por sua natureza iônica (KÜMMERER, 2008). De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA),

“Insumo farmacêutico ativo (IFA) é uma substância química ativa, fármaco, droga ou matéria-prima que tenha propriedades farmacológicas com finalidade medicamentosa, utilizada para diagnóstico, alívio ou tratamento, empregada para modificar ou explorar sistemas fisiológicos ou estados patológicos, em benefício da pessoa na qual se administra” (ANVISA, 2018).

Já a expressão medicamento, segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) é o fármaco na sua forma terapêutica (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2018). Os fármacos são classificados de acordo com a sua finalidade, por exemplo, antibióticos, analgésicos, anti-neoplásicos, substâncias anti-inflamatórias, anti-histamínicos, meios de contraste de raios X, entre outros. Além das substâncias ativas, as formulações também podem integrar adjuvantes e, em alguns casos, pigmentos e corantes (HESTER; HARRISON, 2015; KÜMMERER, 2008).

Diferentes produtos farmacêuticos terão diferenças em sua ocorrência e destino no meio ambiente, assim como diferentes efeitos em seres humanos ou em outros organismos-alvo, como bactérias ou parasitas e, em organismos não-alvo. Ademais, compostos farmacêuticos ativos sob condições ambientais podem ser moléculas neutras, catiônicas, aniônicas ou zwitteriônicas. Isso acarreta em um comportamento ambiental bastante complexo (BROOKS; HUGGETT, 2012; HESTER; HARRISON, 2015; KÜMMERER, 2008; PETROVIC; PEREZ; BARCELO, 2013). Diversos estudos apontam a presença de ibuprofeno e cetoprofeno em águas residuais, águas superficiais, águas subterrâneas, água potável e em solos de diferentes continentes (CHEN et al., 2011; GIBS et al., 2013; GIBSON et al., 2010; KLEYWEGT et al., 2011; LI, 2014).

O ciclo de vida de um produto farmacêutico não começa com a receita médica e nem termina quando o paciente ingere a medicação, mas vai desde a sua produção até o descarte ou excreção, chegando de alguma forma no meio ambiente. Algumas moléculas são metabolizadas

pelo organismo antes de serem excretadas, enquanto outras são apenas moderadas ou mal metabolizadas, e outras, são ainda excretas completamente intactas. Portanto, alguns fármacos estão sujeitos a sofrer alterações estruturais no corpo humano ou em animais, produzindo os metabólitos. Tais metabólitos diferem em propriedades farmacológicas e toxicológicas quando comparados aos medicamentos de origem porque o metabolismo pode diminuir a atividade e/ou aumentar a solubilidade em água. No entanto, o metabolismo é frequentemente incompleto (HESTER; HARRISON, 2015; KÜMMERER, 2008; PEAKE et al., 2016).

Produtos farmacêuticos são reconhecidos como uma parte importante de produtos químicos que estão presentes em baixas concentrações no meio ambiente, na faixa de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A presença no ambiente de um determinado fármaco pode resultar de diversas fontes como fabricação do mesmo, excreção via urina, fezes e suor e descarte de sobras e medicamentos indesejados em lixo ou esgoto, entre outras. Ademais, o aumento da presença de fármacos no meio ambiente ocorre devido à ampla distribuição e facilidade de acesso, impulsionado pelo aumento e envelhecimento da população. Portanto, se os fármacos, seus metabólitos e produtos de transformação não forem eliminados durante o processo de tratamento de efluentes, que é a principal fonte de entrada no meio ambiente, eles podem possivelmente chegar ao abastecimento de água potável. Apesar de, em geral, os produtos farmacêuticos apresentarem menor persistência do que outros poluentes orgânicos persistentes conhecidos, seu uso rotineiro e sua liberação contínua no meio ambiente, levam a sua constante presença, sendo assim chamados pseudo-persistentes. Ademais, os fármacos são possivelmente tóxicos, cancerígenos e mutagênicos (HESTER; HARRISON, 2015; KÜMMERER, 2008; PETROVIC; PEREZ; BARCELO, 2013).

Embora muitos contaminantes emergentes estejam presentes em baixas concentrações no meio ambiente, como é o caso dos fármacos, eles ocorrem em misturas químicas complexas. Em função disso, apesar de efeitos agudos da maioria dos produtos farmacêuticos sobre ecossistemas não serem esperados, a toxicidade crônica e outros possíveis efeitos adversos não devem ser descartados. No entanto, pouco se sabe sobre os efeitos ecotoxicológicos de produtos farmacêuticos em organismos aquáticos e terrestres, tanto em experimentos de laboratório quanto no próprio ecossistema. Estudos apontam valores de concentração de efeito não observado, que corresponde a maior concentração de fármaco que não causa efeito nocivo significativo na sobrevivência e reprodução dos organismos, nas condições de ensaio. Alguns fármacos são

encontrados no ambiente em concentração inferior, outros ainda são encontrados em concentração próxima ou até superior a esses limites. Contudo, estes dados por si só não são suficientes para uma avaliação abrangente de perigos e riscos. Diante disso, estudos ecotoxicológicos direcionados são necessários para se concentrar em efeitos ambientais sutis, uma vez que, quanto maior a exposição, maior o risco de contaminação múltiplo do ecossistema (HESTER; HARRISON, 2015; KÜMMERER, 2008; PETROVIC; PEREZ; BARCELO, 2013).

Apesar dos fármacos estarem presentes no meio ambiente em baixos níveis, não representando extrema ameaça para a saúde humana ou animal, ao mesmo tempo não se pode garantir segurança, uma vez que o risco associado a estes baixos níveis não podem ser quantificados com precisão. Os efeitos adversos para os seres humanos estão relacionados à ingestão de produtos farmacêuticos contidos na água potável. Considerando o consumo de 2 litros de água potável por dia ao longo de 70 anos, a dose está muito abaixo das doses utilizadas na terapia. No entanto, esta afirmação está baseada na suposição de que os efeitos desejados e efeitos colaterais da ingestão de uma alta dosagem por curto prazo serão os mesmos em qualidade e quantidade que a ingestão de uma baixa dosagem por longo prazo; são os mesmos para fetos, bebês, crianças, adultos e idosos; e que o risco de um único composto é comparável ao de uma mistura. Portanto, a ingestão via água potável, ainda é uma questão não resolvida em toxicologia e em ecotoxicologia. Além disso, avaliações de risco foram realizadas apenas para poucos compostos e somente para substâncias simples, não misturas, que é o que ocorre no ambiente (HESTER; HARRISON, 2015; KÜMMERER, 2008; PETROVIC; PEREZ; BARCELO, 2013).

Algumas subpopulações humanas são mais suscetíveis aos efeitos de alguns fármacos porque o receptor molecular do fármaco tem um papel fisiológico diferente nessa subpopulação. A maior susceptibilidade pode ocorrer devido à maior biodisponibilidade ou redução da depuração do fármaco. Tais subpopulações incluem gestantes, fetos, bebês, crianças, idosos, pacientes hepáticos e renais e indivíduos portadores de variações genéticas raras. No entanto, os efeitos são mediados pelos mesmos receptores moleculares do fármaco responsáveis pelos efeitos terapêuticos. Assim, espera-se uma probabilidade semelhante de resposta a uma determinada concentração plasmática de fármaco em pacientes-alvo e em subpopulações sensíveis. Ou seja, a

sensibilidade da subpopulação não é resultado de uma resposta de concentração diferente no receptor molecular (HESTER; HARRISON, 2015).

Outra subpopulação bastante importante são os alérgicos. A probabilidade de desencadear alergias ou outras reações idiopáticas em diferentes concentrações de fármaco não é completamente conhecida. Há relatos de que o potencial para reações idiopáticas a medicamentos é mais raro com medicamentos que são administrados em doses menores que  $10 \text{ mg dia}^{-1}$ . Contudo, a menor dose que potencialmente provoca alergia à penicilina foi estimada em apenas  $0,24 \text{ mg dia}^{-1}$  (HESTER; HARRISON, 2015). De acordo com a Sociedade Brasileira de Alergia e Imunologia (ASBAI), estima-se que cerca de 7% a 8% da população brasileira apresenta alergia a medicamentos, ou seja, entre 14 e 16 milhões de pessoas e os fármacos anti-inflamatórios não-esteroidais são os mais frequentes responsáveis pelas reações (ASBAI, 2014). Assim, não existe uma estimativa de risco definitiva para esta subpopulação.

Somente nos últimos anos, as agências reguladoras emitiram diretrizes sobre como os produtos farmacêuticos devem ser avaliados quanto a possíveis efeitos ambientais. A Administração de Alimentos e Medicamentos (FDA—do inglês: Food and Drug Administration) divulgou já em 1996 uma diretriz descrevendo quando uma avaliação de risco ambiental é necessária antes da aprovação de comercialização de um medicamento humano, e se uma avaliação for necessária, quais dados devem ser submetidos e revisados. Da mesma forma, a Agência Europeia de Medicamentos (EMA—do inglês: European Medicines Agency) também divulgou em 2006, uma diretriz similar, com orientações para avaliar os potenciais riscos ambientais de medicamentos para uso humano, com um procedimento passo a passo usando principalmente testes de toxicidade aguda para avaliações de efeitos. Estas diretrizes estão em constante desenvolvimento científico e em permanente atualização, tendo sido alteradas significativamente desde o seu estabelecimento (BROOKS; HUGGETT, 2012; HESTER; HARRISON, 2015; KÜMMERER, 2008; PETROVIC; PEREZ; BARCELO, 2013).

Diante de uma das questões ambientais mais relevantes da atualidade, que é a contaminação contínua do meio ambiente por diversos grupos de compostos químicos e seus efeitos adversos sobre o ecossistema e a saúde humana, existem discussões que apontam possíveis soluções. No caso dos fármacos, para reduzir sua liberação no meio ambiente, dentre as soluções apontadas, estão o desenvolvimento de um sistema sustentável de uso farmacêutico que

minimize a liberação e maximize a utilidade terapêutica; educação de profissionais médicos para reduzir a prescrição; programas de retorno farmacêutico; requisitos para que todos os municípios tenham um mínimo de tratamento de águas residuais; tecnologias avançadas de tratamento de águas residuais; e educação pública. Provavelmente, combinações de estratégias de gestão serão mais eficazes na mitigação dos riscos apresentados pelos produtos farmacêuticos (BROOKS; HUGGETT, 2012; HESTER; HARRISON, 2015; KÜMMERER, 2008; PETROVIC; PEREZ; BARCELO, 2013).

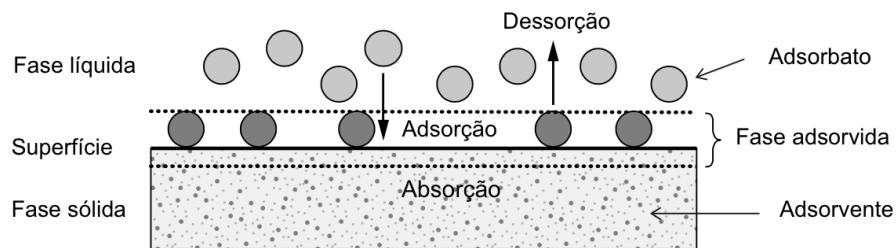
## 2.2 ADSORÇÃO

Diversas tecnologias são utilizadas para o tratamento e purificação de água. Particularmente, a adsorção tem sido aceita como uma tecnologia viável para saneamento de água, isto é, tanto para o tratamento de efluentes como de água potável. A adsorção, como método de tratamento para a purificação da água oferece algumas vantagens, tais como, operação em diferentes cenários, facilidade de uso, flexibilidade, versatilidade e baixo requerimento de energia. No entanto, após a adsorção, a fim de uma boa separação sólido-líquido, uma operação adicional como filtração, sedimentação ou centrifugação pode ser necessária. Em geral, a viabilidade da adsorção depende de fatores como, tipo de adsorvente, propriedades do contaminante a ser removido, condições de operação, configuração do processo, regeneração e descarte de resíduos. A adsorção é classificada como uma operação de purificação porque os componentes adsorvidos estão presentes em baixas concentrações, tem pouco ou nenhum valor econômico e geralmente não são recuperados (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-AVILA, 2017; RUTHVEN, 1984).

Apesar de anteriormente já observado e utilizado, o conceito de adsorção foi introduzido por Kayser em 1881 para delinear o aumento do número de moléculas de gás sobre superfícies sólidas (ROQUE-MALHERBE, 2018). A adsorção é uma operação de transferência de fase descrita como um enriquecimento de espécies químicas de uma fase fluida (líquido ou gás) na superfície de um sólido. A adsorção ocorre sempre que uma superfície sólida é exposta a um gás ou líquido, e o aumento na concentração de um componente particular na superfície sólida, é dependente da extensão da área interfacial (ROUQUEROL et al., 2014; WORCH, 2012).

O material sólido que fornece a superfície para adsorção é referido como adsorvente e as espécies que serão adsorvidas são denominadas adsorvato. A operação inversa é referida como dessorção. A Figura 1 ilustra tais definições. Portanto, o termo adsorção descreve o enriquecimento de adsorvatos na superfície de um adsorvente. Esse fenômeno denominado adsorção é uma tendência universal, uma vez que, durante sua manifestação, uma diminuição na tensão superficial é experimentada pelo sólido. Em contraste, a absorção é definida como o processo de transferência em que a substância é enriquecida dentro da fase de recepção e não apenas em sua superfície, como ocorre na adsorção. O termo sorção compreende adsorção e absorção (ROQUE–MALHERBE, 2018; ROUQUEROL et al., 2014; WORCH, 2012).

Figura 1 – Termos básicos de adsorção.



Fonte: (WORCH, 2012, Adaptada).

A adsorção é provocada pelas interações entre o sólido e as moléculas na fase fluida. Dependendo do tipo de interação envolvida, a adsorção pode ser classificada como física ou química. De forma geral, na fisissorção, não ocorre ligação química, mas atrações intermoleculares entre locais de energia favoráveis, possibilitando a dessorção e consequente reversibilidade. Assim, as energias de adsorção são baixas, variando de 5 a 40  $\text{kJ mol}^{-1}$  e a adsorção em multicamadas é possível. Neste caso, as interações podem ser eletrostáticas, por ligação de hidrogênio, forças de van der Waals ou dipolo-dipolo. Já na quimissorção, de maneira geral, ocorre ligação química entre locais de superfície específicos e moléculas de soluto, e como resultado uma ligação química é formada. Conseqüentemente, a dessorção é difícil, o processo é irreversível e de grande energia, variando de 41 a 800  $\text{kJ mol}^{-1}$  e somente uma monocamada é observada. Neste caso, as interações podem ocorrer principalmente por ligações iônicas ou

covalentes (BONILLA–PETRICIOLET; MENDOZA–CASTILLO; REYNEL–AVILA, 2017; INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006; ROUQUEROL et al., 2014).

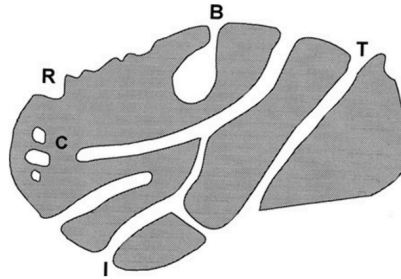
### 2.2.1 Materiais adsorventes

O sucesso ou falha de uma operação de adsorção depende do sólido empregado como adsorvente. Um sólido com boa capacidade de adsorção, mas cinética lenta, não é uma boa opção, pois as moléculas de adsorbato levam muito tempo para alcançar o interior da partícula de adsorvente. Isso significa um longo tempo de residência e, portanto, baixo rendimento. Em contrapartida, um sólido com cinética rápida, mas baixa capacidade de adsorção, também não representa uma boa opção, pois uma grande quantidade de sólido é necessária para determinado rendimento. Desta maneira, um bom adsorvente é aquele que proporciona boa capacidade de adsorção aliado a uma boa cinética. Para satisfazer tais requisitos, o sólido deve ter uma área superficial razoavelmente alta ou uma rede de poros relativamente grande para o transporte de moléculas para o interior. Além disso, o adsorvente mais adequado é aquele que apresenta baixo custo, fácil disponibilidade, estabilidade química e térmica e idealmente ser de fácil dessorção e reutilização (BONILLA–PETRICIOLET; MENDOZA–CASTILLO; REYNEL–AVILA, 2017; DO, 1998).

Uma das propriedades mais importantes dos materiais adsorventes é a estrutura dos poros. O volume total de poros e a distribuição de sua forma e tamanho determinam a capacidade de adsorção. A Figura 2 apresenta os diferentes tipos de poros. O tamanho do poro é geralmente especificado como a largura do poro, que é a distância disponível entre as duas paredes opostas. Geralmente, os poros são divididos em macro ( $>50$  nm), meso (2–50 nm) e microporos ( $<2$  nm). Microporos e mesoporos são especialmente importantes no contexto de adsorção. A porosidade é geralmente definida como a razão entre o volume de poros e vazio e o volume ocupado pelo sólido. O volume de poros é geralmente considerado como o volume de poros abertos, mas pode incluir o volume de poros fechados. Nem sempre é fácil distinguir entre rugosidade e porosidade ou entre poros e vazio. Em princípio, uma convenção simples é considerar que a rugosidade inclui toda a irregularidade da superfície que é mais larga do que a profundidade (DO, 1998; INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006; ROUQUEROL et al., 2014).



Figura 2 – Seção transversal de um adsorvente poroso hipotético mostrando vários tipos de poros: fechado (C), cego (B), através (T), interconectado (I), juntamente com rugosidade (R).



Fonte: (ROUQUEROL et al., 2014).

As superfícies sólidas são complexas, compostas por sítios ativos ricos em energia, capazes de interagir com solutos na fase aquosa. Como a adsorção é um fenômeno de superfície, a área superficial é um parâmetro de grande importância. A área superficial é a extensão da superfície avaliada por um dado método (experimental ou teórico) sob condições estabelecidas. Dependendo do contexto, a área superficial externa de um sólido é a área, incluindo rugosidade, mas não os poros, ou a área fora dos microporos. Similarmente, a área superficial interna é a área da parede de todos os poros ou apenas de microporos. Um requisito para a alta área de superfície é a alta porosidade do material, o que permite uma grande superfície interna constituída pelas paredes dos poros. Como regra geral, quanto maior o sistema de poros e mais finos os poros, maior é a superfície interna. Por outro lado, uma certa fração de poros maiores é necessária para permitir o transporte rápido de adsorvato para os sítios de adsorção (ROUQUEROL et al., 2014; WORCH, 2012).

Um dos adsorventes mais utilizados em indústrias e na purificação de água é o carvão ativado. Isso decorre de sua elevada área superficial e volume de poros. A estrutura do carvão ativado é basicamente composta por uma estrutura amorfa e uma estrutura microcristalina semelhante ao grafite, orientadas de forma aleatória e interconectadas por ligações cruzadas de carbono. A natureza química da superfície do carvão ativado é complexa, pois, depende de fatores como a fonte de carbono e da maneira como o carvão é ativado. A preparação é normalmente feita pela decomposição térmica de materiais carbonáceos, seguido de ativação física ou química, a fim de aumentar a área superficial e o volume de poros. As matérias-primas

mais comuns são madeira, carvão vegetal, turfa, linhito, hulha, coque de petróleo, bem como materiais residuais, como cascas, serragem ou resíduos plásticos (DO, 1998; RUTHVEN, 1984; WORCH, 2012).

### **2.2.2 Tratamento ultrassônico de adsorventes**

O ultrassom é onda mecânica, ou seja, uma variação de pressão ou densidade, que possui frequência superior ao limiar da audição humana (em torno de 18 kHz). Durante a propagação, as ondas mecânicas são atenuadas pela absorção no meio de propagação, por bolhas de cavitação, por partículas e em interfaces. Dependendo da frequência e da intensidade, efeitos mecânicos e térmicos distintos devido a cavitação predominam. Os efeitos mecânicos da cavitação surgem de ondas de pressão emitidas por bolhas implodindo e de microjatos, que ocorrem como resultado de um colapso assimétrico de bolhas de cavitação nas interfaces. Eles formam jatos líquidos direcionados para a superfície da interface, que alcançam velocidades de até  $500 \text{ m s}^{-1}$ . Em baixas frequências, predominam os efeitos mecânicos, os quais precisam de muita energia. Em contraste, em frequência média entre 200 e 400 kHz, efeitos químicos dominam. Estes surgem das altas temperaturas (de até 1000 K) no centro de um colapso cavitacional. Essas condições extremas promovem reações químicas, como a quebra da água em hidrogênio e radicais hidroxila (BREITBACH; BATHEN; SCHMIDT-TRAUB, 2003).

Bolhas de cavitação passageiras crescem e implodem dentro de um ciclo de som, enquanto bolhas estáveis existem ao longo de vários ciclos de som. Os efeitos serão maiores para bolhas maiores (frequências baixas) porque a energia armazenada dentro de uma bolha de cavitação é proporcional ao seu tamanho. Em frequências mais altas, mais eventos de cavitação ocorrem por tempo e volume por causa de oscilações mais rápidas e comprimentos de onda menores. Existe uma frequência ótima para qualquer efeito de cavitação, a qual depende da energia necessária para gerar o efeito desejado (BREITBACH; BATHEN; SCHMIDT-TRAUB, 2003).

A técnica de ultrassom é pouco investigada para a preparação de materiais adsorventes. No entanto, o ultrassom permite a modificação da superfície de materiais orgânicos por meio de condições termodinâmicas intensas que operam em nível molecular, criando novos sítios de

adsorção e aumentando a porosidade, conseqüentemente, melhorando as características de adsorção (DOTTO et al., 2015a, 2015b; FRANCO et al., 2017). Franco et al (2017) investigaram o uso de ultrassom em casca de arroz como adsorvente para remover o azul de metileno de meio aquoso (FRANCO et al., 2017). Low e Tan (2018) utilizaram a técnica de ultrassom para pré-tratar casca de pomelo e empregar na adsorção de azul de metileno (LOW; TAN, 2018). Dotto et al (2015) relataram a adsorção de cobalto na quitina de superfície modificada usando o método assistido por ultrassom (DOTTO et al., 2015b). Milenkovic et al (2018) investigaram a remoção de íons cobre (II) de solução aquosa por adsorção assistida por ultrassom em carvão ativado granular obtido a partir de casca de avelã (MILENKOVIĆ; DAŠIĆ; VELJKOVIĆ, 2009).

### **2.2.3 Fatores que influenciam na adsorção**

Fenômenos de adsorção são resultados da combinação de diversos fatores. Os elementos que mais influenciam no processo de adsorção são as propriedades do adsorvente (área superficial, porosidade, grupos funcionais), bem como sua dosagem, as características do adsorvato (solubilidade, polaridade, tamanho da molécula), a taxa de agitação do processo, o pH inicial do meio, a temperatura do sistema e o tempo de contato (NASCIMENTO et al., 2014).

A dosagem de adsorvente é um dos fatores que afeta diretamente os processos de adsorção. Na maioria das vezes, a remoção aumenta com o aumento da massa de adsorvente, isto é, há um aumento do número de sítios de adsorção na superfície do adsorvente. No entanto, procura-se uma boa remoção aliada a um mínimo de dosagem de adsorvente, pois o adsorvente representa custo, dependendo do tipo empregado. Assim sendo, um desafio na área de adsorção é o emprego de um material de baixo custo, com baixa dosagem e grande capacidade de adsorção, e, idealmente, que possa ser recuperado por processos simples e reutilizado (NASCIMENTO et al., 2014; WORCH, 2012).

Outro fator que influencia na adsorção é a concentração inicial de adsorvato, bem como, suas características. O aumento da concentração inicial de adsorvato aumenta seu número de colisões com o material adsorvente, o que, conseqüentemente, aumenta a adsorção, ou seja, uma maior quantidade é adsorvida. No entanto, este aumento encontra um limite quando os sítios

ativos do adsorvente forem saturados, e assim, o percentual de remoção tende a diminuir com o aumento da concentração inicial de adsorvato. Similarmente, a agitação do sistema pode influenciar na adsorção, de modo que seu aumento reduz a resistência da camada ao redor da partícula adsorvente. Ademais, outro elemento que afeta o processo de adsorção é o tempo de residência para atingir a concentração desejada de adsorvato, ou seja, o tempo que envolve a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em um líquido para o adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

O pH da solução de adsorvato influencia na adsorção de modo que interfere na carga superficial do adsorvente e no grau de ionização do adsorvato. Em geral, a superfície do carvão ativado contém um grande número de grupos funcionais que interagem com o ibuprofeno ou cetoprofeno em solução, desempenhando importante papel na determinação da capacidade de adsorção. A carga superficial do carvão ativado depende do pH de acordo com seu ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), que é o valor de pH no qual a carga da superfície é zero. Para carvões ativados típicos, a superfície do material é carregada positivamente quando  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  e negativamente quando  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ . No caso dos adsorvatos, quando  $\text{pH} = \text{pKa}$ , seu percentual de ionização é de 50%, portanto, eles estarão majoritariamente na sua forma protonada quando  $\text{pH} < \text{pKa}$  e majoritariamente na sua forma desprotonada quando  $\text{pH} > \text{pKa}$ . Assim, considerando tais aspectos, a adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno em carvão ativado é favorecida em pH ácido (IOVINO et al., 2015; NASCIMENTO et al., 2014).

A temperatura é outro fator que influencia a adsorção de modo que afeta essencialmente a constante de taxa de adsorção. O aumento da temperatura pode provocar o aumento da energia cinética, e assim, o aumento da mobilidade das espécies de adsorvato e da taxa de difusão das moléculas de adsorvato para os poros do adsorvente, em consequência da diminuição da viscosidade da solução. Além disso, o aumento da temperatura pode modificar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato, bem como, a desobstrução dos poros do adsorvente (BONILLA–PETRICIOLET; MENDOZA–CASTILLO; REYNEL–AVILA, 2017; NASCIMENTO et al., 2014).

#### 2.2.4 Isotermas de adsorção

Quando o adsorvato entra em contato com o adsorvente, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja atingido. Em outras palavras, os íons ou moléculas do adsorvato se transferem da fase líquida para a superfície do sólido adsorvente até o momento em que a concentração do soluto no meio líquido permaneça constante, ou seja, a taxa de adsorção se iguale a taxa de dessorção. Nesta etapa, que compreende o equilíbrio, é determinada a capacidade de adsorção, dando um indicativo da qualidade do adsorvente. Desta maneira, o grau de afinidade entre o adsorvente e o adsorvato determina a distribuição do adsorvato nas fases líquida e sólida. As isotermas de adsorção são curvas que apresentam a variação da concentração de equilíbrio no adsorvente com a concentração da fase líquida, a temperatura constante. Sua forma fornece informações importantes sobre a adsorção (BONILLA–PETRICIOLET; MENDOZA–CASTILLO; REYNEL–AVILA, 2017; NASCIMENTO et al., 2014; ROUQUEROL et al., 2014).

Para descrever melhor o processo de adsorção, são empregados modelos para ajustar os dados experimentais. Até o momento, não existe uma equação universal de modo a descrever todas as curvas de isotermas experimentais com a mesma precisão. No entanto, existe uma série de equações que precisam ser testadas quanto à aplicabilidade. Algumas equações foram derivadas a partir de considerações teóricas e outras a partir de modelos empíricos. É muito importante encontrar uma equação matemática apropriada que possibilite descrever os dados da isoterma da maneira mais simples possível. Destaca-se aqui os modelos de isotermas sólido-líquido utilizadas como os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson e Sips (WORCH, 2012).

O modelo de Langmuir, bastante utilizado, pressupõe adsorção em monocamada, de modo que cada sítio comporta apenas uma molécula adsorvida, de que os sítios têm energia equivalentes e de que existe um número definido de sítios. O modelo de Freundlich infere adsorção em multicamada em superfícies heterogêneas, com diferentes energias. O modelo de Redlich–Peterson pode ser aplicado a sistemas homogêneos e heterogêneos, de modo que reúne características dos modelos de Langmuir e Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações e do segundo em altas concentrações. O modelo de Sips pode ser entendido como uma extensão da equação de Freundlich, modificada de modo que a quantidade adsorvida tem um

limite finito a uma concentração de fluido suficientemente alta (BONILLA–PETRICIOLET; MENDOZA–CASTILLO; REYNEL–AVILA, 2017; DO, 1998; NASCIMENTO et al., 2014; RUTHVEN, 1984; WORCH, 2012).

A partir dos parâmetros de isotermas, pode-se obter a capacidade máxima de adsorção de um determinado adsorvente sob determinadas condições experimentais, obter informações sobre efeitos estéricos, energéticos e de afinidade e sua forma pode prover informações sobre o mecanismo de interação entre adsorvato e adsorvente. Ademais, pode-se estimar os parâmetros termodinâmicos de adsorção, como a variação de energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^0$ ), a variação de entalpia padrão ( $\Delta H^0$ ) e a variação de entropia padrão ( $\Delta S^0$ ), os quais são fundamentais para verificar a espontaneidade e a natureza da adsorção (BANSAL; GOYAL, 2005; BONILLA–PETRICIOLET; MENDOZA–CASTILLO; REYNEL–AVILA, 2017).

As isotermas de adsorção sólido–líquido são classificadas de acordo com sua forma. A inclinação inicial das curvas é dividida em quatro classes principais, que são divididas em subgrupos, de acordo com as formas das partes superiores e mudanças de inclinação. As classes são divididas em curvas “S” ou isotermas de orientação vertical, curvas “L” ou isotermas normais ou “Langmuir”, curvas “H” ou isotermas de alta afinidade, e curvas “C” ou isotermas de partição constante (BONILLA–PETRICIOLET; MENDOZA–CASTILLO; REYNEL–AVILA, 2017; GILES et al., 1960).

A isoterma do tipo “S” tem a parte inicial da curva inclinada, seguida por uma orientação vertical. Isso ocorre pois no início, à medida que a concentração de adsorvato aumenta, há uma chance maior do adsorvato encontrar locais disponíveis até alcançar um limite, atingindo um platô. Em outras palavras, quanto mais soluto já houver adsorvido, mais fácil será para quantidades adicionais se tornarem fixas. A isoterma do tipo “L” possui a parte inicial de modo que quanto maior a concentração de soluto, maior a capacidade de adsorção até o número de locais de adsorção ser limitado, ocorrendo competição pelos locais disponíveis. A isoterma do tipo “H” difere da isoterma do tipo L devido ao início da curva de equilíbrio, enquanto a do tipo “L” inicia na origem, a do tipo “H” inicia com orientação vertical e valores de capacidades de adsorção maiores de zero, mesmo quando a concentração do adsorvato tende a valores próximos de zero. A isoterma do tipo “C” é caracterizada por um comportamento linear dos dados de equilíbrio em baixas concentrações de soluto, de modo que sugere que a capacidade de adsorção

é proporcional à concentração de adsorvato, até alcançar a adsorção máxima possível, na qual ocorre mudança brusca para um platô horizontal (BONILLA–PETRICIOLET; MENDOZA–CASTILLO; REYNEL–AVILA, 2017; GILES et al., 1960).

Já a variação da capacidade de adsorção com a temperatura é importante para apontar se a adsorção é exotérmica ou endotérmica. Em processos endotérmicos, a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura, e em processos exotérmicos, a capacidade de adsorção aumenta com a diminuição da temperatura. Na adsorção de soluções, a temperatura não afeta apenas o processo de adsorção, mas também a solubilidade do adsorvato (BARTELL; THOMAS; FU, 1950). No entanto, na prática de purificação de água pelo processo de adsorção, a variação da temperatura é relativamente pequena ou não empregada, e o efeito da temperatura pode ser desprezado na maioria dos casos (WORCH, 2012).

### **2.2.5 Termodinâmica de adsorção**

Transformações estão associadas a variações de energia, sejam elas físicas ou químicas. Em geral, os parâmetros termodinâmicos empregados nos estudos de adsorção são a variação de energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^0$ ), a variação de entalpia padrão ( $\Delta H^0$ ) e a variação de entropia padrão ( $\Delta S^0$ ). Tais parâmetros podem ser estimados a partir dos dados de equilíbrio de adsorção (BONILLA–PETRICIOLET; MENDOZA–CASTILLO; REYNEL–AVILA, 2017; NASCIMENTO et al., 2014; RUTHVEN, 1984).

A energia livre de Gibbs expressa a quantidade de energia capaz de realizar trabalho durante uma reação a temperatura e pressão constantes. Quando energia deixa o sistema ( $\Delta G < 0$ ), o processo é espontâneo e quando energia entra no sistema ( $\Delta G > 0$ ), o processo é não espontâneo. Na adsorção sempre há liberação de energia de modo que atuam forças atrativas, mas não se pode prever o tempo necessário para que o processo ocorra. A entalpia é o conteúdo de calor no sistema reagente. Quando há liberação de calor ( $\Delta H < 0$ ), o processo é dito exotérmico e quando há absorção de calor ( $\Delta H > 0$ ), o processo é dito endotérmico. Já a entropia está relacionada a desordem do sistema. Quando o produto é menos complexo e mais desordenado que o reagente,

ocorre um aumento de entropia (BONILLA–PETRICIOLET; MENDOZA–CASTILLO; REYNEL–AVILA, 2017; NASCIMENTO et al., 2014; RUTHVEN, 1984).

A estimativa da grandeza de parâmetros termodinâmicos de adsorção é de grande relevância e utilidade, de forma que permite determinar se o processo é espontâneo, se é conduzido principalmente pela contribuição de entalpia ou de entropia, pode indicar a natureza do processo, e possivelmente favorecer o entendimento do mecanismo (BONILLA–PETRICIOLET; MENDOZA–CASTILLO; REYNEL–AVILA, 2017; NASCIMENTO et al., 2014; RUTHVEN, 1984).

### **2.2.6 Cinética de adsorção**

A taxa de remoção do adsorvato no decorrer do tempo, ou seja, a transferência de massa do soluto para o interior da partícula adsorvente ao longo do tempo, é expressa como cinética de adsorção. Tal transferência pode ocorrer por meio de transferência de massa externa, difusão no poro ou difusão na superfície. A primeira compreende a transferência de moléculas da fase líquida para a superfície externa da partícula de adsorvente, envolta pela fase líquida. A segunda abrange a difusão de moléculas para o interior do poro do adsorvente. Por fim, a última envolve a difusão das moléculas ao longo da superfície do poro. O tempo de contato é um fator importante de modo que aponta o comportamento cinético da adsorção de certo adsorvente em certa concentração inicial de adsorvato. Nos tempos iniciais, a taxa de remoção aumenta rapidamente e em tempos maiores, a taxa diminui até atingir o equilíbrio em determinado tempo (BONILLA–PETRICIOLET; MENDOZA–CASTILLO; REYNEL–AVILA, 2017; NASCIMENTO et al., 2014; WORCH, 2012).

Similarmente às isotermas, nas curvas cinéticas são também empregados modelos para ajustar os dados experimentais, de modo a descrever o mecanismo, as características e a aplicabilidade do processo de adsorção. É preciso idealizar a estrutura do adsorvente para que a adsorção possa ser representada matematicamente. O modelo deve ser simples, mas ao mesmo tempo complexo o suficiente para destacar as características do sólido e sua influência na difusão e na adsorção. Tais modelos são classificadas como modelos de adsorção baseados em reação e



modelos de transferência de massa por difusão (BONILLA–PETRICIOLET; MENDOZA–CASTILLO; REYNEL–AVILA, 2017; DO, 1998; NASCIMENTO et al., 2014; WORCH, 2012).

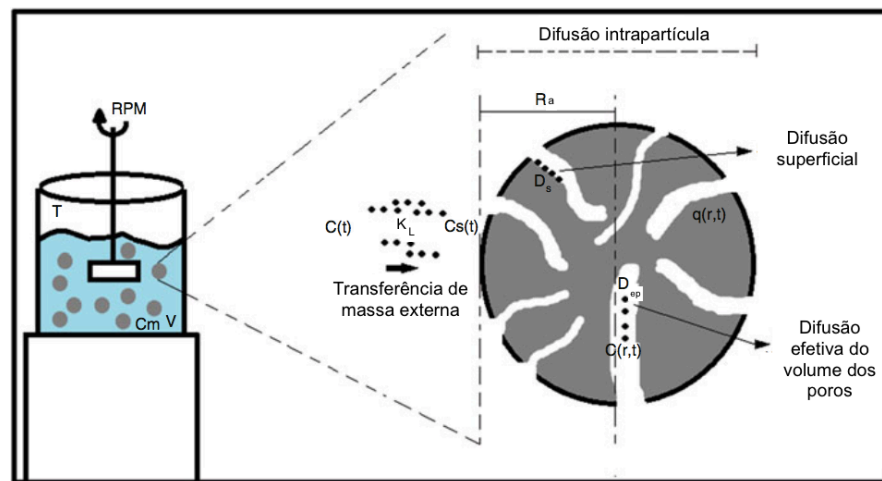
Os modelos de adsorção baseados em reação, são provenientes da cinética de reação química, considerando que a adsorção é inteiramente controlada pela taxa de adsorção do soluto na superfície do adsorvente. Já os modelos de transferência de massa por difusão são construídos com base na transferência de massa externa, na difusão intrapartícula e na adsorção e dessorção em locais ativos. Dentre os modelos de adsorção baseados em reação destacam-se os modelos de pseudo–primeira ordem, pseudo–segunda ordem e Elovich. Já entre os modelos de transferência de massa por difusão ressaltam-se: modelo de transferência de massa externa (EMTM–do inglês: external mass transfer model), modelo de difusão superficial homogêneo (HSDM–do inglês: homogeneous surface diffusion model), modelo de difusão superficial (SDM–do inglês: surface diffusion model), modelo de difusão no volume dos poros (PVDM–do inglês: pore volume diffusion model) e modelo de difusão superficial e no volume dos poros (PVSDM–do inglês: pore volume and surface diffusion model) (BONILLA–PETRICIOLET; MENDOZA–CASTILLO; REYNEL–AVILA, 2017; DO, 1998; NASCIMENTO et al., 2014; WORCH, 2012).

### **2.2.7 Transferência de massa em sistemas de adsorção**

A transferência de massa em adsorção, ou seja, a transferência do adsorvato de uma solução para os sítios ativos de um material adsorvente deve considerar as etapas de transferência de massa externa, difusão intrapartícula e adsorção em sítios ativos. Tais mecanismos estão apresentados na Figura 3. A transferência de massa externa está relacionada ao movimento do adsorvato da solução (com concentração  $C_i$ ) para a superfície externa da partícula adsorvente (com concentração  $C_s(t)$ ), governado pelo coeficiente de transferência de massa externa ( $K_L$ ). A difusão intrapartícula corresponde ao movimento do adsorvato, dentro da partícula adsorvente. Tal mecanismo ocorre pela difusão efetiva no volume dos poros, pela difusão superficial ou pela combinação de ambos. A difusão nos poros caracteriza o transporte do adsorvato na fase líquida dentro da partícula, representado pelo coeficiente de difusão efetiva no volume de poros ( $D_{ep}$ ). A difusão na superfície caracteriza o transporte do adsorvato sobre a superfície das partículas adsorventes, de locais de maior energia para locais de menor energia, representado pelo

coeficiente de difusão superficial ( $D_s$ ). Por fim, a adsorção em sítios ativos se refere à interação do adsorvato com os sítios ativos do adsorvente. Portanto, os modelos de transferência de massa difusional são construídos com base nas três etapas consecutivas descritas, representando realisticamente a cinética de adsorção (BONILLA–PETRICIOLET; MENDOZA–CASTILLO; REYNEL–AVILA, 2017; DO, 1998; RUTHVEN, 1984; WORCH, 2012).

Figura 3 – Representação dos principais mecanismos de transferência de massa.



Fonte: (BONILLA–PETRICIOLET; MENDOZA–CASTILLO; REYNEL–AVILA, 2017, Adaptada).

A difusão pode ser compreendida como o movimento aleatório de átomos ou moléculas devido à energia térmica. Tal efeito é uma propriedade universal da matéria, de modo que existe uma propensão natural de todos os sistemas em nivelar a concentração, quando não há nenhuma influência externa para impedir esse processo (ROQUE–MALHERBE, 2018). Uma suposição geralmente aceita é de que a taxa total do processo de adsorção é determinada pela transferência de massa externa e/ou pela difusão intrapartícula. Desta maneira, como ambos mecanismos ocorrem ao mesmo tempo, o processo mais lento determina a taxa total da adsorção (WORCH, 2012).

Diversos modelos difusionais são empregados em adsorção como os citados anteriormente (EMTM, HSDM, SDM, PVDM e PVSDM). No entanto, o modelo PVSDM

compreende um dos modelos difusionais mais completos, uma vez que tal modelo é baseado nas hipóteses de que as partículas de adsorvente são esféricas; a adsorção ocorre a temperatura constante; a difusão intrapartícula pode ocorrer por difusão no volume dos poros ou difusão superficial ou ambos ao mesmo tempo; o transporte de massa por convecção dentro dos poros é insignificante; os valores do coeficiente de difusão efetiva no volume dos poros ( $D_{ep}$ ) e do coeficiente de difusão superficial ( $D_s$ ) são constantes; e a taxa de adsorção em um sítio ativo é instantânea (BONILLA–PETRICIOLET; MENDOZA–CASTILLO; REYNEL–AVILA, 2017).

### 2.2.8 Uso de adsorventes para adsorção de fármacos

Al–Khateeb et al (2014) exploraram a remoção de aspirina, paracetamol e cafeína de soluções aquosas por meio de adsorção utilizando nanoplatelets de grafeno como adsorvente. Os resultados demonstraram uma remoção de 63,5%, 94,3%, e 87,6% para aspirina, cafeína e paracetamol, respectivamente em 10 minutos com concentração de 20 mg L<sup>-1</sup>, em pH 8, 296 K e dosagem de adsorvente de 1 g L<sup>-1</sup>. Além da remoção dos fármacos em solução aquosa, o trabalho também apresentou alta eficiência na remoção dos mesmos em água da torneira, água residual e água do mar. Estas amostras apresentaram concentração dos fármacos estudados abaixo do limite de detecção por HPLC e por este motivo foram adicionadas concentrações de 20 mg L<sup>-1</sup> dos fármacos às amostras. (AL–KHATEEB; ALMOTIRY; SALAM, 2014).

Essandoh et al (2015) utilizaram biocarvão preparado a partir de madeira de pinho para remover ácido salicílico e ibuprofeno de soluções aquosas. Apesar de sua baixa área superficial (1,35 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), o adsorvente preparado foi capaz de adsorver muito mais adsorvato em comparação aos carvões ativados comerciais por unidade de área superficial medida. A capacidade máxima de adsorção estimada pelo modelo de Langmuir para o ácido salicílico foi de 22,70 em 318 K e para ibuprofeno foi de 10,74 mg g<sup>-1</sup> em 308 K (ESSANDOH et al., 2015).

Arya e Philip (2016) estudaram a adsorção de atenolol, ciprofloxacina e genfibrozila utilizando como adsorvente um compósito sintetizado de argila polimérica magnética. A relação ótima do compósito adsorvente foi encontrada na relação argila: quitosana: carvão ativado em pó: nano partículas magnéticas como 1:0,5:0,3:0,3. Os resultados demonstraram capacidades

máximas de adsorção estimadas pelo modelo de Langmuir de 15,6, 39,1 e 24,8 mg g<sup>-1</sup> para atenolol, ciprofloxacina e genfibrozila, respectivamente (ARYA; PHILIP, 2016).

Shan et al (2017) propuseram uma reação de substituição nucleofílica aromática para sintetizar nanotubos de carbono poroso, de modo a evitar sua agregação em solução e empregaram na adsorção de carbamazepina e tetraciclina. Nanotubos de carbono hidroxilados foram reagidos com diferentes concentrações de decafluorobifenil para formar os diferentes adsorventes à base de nanotubos de carbono. Entre eles, os nanotubos de carbono com concentração de decafluorobifenil 1,8 mmol L<sup>-1</sup> exibiram a maior capacidade de adsorção, devido à sua maior área superficial e volume de poros, apresentando capacidades máximas de adsorção estimadas pelo modelo de Langmuir de 403,0 e 456,5 μmol g<sup>-1</sup> para carbamazepina e tetraciclina, respectivamente (SHAN et al., 2017).

Álvarez-Torrella et al (2017) estudaram a adsorção de carbamazepina e ciprofloxacina em meio aquoso como compostos isolados e mistura, utilizando diferentes materiais carbonáceos. Os materiais adsorventes utilizados foram carvão ativado granular comercial, nanotubos de carbono de paredes múltiplas comercial, nanofibras de carbono comercial e dois carvões ativados preparados em laboratório, um a partir de caroço de pêssigo e outro a partir de casca de arroz. Os resultados evidenciaram uma maior remoção dos compostos isolados com o carvão ativado preparado a partir de caroço de pêssigo, atingindo capacidades máximas de adsorção experimentais de 242 e 264 mg g<sup>-1</sup> para carbamazepina e ciprofloxacina, respectivamente, em 303 K e pH natural (ÁLVAREZ-TORRELLAS et al., 2017).

Lessa et al (2018) estudaram a adsorção de metamizol, ácido acetilsalicílico, paracetamol e cafeína em compósitos produzidos com resíduos de café moído, quitosana e poli(álcool vinílico). Os resíduos de café mostraram boa interação com a matriz polimérica e boa dispersibilidade quando utilizado até 10% em massa. Os resultados expressaram uma eficiência maior de remoção com emprego de 5% em massa de resíduos de café, em comparação a amostra intocada, de modo que remoções em torno de 90%, 70%, 60% e 60% foram encontradas para ácido acetilsalicílico, cafeína, paracetamol e metamizol, respectivamente, em pH 6 e 298 K (LESSA; NUNES; FAJARDO, 2018).

Feng et al (2018) apresentaram uma estratégia sustentável promissora para produzir nanoesferas de carbono para remoção de diclofenaco de sódio, cetoprofeno, benzofenona e difenilamina de meio aquoso por adsorção. As nanoesferas de carbono foram produzidas a partir

de celulose por meio de carbonização hidrotérmica assistida por micro-ondas. Os resultados demonstraram uma remoção de 100% de diclofenaco na concentração de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  em 30 s e de 59% na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em 1 h, em pH 5,85 e 298 K. A eficiência de remoção dos fármacos seguiu a ordem diclofenaco de sódio > benzofenona > difenilamina > cetoprofeno (FENG et al., 2018).

Portanto, como observado nos estudos citados, diversos materiais adsorventes são constantemente desenvolvidos e empregados na adsorção de uma variedade de fármacos. Neste sentido, este trabalho propõe a adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno a partir da comparação de CAP e CAMU como uma forma prática, rápida, fácil e eficiente de melhorar as características do material adsorvente, permitindo o alcance de maiores capacidades de adsorção.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS, FÁRMACOS E REAGENTES

Carvão ativado vegetal produzido a partir de casca de côco babaçu foi obtido da Companhia Peixe Bello e denominado CAP. Ibuprofeno (pureza de 98%, massa molecular  $206,28 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\lambda_{max} = 221 \text{ nm}$ ) e cetoprofeno (pureza de 98%, massa molecular  $254,28 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\lambda_{max} = 260 \text{ nm}$ ) foram obtidos da Sigma Aldrich. Os reagents etanol (Vetec, 95%), NaOH (Vetec 99%) e HCl (Vetec 37%) foram obtidos da Aproquímica. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada e os fármacos em misturas de etanol aquosas.

#### 3.2 PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO MODIFICADO POR ULTRASSOM

A modificação assistida por ultrassom do carvão ativado foi realizada pela da mistura de 10 g de carvão ativado padrão (CAP) com 100 mL de água deionizada. A mistura foi tratada por um processador ultrassônico (UP400S, Hielscher, Alemanha) de 400W, equipado com sonotrodo de titânio durante 1 h, com frequência de 24 kHz, ciclo de 1,0 e amplitude de 80%, sem controle da temperatura. Tais condições foram determinadas por estudos preliminares. Em seguida, a mistura foi separada por sedimentação, o sobrenadante foi removido e o sólido foi seco em estufa (Solab, SL-101, Brasil) a 313 K por 24 h e armazenado para posterior caracterização e uso. Essas amostras foram denominadas CAMU.

#### 3.3 CARACTERIZAÇÃO

O CAP e o CAMU foram ambos caracterizados por FT-IR, XRD, BET, picnometria de gás hélio, PZC e SEM. Os grupos funcionais das amostras foram identificados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) (Shimadzu, Prestige 21, Japão) (ROBERT M. SILVERSTEIN, FRANCIS X. WEBSTER, 2005). Além disso, amostras de CAP e CAMU após o processo de adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno foram também caracterizadas por FT-IR. A estrutura amorfa/cristalina das amostras foi verificada por difração de raios X (XRD)

(Rigaku, Miniflex 300, Japão) (GOLDSTEIN et al., 2003). Para estimar a área superficial específica ( $S_A$ ,  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), volume de poros ( $V_p$ ,  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) e diâmetro médio dos poros ( $d$ ,  $\text{Å}$ ), as isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  foram realizadas em um analisador de adsorção (Micromeritics, ASAP 2020, USA ) usando o método Brunauer, Emmet e Teller (BET), modelo de adsorção sólido-gás (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; LEYVA-RAMOS; OCAMPO-PEREZ; MENDOZA-BARRON, 2012). A picnometria de gás hélio foi realizada para determinar a densidade do sólido ( $\rho_s$ ,  $\text{kg m}^{-3}$ ) (Ultrapyc, 1200e, Japão). A densidade das partículas ( $\rho_p$ ,  $\text{kg m}^{-3}$ ) e a fração de vazão ( $\varepsilon_p$ ) foram determinadas pelas Equações (1) e (2), respectivamente. O experimento dos 11 pontos foi realizado a fim de encontrar o ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) de cada adsorvente (REGALBUTO; ROBLES, 2004). As possíveis alterações morfológicas, estruturais e texturais produzidas pelo ultrassom foram verificadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) (Jeol, JSM-6010LV, Japão) (GOLDSTEIN et al., 2003),

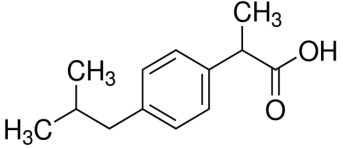
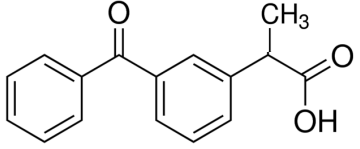
$$V_p = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_s}, \quad (1)$$

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s}. \quad (2)$$

### 3.4 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Ibuprofeno e cetoprofeno foram utilizados como contaminantes para a realização dos experimentos de adsorção. As características químicas e propriedades físico-químicas do ibuprofeno (ácido 2-(4-isobutilfenil)propanóico) e do cetoprofeno (ácido (RS)-2-(3-benzoil-fenil)propanóico) estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1– Características químicas e propriedades físico-químicas dos fármacos.

Contaminante emergente	Fórmula química	Estrutura química	Massa molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Log(Kow)	pKa
Ibuprofeno	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>		206,28	3,79	4,91
Cetoprofeno	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>		254,28	4,45	4,45

Fonte: (KATSIGIANNIS et al., 2015).

Os estudos de adsorção foram realizados em lote com incubadora shaker (Splabor, SL-222, Brasil). O efeito do pH inicial foi testado de 2 a 10, ajustado com NaOH e HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> ou de concentração maior, com concentrações iniciais de ibuprofeno ou cetoprofeno de 25 mg L<sup>-1</sup>, volume de solução de 25 mL, dosagem de adsorvente de 0,5 g L<sup>-1</sup> tempo de contato de 2 h, a 125 rpm e 298 K. Posteriormente, curvas cinéticas foram realizadas no melhor pH, com concentrações iniciais de ibuprofeno ou cetoprofeno de 25, 50, 100 e 150 mg L<sup>-1</sup>, com tempo de contato de 0 a 300 min e as demais condições foram as mesmas descritas no teste de pH. Finalmente, também no melhor pH, curvas de equilíbrio foram realizadas nas temperaturas de 298, 308, 318, 328 K, com concentração inicial de ibuprofeno ou cetoprofeno variando de 0 a 100 mg L<sup>-1</sup> e as demais condições foram as mesmas do estudo cinético. Quando a concentração de ibuprofeno ou cetoprofeno não mostrou diferença após três medidas consecutivas, o equilíbrio foi julgado atingido. Após cada estudo de adsorção, as amostras foram centrifugadas (LGI Scientific, DLC802B, Brasil) por 3 min a 3000 rpm. A concentração residual do fármaco na fase líquida foi obtida utilizando um espectrofotômetro (Shimadzu, UV-2600, Brasil) no comprimento de onda máximo. A fim de garantir confiabilidade, precisão e reprodutibilidade dos dados experimentais, todos os experimentos foram realizados em triplicata e brancos foram realizados em paralelo. A porcentagem de remoção de cada fármaco (*R*, %), a capacidade de



adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) e a capacidade de adsorção em qualquer momento ( $q_t$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) foram determinadas, respectivamente, pelas Equações (3–5),

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100, \quad (3)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V, \quad (4)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V, \quad (5)$$

onde,  $C_0$  é a concentração inicial de fármaco na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de fármaco em equilíbrio na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_t$  é a concentração de fármaco a na fase líquida em qualquer momento ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a quantidade de adsorvente (g).

Posteriormente, a fim de testar a capacidade dos adsorventes mediante efluentes reais, uma solução sintética contendo os fármacos em estudo e componentes inorgânicos foi preparada. O efluente simulado foi preparado de modo a conter  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de ibuprofeno,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de cetoprofeno,  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de cloreto de sódio e  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de bicarbonato de sódio. O pH foi ajustado a 2 com HCl, e as soluções foram colocadas em incubadora shaker com dosagem de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  dos adsorventes CAP e CAMU, a  $298 \text{ K}$  e  $125 \text{ rpm}$  durante  $300 \text{ min}$ .

### 3.5 MODELAGEM, SIMULAÇÃO E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

A fim de representar as isotermas de equilíbrio, de modo a obter uma relação numérica entre a quantidade de fármaco na fase líquida ( $C_e$ ) e na fase sólida ( $q_e$ ), determinados modelos foram ajustados aos dados das isotermas experimentais. Os modelos tradicionais de Freundlich (FREUNDLICH, 1906), Langmuir (LANGMUIR, 1918) e Sips (SIPS, 1948), representados respectivamente pelas Equações (6–8) foram utilizados. Tais modelos foram escolhidos com base

no tipo de curvas de equilíbrio obtidas para a adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno com CAP e CAMU,

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F}, \quad (6)$$

$$q_e = \frac{q_{mL} k_L C_e}{1 + k_L C_e}, \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_{mS} (k_S C_e)^m}{1 + (k_S C_e)^m}, \quad (8)$$

onde,  $k_F$  é a constante de Freundlich  $(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$ ,  $1/n_F$  é o fator de heterogeneidade,  $q_{mL}$  é a capacidade máxima de adsorção do modelo de Langmuir  $(\text{mg g}^{-1})$ ,  $k_L$  é a constante de Langmuir  $(\text{L mg}^{-1})$ ,  $q_{mS}$  é a capacidade máxima de adsorção do modelo de Sips  $(\text{mg g}^{-1})$ ,  $k_S$  é a constante de Sips  $(\text{L mg}^{-1})$  e  $m$  é o expoente do modelo de isoterma de Sips.

Os parâmetros foram estimados por regressão não linear usando a forma original dos modelos. A estimativa foi baseada na minimização da função de mínimos quadrados usando o método Quasi-Newton. Os cálculos foram realizados utilizando o software Statistica 9.1 (Statsoft, EUA). A qualidade do ajuste foi medida por meio do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{aj}$ ), erro médio relativo ( $EMR$ ) e critério de informação de Akaike ( $CIA$ ).

A estimação dos parâmetros termodinâmicos de adsorção foi realizada pelos valores padrões da variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), variação de entalpia ( $\Delta H^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e variação de entropia ( $\Delta S^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Estes valores foram estimados pelas Equações (9) e (10) (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016). A energia livre padrão de Gibbs indica a espontaneidade do processo de adsorção, a mudança de entalpia padrão indica o calor de adsorção e a mudança de entropia padrão representa a organização das moléculas de adsorvato,

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln(K^{\circ}), \quad (9)$$

$$\ln(K^{\circ}) = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT}, \quad (10)$$

onde,  $R$  é constante universal ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  é temperatura (K) e  $K^{\circ}$  é a constante de equilíbrio termodinâmica (adimensional), estimada a partir dos parâmetros do modelo de equilíbrio de melhor ajuste (DOTTO et al., 2015a).

Já a fim de representar a cinética de adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno em CAP e CAMU, os modelos de pseudo-primeira ordem (PFO–do inglês: pseudo first order) (S. LAGERGREN, 1898) e pseudo–segunda ordem (PSO–do inglês: pseudo second order) (HO; MCKAY, 1998) representados pelas Equações (11) e (12), respectivamente, foram utilizados. Apesar destes modelos considerarem a adsorção como uma reação química, sem levar em conta os passos de transferência de massa, eles são matematicamente mais simples e permitem a comparação das capacidades de adsorção,

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)), \quad (11)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)}, \quad (12)$$

onde,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) são as constantes de taxa dos modelos PFO e PSO e  $q_1$  e  $q_2$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são os valores teóricos para a capacidade de adsorção. Os parâmetros e a qualidade do ajuste cinético foram desenvolvidos da mesma forma que os parâmetros das isothermas.

Ademais, a fim de aplicar um modelo matemático mais realista e identificar claramente os mecanismos de transferência de massa que controlam a adsorção, o modelo PVSDM tridimensional foi aplicado para a adsorção de ibuprofeno sobre os carvões ativados. O modelo foi derivado considerando que a difusão intrapartícula ocorre por difusão no volume dos poros e

difusão superficial, as partículas são rígidas, homogêneas e isotrópicas, a taxa de adsorção em um sítio ativo é instantânea e que o transporte convectivo dentro da partícula porosa é insignificante em comparação com a difusão. O modelo não foi aplicado para a adsorção de cetoprofeno em virtude da similaridade das moléculas. As equações do modelo PVSDM 3D e condições iniciais e de fronteira são descritas pelas Equações (13–16) e os parâmetros estimados por meio do software Matlab (OCAMPO–PEREZ; AGUILAR–MADERA; DÍAZ–BLANCAS, 2017),

$$\frac{dC_t}{dt} = -\frac{mSK_L}{V}(C_t - C_{p|r=R_a}), \quad (13)$$

$$\varepsilon_p \frac{dC_p}{dt} + \rho_p \frac{dq}{dt} = \nabla \cdot (D_{ep} \nabla C_p + D_s \rho_p \nabla q), \quad (14)$$

$$t = 0 \quad C_t = C_0 \quad C_p = 0, \quad (15)$$

$$D_s \rho_p \nabla q + D_{ep} \nabla C_{p|r=R_a} = K_L (C_t - C_{p|r=R_a}), \quad (16)$$

onde,  $t$  é o tempo (s),  $S$  é a área superficial externa por massa de adsorvente ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ),  $r$  é a coordenada (cm),  $R_a$  é o raio do adsorvente (cm),  $C_t$  e  $C_p$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) são a concentração de ibuprofeno na solução e dentro da partícula, respectivamente,  $C_0$  é a concentração inicial de ibuprofeno ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção que representa a massa adsorvida de ibuprofeno,  $K_L$  é o coeficiente de transferência de massa externa ( $\text{cm s}^{-1}$ ),  $D_{ep}$  e  $D_s$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) são os coeficientes de difusão efetiva no volume dos poros e de difusão superficial, respectivamente. Na Equação (13),  $C_{p|r=R_a}$  denota a concentração de soluto no interior da partícula avaliada no limite  $r = R_a$ . Por fim, se a taxa de adsorção em um sítio ativo é instantânea, a dependência de  $q$  com relação a  $C_p$  é avaliada a partir de um modelo de isoterma de adsorção representado pelas Equações (6–8) e (13).

Para resolver numericamente o modelo PVSDM 3D, é necessário estimar os parâmetros de transporte de massa,  $K_L$ ,  $D_{ep}$  e  $D_s$ . O valor de  $K_L$  foi estimado pela Equação (17) (FURUSAWA; SMITH, 1973),

$$K_L = -\frac{V}{mS} \left( \frac{d\theta}{dt} \right)_{t \rightarrow 0}, \quad (17)$$

onde  $\theta = C_t/C_0$ ,  $S$  é a área superficial externa por massa de adsorvente ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ) e o termo entre parênteses na extremidade direita da Equação (17) é o declive do decaimento da concentração em  $t = 0$ , e foi estimado usando os dois primeiros pontos de dados da curva de decaimento da concentração, em  $t = 0$  e  $t = 5 \text{min}$ .

Os valores de  $D_{ep}$  foram calculados a partir da Equação (18) que é um modelo mais simples e comumente usado com base no fator de tortuosidade,  $\tau$ . Autores como Leyva–Ramos e Geankoplis que estudaram a difusão de vários compostos orgânicos em carvão ativado, recomendam  $\tau = 3,5$  para o carvão ativado (LEYVA–RAMOS; GEANKOPLIS, 1985). Os valores de  $D_{AB}$  foram estimados a partir da correlação de Wilke e Chang (SOUZA; DOTTO; SALAU, 2017),

$$D_{ep} = \frac{D_{AB} \varepsilon_p}{\tau}. \quad (18)$$

Finalmente, o valor do  $D_s$  foi estimado a partir do modelo difusional ajustado aos dados experimentais usando um algoritmo evolucionário. Tal algoritmo tenta minimizar a função de erro (Equação (19)) por meio de procedimentos estocásticos. Este método pode desenvolver uma convergência mais lenta em comparação com métodos baseados em gradiente, mas um campo de pesquisa maior pode ser definido garantindo a descoberta do mínimo global,

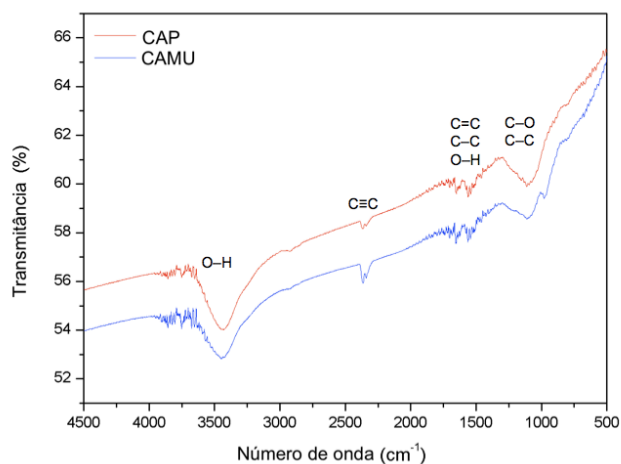
$$erro = \int_{t=0}^{t=300} (C_{\text{exp}} - C_{\text{num}})^2 dt. \quad (19)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERÍSTICAS DOS CARVÕES ATIVADOS

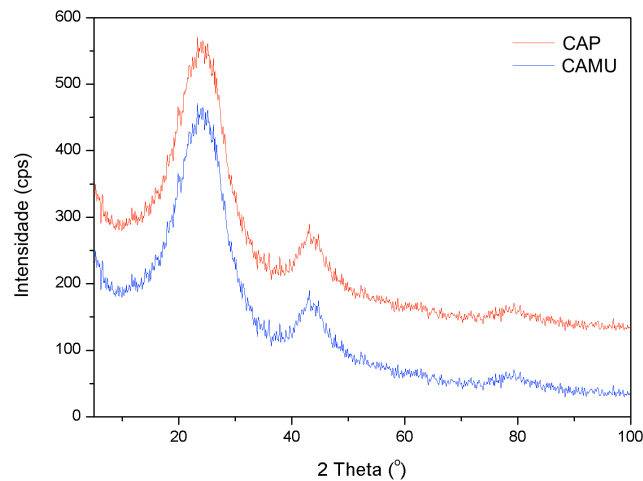
Os espectros vibracionais de FT-IR do CAP e do CAMU são mostrados na Figura 4. Pode-se observar que os espectros são semelhantes, observando-se as mesmas bandas vibracionais. A banda larga entre 3400 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao modo de vibração de alongamento dos grupos O-H (ROBERT M. SILVERSTEIN, FRANCIS X. WEBSTER, 2005; YANG et al., 2010). A faixa aguda em torno de 2300  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a uma banda de alongamento  $\text{C}\equiv\text{C}$  fraca, que caracteriza-se por aparecer nesta região. As várias bandas fracas e agudas que aparecem de 1300 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à vibração de alongamento de  $\text{C}=\text{C}$  (alcenos lineares não conjugados), às vibrações envolvendo o estiramento do  $\text{C}-\text{C}$  no anel e também às vibrações de dobramento de O-H, que são mais fracas nesta região. A banda larga de 1000 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a vibração de alongamento de grupos  $\text{C}-\text{O}$  acoplados com vibração de alongamento de  $\text{C}-\text{C}$  (ROBERT M. SILVERSTEIN, FRANCIS X. WEBSTER, 2005).

Figura 4 – Espectro vibracional de FT-IR de CAP e CAMU.

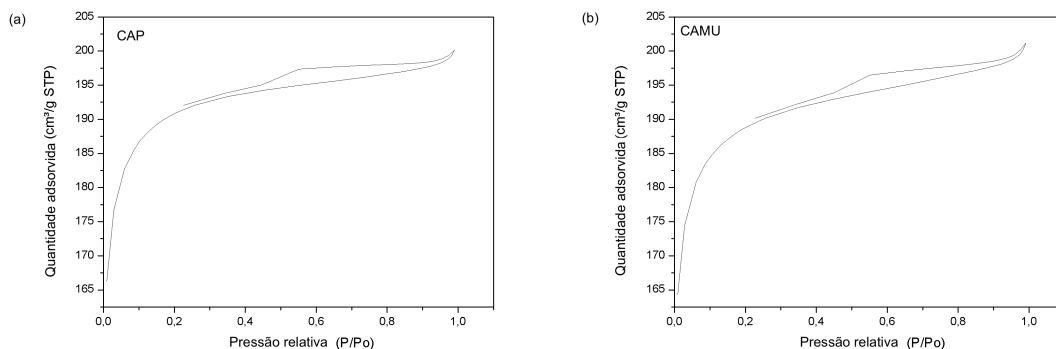


Os padrões de XRD do CAP e do CAMU são apresentados na Figura 5. Pode-se verificar dois picos de difração de carbono grafitico com intensidades de sinal similares para ambos os materiais, conseqüentemente, indicando estruturas similares. O pico localizado entre 20–30° pode ser atribuído a uma estrutura de carbono aromático desordenada. Por outro lado, o pico localizado entre 40–50° pode ser atribuído a uma estrutura de carbono organizada. Vale ressaltar que as bandas largas são características de cristais pequenos. Desta maneira, os picos indicam uma estrutura amorfa, em que o processo de sonicação não apresentou influência em sua estrutura (BELTRAME et al., 2018).

Figura 5 – Padrões de XRD de CAP e CAMU.

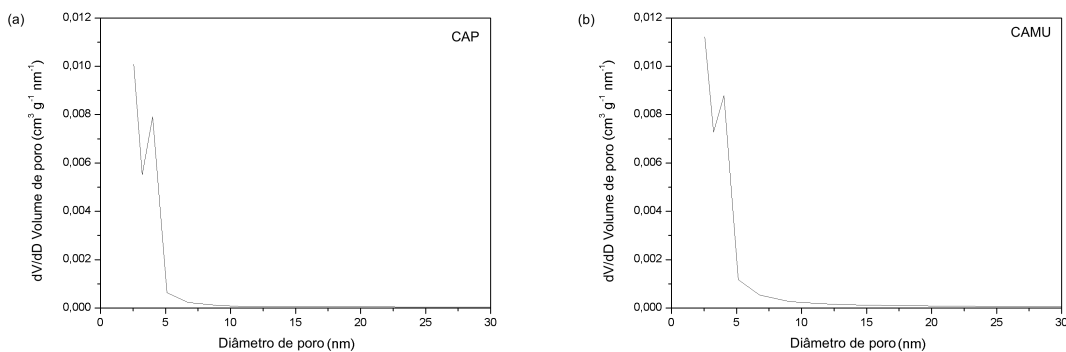


As isotermas de adsorção–dessorção de N<sub>2</sub> do CAP e do CAMU são exibidas na Figura 6 (a) e (b), respectivamente. Ambos os materiais apresentaram o mesmo tipo de isoterma, com um loop de histerese, típico de sólidos micro/mesoporosos, apresentando um perfil de adsorção plano e um perfil de dessorção um pouco inclinado (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; DO, 1998).

Figura 6 – Isotermas de adsorção–dessorção de N<sub>2</sub> de (a) CAP e (b) CAMU.

A distribuição do tamanho dos poros do CAP e do CAMU são ilustradas na Figura 7 (a) e (b), respectivamente. É possível confirmar a partir da Figura 7 que o CAP e o CAMU são materiais micro/mesoporosos com diâmetro de poros concentrados principalmente na faixa de 3 a 10 nm. Ademais, percebe-se que o CAMU apresentou um volume um pouco maior de poros com diâmetro menor.

Figura 7 – Distribuição do tamanho de poros de (a) CAP e (b) CAMU.





As características do CAP e do CAMU determinadas por BET, BJH, picnometria de gás hélio e pelo experimento dos 11 pontos são mostradas na Tabela 2. Pode-se observar que o CAMU apresentou maiores valores de área superficial, diâmetro de poros, volume de poros e fração de vazio em comparação ao CAP. A área superficial aumentou em  $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , o volume de poros aumentou em 33% e a fração de vazio aumentou em 18%. Ademais, ambos os materiais apresentaram valores de ponto de carga zero similares.

Tabela 2 – Características de CAP e CAMU determinadas por BET, BJH, picnometria de gás hélio e experimento dos 11 pontos.

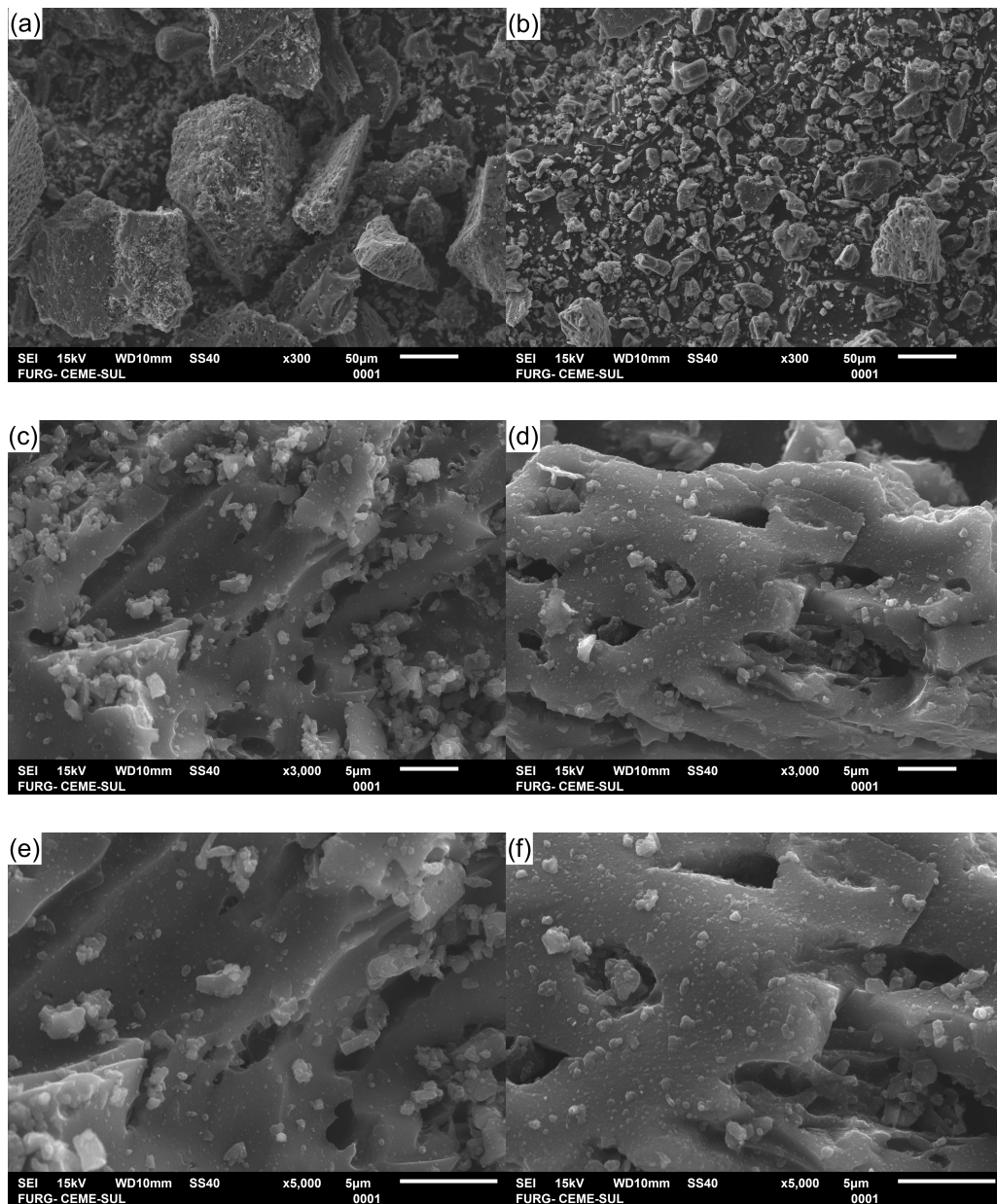
Características*	CAP	CAMU
Área superficial BET, $S_A$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	639,9±2,1	731,3±1,0
Diâmetro médio de poros (nm)	3,88±0,01	4,15±0,02
Diâmetro da partícula, $d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	326±20	326±20
Densidade do sólido, $\rho_s$ ( $\text{kg cm}^{-3}$ )	2110±10	2110±10
Densidade da partícula, $\rho_p$ ( $\text{kg cm}^{-3}$ )	1278±10	1131±10
Volume de poros, $V_p$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	0,308±0,02	0,410±0,01
Fração de vazio, $\varepsilon_p$	0,394±0,02	0,464±0,01
Ponto de carga zero, $\text{pH}_{\text{PZC}}$	6,5	6,8

\*± erro padrão para 3 medidas.

As imagens de SEM do CAP e do CAMU são apresentadas na Figura 8 (a) a (f), com ampliações de 300×, 3000× e 5000×. Na Figura 8 (a) e (b), com aumento de 300× de CAP e CAMU, respectivamente, pode-se observar que o CAP apresentou partículas aglomeradas, enquanto o CAMU apresentou partículas dispersas. Além disso, na Figura 8 (c) e (e) do CAP com 3000× e 5000× de ampliação, respectivamente, percebe-se uma superfície irregular e algumas rupturas e falhas com cavidades dispersas aleatoriamente (BELTRAME et al., 2018; GOLDSTEIN et al., 2003). Entretanto, após o tratamento ultrassônico (Figura 8 (d) e (f)), CAMU com 3000× e 5000× de aumento, respectivamente, observou-se uma superfície mais áspera, com mais cavidades e protuberâncias. Desta maneira, percebe-se que o tratamento ultrassônico permite a produção de um material com melhores características para o objetivo de adsorção. As modificações da superfície podem facilitar os fenômenos de difusão para os locais internos, de

modo que, acomoda as moléculas de adsorvato mais facilmente, aumentando a capacidade de adsorção.

Figura 8 – Imagens de SEM de (a) CAP 300× (b) CAMU 300× (c) CAP 3000× (d) CAMU 3000× (e) CAP 5000× (f) CAMU 5000×.

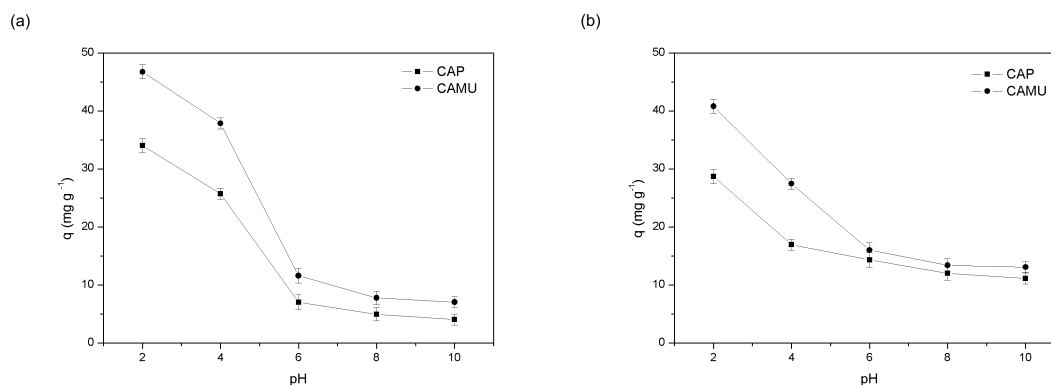


Com base nas técnicas de caracterização incluindo FT-IR, XRD, BET, picnometria de gás hélio, PZC e SEM, pode-se afirmar que o CAMU apresentou melhores características que o CAP para fins de adsorção. Ambos os materiais são amorfos e apresentaram grupos funcionais típicos de carvão ativado vegetal. No entanto, o CAMU apresentou maior diâmetro médio de poros, volume de poros, área superficial, fração de vazio e menor densidade de partículas do que o CAP. As melhores características do CAMU podem ser explicadas, de modo que, durante a sonicação, sob condições termodinâmicas extremas a nível molecular, cavidades são formadas no líquido e a quebra destas cavidades descarregam jatos líquidos em altas velocidades, conduzindo a modificações nas características da superfície do carvão ativado.

#### 4.2 EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO DOS FÁRMACOS

Em adsorção, o efeito do pH inicial é um dos principais fatores a se considerar, uma vez que afeta o grau de ionização das moléculas de adsorvato e os grupos funcionais na superfície do adsorvente (FERREIRA et al., 2011). O efeito do pH foi estudado variando de 2 a 10, com concentração de fármaco de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  durante 2 horas a 298 K. A Figura 9 (a) e (b) exibe o efeito do pH inicial na adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno, respectivamente, em ambos os materiais. Observa-se resultados semelhantes quanto ao efeito do pH quando compara-se CAP e CAMU, nos quais, a diminuição do pH favoreceu o fenômeno de adsorção. Em outras palavras, a capacidade de adsorção aumentou com a diminuição do valor do pH para os dois fármacos, em ambos materiais, de modo que, melhores resultados foram obtidos em pH 2. Iovino et al. (2015) estudaram a adsorção de ibuprofeno em carvões ativados, na mesma faixa de pH, e encontraram melhores resultados também em pH 2 (IOVINO et al., 2015). Baccar et al. (2012) verificaram que a adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno foi favorecida em baixos valores de pH, utilizando carvão ativado a partir de subproduto agrícola como adsorvente (BACCAR et al., 2012). Desta forma, os experimentos subsequentes foram realizados em pH 2.

Figura 9 – Efeito do pH na adsorção de (a) ibuprofeno e (b) cetoprofeno em (■) CAP e (●) CAMU ( $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ , 298 K, 2 h, dosagem de adsorvente de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ).



Com base no efeito do pH, nas características do adsorvente/adsorvato e na literatura, um mecanismo de interação foi proposto. Em pH 2, a superfície do CAP ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 6,5$ ) e do CAMU ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 6,8$ ) está positivamente carregada, de acordo com o ponto de carga zero desses materiais, determinado pelo experimento dos 11 pontos. Em paralelo, em pH 2, as moléculas de ibuprofeno ( $\text{pK}_a = 4,91$ ) e cetoprofeno ( $\text{pK}_a = 4,45$ ) estão majoritariamente em sua forma não ionizada, de acordo com seus valores de  $\text{pK}_a$ , sendo o grupo  $-\text{COOH}$  o responsável pela dissociação. Ademais, conforme serão apresentados nos resultados referentes aos parâmetros termodinâmicos, o processo é endotérmico, isso sugere uma baixa energia de dessolvatação, uma vez que as moléculas estão majoritariamente na sua forma não ionizada em baixos valores de pH., ou seja, não apresentam carga, assim a energia de dessolvatação é menor, o que favorece a adsorção em pH 2. Por outro lado, quando a molécula está ionizada, ou seja, em altos valores de pH, há uma maior dificuldade na remoção porque a energia de dessolvatação é maior. Assim, a solubilidade do material ionizado pode estar dificultando a adsorção devido a existência de uma forte energia de dessolvatação. Então, é possível entender que interações doador–receptor entre os anéis aromáticos do ibuprofeno e do cetoprofeno e os grupos carbonila da superfície do CAP/CAMU podem ocorrer (BAHAMON et al., 2017; GUEDIDI et al., 2017; IOVINO et al., 2015).

### 4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de equilíbrio da adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno em CAP e CAMU foram estudadas nas temperaturas 298, 308, 318 e 328 K, em pH 2, com dosagem de adsorvente de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  e concentração inicial de fármaco variando entre 0 e  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . A Figura 10 (a) e (b) apresenta os resultados das isotermas de equilíbrio para adsorção de ibuprofeno em CAP e CAMU, respectivamente, e a Figura 11 (a) e (b) mostra os resultados das isotermas de equilíbrio para adsorção de cetoprofeno em CAP e CAMU, respectivamente. As curvas de equilíbrio podem ser classificadas como curvas “L”, nas quais, observa-se uma parte inclinada em baixas concentrações de equilíbrio, o que indica alta afinidade entre os fármacos e os adsorventes. Por outro lado, em concentrações de equilíbrio mais elevadas, a quantidade adsorvida aproxima-se de um valor limite. No intervalo de concentração utilizado, não foi observado um platô, indicando que alguns locais de adsorção ainda estão disponíveis. As isotermas de ibuprofeno e cetoprofeno com CAMU foram mais inclinadas, apresentando maiores valores de  $q_e$  em relação às isotermas com CAP, confirmando, portanto, que o processo de sonicação foi eficiente para melhorar as características do adsorvente. Baccar et al (2012) encontraram uma forma isotérmica muito similar na adsorção de ibuprofeno, cetoprofeno, naproxeno e diclofenaco, usando carvão ativado a 298 K (BACCAR et al., 2012).

Em relação ao efeito da temperatura, pode-se observar nas Figuras 10 e 11, que a capacidade de adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno aumenta com o aumento da temperatura. Os valores experimentais máximos de capacidade de adsorção alcançados para o ibuprofeno foram de  $134,5$  e  $115,1 \text{ mg g}^{-1}$  para CAMU e CAP, respectivamente. Já para o cetoprofeno, os valores foram  $89,2$  e  $79,1 \text{ mg g}^{-1}$  para CAMU e CAP, respectivamente. Este comportamento pode ser explicado porque a elevação da temperatura pode induzir o aumento das colisões térmicas e a mobilidade das moléculas dos fármacos em solução (SELLAOUI et al., 2016).

Figura 10 – Curvas de equilíbrio da adsorção de ibuprofeno em (a) CAP e (b) CAMU (pH 2, dosagem de adsorvente de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ).

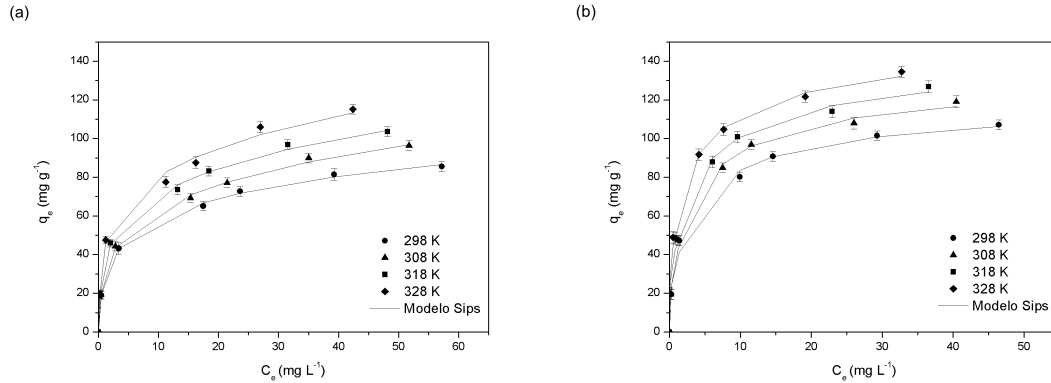
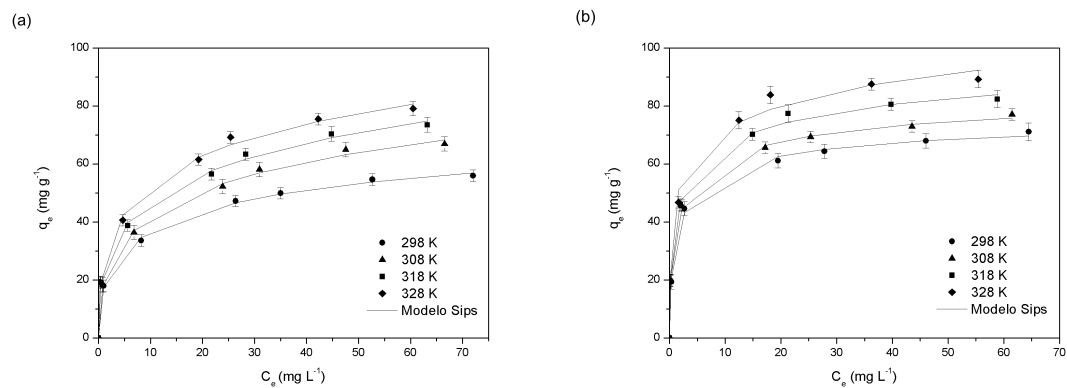


Figura 11 – Curvas de equilíbrio da adsorção de cetoprofeno em (a) CAP e (b) CAMU (pH 2, dosagem de adsorvente de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ).



De acordo com as formas das isotermas de equilíbrio, os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips foram escolhidos para ajustar a adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno tanto em CAP quanto em CAMU. Os parâmetros de equilíbrio para a adsorção dos fármacos em ambos os materiais são apresentados na Tabela 3 (a) e (b). Em virtude dos maiores valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), maiores valores do coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{aj}$ ), menores valores de  $CIA$  e menores valores de  $EMR$ , o modelo Sips foi o mais conveniente para representar os dados de equilíbrio para ibuprofeno e cetoprofeno em ambos materiais. Isso sugere que a adsorção apresenta um mecanismo híbrido.

Tabela 3 – Parâmetros de equilíbrio da adsorção de (a) ibuprofeno e (b) cetoprofeno em CAP e CAMU.

(a)

Modelos de equilíbrio para Ibuprofeno	Temperatura (K)							
	CAP				CAMU			
	298	308	318	328	298	308	318	328
<b>Freundlich</b>								
$k_F(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$	30,69	32,37	37,66	44,27	39,53	43,07	48,89	57,42
$1/n_F$	0,2620	0,2814	0,2667	0,2538	0,2771	0,2886	0,2772	0,2574
$R^2$	0,9961	0,9986	0,9983	0,9961	0,9671	0,9682	0,9710	0,9755
$R^2_{aj}$	0,9954	0,9983	0,9979	0,9953	0,9606	0,9618	0,9652	0,9706
$CIA$	15,883	10,309	12,837	20,006	34,381	35,432	35,609	35,279
$EMR$ (%)	3,535	2,306	2,272	3,755	14,824	14,881	15,411	14,075
<b>Langmuir</b>								
$q_{mL}(\text{mg g}^{-1})$	84,94	95,26	101,14	107,77	106,78	118,85	122,39	127,04
$k_L(\text{L mg}^{-1})$	0,3201	0,2901	0,3690	0,5063	0,4696	0,4410	0,6398	0,9855
$R^2$	0,9629	0,9562	0,9507	0,9269	0,9882	0,9910	0,9823	0,9779
$R^2_{aj}$	0,9555	0,9474	0,9409	0,9122	0,9859	0,9892	0,9788	0,9735
$CIA$	31,712	34,408	36,345	40,476	27,204	26,561	32,132	34,559
$EMR$ (%)	12,676	14,831	16,777	21,447	5,405	3,589	5,799	9,408
<b>Sips</b>								
$q_{mS}(\text{mg g}^{-1})$	174,01	309,11	340,55	448,38	121,97	134,63	149,21	162,04
$k_S(\text{L mg}^{-1})$	0,0170	0,0021	0,0018	0,0007	0,2919	0,2936	0,3099	0,3831
$m$	0,3902	0,3513	0,3306	0,3029	0,7326	0,7532	0,6586	0,5894
$R^2$	0,9990	0,9991	0,9986	0,9935	0,9931	0,9962	0,9936	0,9970
$R^2_{aj}$	0,9984	0,9986	0,9978	0,9903	0,9896	0,9943	0,9904	0,9955
$CIA$	13,703	14,559	18,588	30,505	30,490	27,600	32,053	27,657
$EMR$ (%)	1,065	1,116	1,591	5,649	6,436	5,129	7,149	5,105

(b)

Modelos de equilíbrio para Cetoprofeno	Temperatura (K)							
	CAP				CAMU			
	298	308	318	328	298	308	318	328
<b>Freundlich</b>								
$k_F(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$	19,59	20,93	24,57	27,64	32,39	35,37	39,11	45,31
$1/n_F$	0,2558	0,2867	0,2719	0,2661	0,1981	0,1983	0,1985	0,1838
$R^2$	0,9942	0,9955	0,9970	0,9945	0,9802	0,9839	0,9843	0,9875
$R^2_{aj}$	0,9931	0,9946	0,9964	0,9934	0,9762	0,9806	0,9811	0,9850
$CIA$	12,579	13,315	11,811	17,256	24,801	24,545	25,735	25,395
$EMR$ (%)	3,172	2,772	2,144	3,265	8,317	8,008	6,930	5,127
<b>Langmuir</b>								
$q_{mL}(\text{mg g}^{-1})$	56,50	69,23	75,20	81,41	68,19	73,44	81,39	89,68
$k_L(\text{L mg}^{-1})$	0,2527	0,1896	0,2123	0,2317	0,8627	0,9435	0,7535	0,6656
$R^2$	0,9719	0,9685	0,9563	0,9611	0,9863	0,9786	0,9645	0,9507
$R^2_{aj}$	0,9662	0,9622	0,9475	0,9534	0,9836	0,9743	0,9574	0,9408
$CIA$	23,647	26,993	30,587	30,960	22,219	26,525	31,437	34,989
$EMR$ (%)	8,969	10,665	12,748	12,503	6,517	8,081	12,728	15,105
<b>Sips</b>								
$q_{mS}(\text{mg g}^{-1})$	92,50	140,20	203,08	166,78	78,10	89,29	107,56	159,59
$k_S(\text{L mg}^{-1})$	0,0393	0,0133	0,0035	0,0139	0,5276	0,4497	0,2980	0,0511
$m$	0,4523	0,4275	0,3595	0,3935	0,5981	0,5209	0,4448	0,3029
$R^2$	0,9987	0,9981	0,9980	0,9973	0,9984	0,9993	0,9979	0,9926
$R^2_{aj}$	0,9980	0,9971	0,9971	0,9959	0,9976	0,9989	0,9968	0,9890
$CIA$	9,264	14,506	15,833	19,328	14,171	9,783	18,707	28,674
$EMR$ (%)	1,561	1,811	2,086	2,553	1,775	1,258	1,978	4,313

Para todos os sistemas apresentados na Tabela 3, os valores de  $q_{mS}$  aumentaram com a temperatura, comprovando que a adsorção foi favorecida em 328 K. Além disso, pode-se notar que os valores de  $q_{mS}$  para ibuprofeno foram maiores que os valores de  $q_{mS}$  para cetoprofeno. Isso mostra que ambos os materiais são mais capazes de adsorver o ibuprofeno. Este comportamento pode ser atribuído às estruturas químicas dos fármacos (Tabela 1). O ibuprofeno tem apenas um anel aromático e menor massa molecular, enquanto o cetoprofeno tem dois anéis aromáticos e maior massa molecular. Como consequência, mais moléculas de ibuprofeno podem ser adsorvidas em uma unidade de superfície do adsorvente. Os valores de  $k_S$  foram muito maiores



quando CAMU foi utilizado, indicando que este adsorvente tem maior afinidade com os fármacos. Um comportamento estranho foi que os valores de  $q_{mS}$  foram menores para CAMU. No entanto, isso pode ser atribuído, do ponto de vista matemático, aos valores de  $m$  mais altos encontrados para CAMU. Apesar disso, o melhor desempenho de CAMU em relação à CAP pode ser confirmado também pelos valores de  $q_{mL}$  e  $k_F$ , mostrados na Tabela 3.

A Tabela 4 (a) e (b), a seguir, apresenta uma comparação das capacidades máximas de adsorção previstas pelo melhor modelo de isoterma ajustado a trabalhos encontrados na literatura com as capacidades máximas de adsorção experimentais deste trabalho.

Tabela 4— Comparação das capacidades máximas de adsorção de (a) ibuprofeno e (b) cetoprofeno em diferentes trabalhos.

(a)	(continua)			
Adsorventes para Ibuprofeno	Condições operacionais	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	Fonte
Carvão ativado com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> preparado a partir de cortiça pré-tratada industrial	0,6 g L <sup>-1</sup> , 4h, 30 °C, pH 2–11	20–120	145,2	(MESTRE et al., 2009)
Carvão ativado com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e vapor preparado a partir de cortiça pré-tratada industrial	0,6 g L <sup>-1</sup> , 4h, 30 °C, pH 2–11	20–120	378,1	(MESTRE et al., 2009)
Carvão ativado com CO <sub>2</sub> preparado a partir de resíduo plástico	0,6 g L <sup>-1</sup> , 4h, 30 °C, pH 2–11	20–120	266,6	(MESTRE et al., 2009)
Carvão ativado com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> preparado a partir de <i>Artemisia vulgaris</i>	2 g L <sup>-1</sup> , 5h, 25 °C, pH 2	10–50	16,9	(DUBEY et al., 2010)
Carvão ativado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> preparado a partir de resíduos de oliva	0,3–1,5 g L <sup>-1</sup> , 26h, 25 °C, pH 4.1	10,04	12,6	(BACCAR et al., 2012)
Carvão ativado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> preparado a partir de caroço de azeitona	0,3 g L <sup>-1</sup> , 25 °C, pH 4.3	5–100	160,9	(MANSOURI et al., 2015)

(conclusão)				
Carvão ativado com CO <sub>2</sub> preparado a partir de caroço de azeitona	0,3 g L <sup>-1</sup> , 25 °C, pH 4.3	5–100	282,6	(MANSOURI et al., 2015)
Carvão ativado com NaOH preparado a partir de lascas de pinho	0,2–1,6 g L <sup>-1</sup> , 7d, 25 °C, pH 7	4,126	311	(JUNG et al., 2015)
Carvão ativado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> preparado a partir de caroço de pêssego	0,3–20 g L <sup>-1</sup> , 30 °C	100	141,2	(ÁLVAREZ–TORRELLAS et al., 2016)
Carvão ativado com vapor preparado a partir de casca de feijão–mungo	0,1 g L <sup>-1</sup> , 2h, 25 °C, pH 2	1–100	62,5	(MONDAL et al., 2016)
Carvão ativado com NaOH preparado a partir de <i>Parthenium hysterophorus</i>	2 g L <sup>-1</sup> , 2h, 20 °C, pH 2	5–100	3,8	(MONDAL; AIKAT; HALDER, 2016)
Carvão ativado termicamente preparado a partir de osso bovino	0,13–1,25 g L <sup>-1</sup> , 6h, 30 °C, pH 4	25	56,8	(CAZETTA et al., 2016)
Carvão poroso preparado a partir de MOF (metal–organic framework)	0,06 g L <sup>-1</sup> , 12h, 25 °C, pH 2–12	5–20	320	(BHADRA et al., 2017)
Carvão ativado com vapor preparado a partir de casca de <i>Aegle Marmelos</i>	0,03–3,3 g L <sup>-1</sup> , 0.5–24h, 15–45 °C, pH 2–6	1–45	12,7	(CHAKRABORTY et al., 2018)
Carvão ativado com KOH preparado a partir de MAF–6 (metal azolate framework– 6)	0,12 g L <sup>-1</sup> , 12h, 25 °C, pH 4.4	50	408	(AN et al., 2018)
<b>Carvão ativado com vapor preparado a partir de casca de côco babaçu</b>	<b>0,5 g L<sup>-1</sup>, 5h, 55 °C, pH 2</b>	<b>0–100</b>	<b>115,1</b>	<b>Presente estudo</b>
<b>Carvão ativado com vapor preparado a partir de casca de côco babaçu com posterior tratamento ultrassônico</b>	<b>0,5 g L<sup>-1</sup>, 5h, 55 °C, pH 2</b>	<b>0–100</b>	<b>134,5</b>	<b>Presente estudo</b>

(b)

Adsorventes para Cetoprofeno	Condições operacionais	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	Fonte
Negro de fumo	0,04–1,1 g L <sup>-1</sup> , 10d, 20 °C, pH 3	50	400	(CUERDA–CORREA et al., 2010)
Carvão ativado em pó preparado a partir de carvão ativado granular comercial	0,2 g L <sup>-1</sup> , 4–7d, pH 7	20–50	120	(GAO; DESHUSSES, 2011)
Carvão ativado com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> preparado a partir de resíduos de oliva	0,3–1,5 g L <sup>-1</sup> , 26h, 25 °C, pH 4.1	19,28	24,7	(BACCAR et al., 2012)
Carvão ativado granular comercial	0,15–0,5 g L <sup>-1</sup> , 24h, 21 °C, pH 7	20	62,1	(NGUYEN et al., 2013)
Nanotubos de carbono de paredes simples comercial	Certa quantidade de adsorvente, 7d, pH 6,5	2,5–50	91,5	(LIU et al., 2014)
Carvão ativado granular comercial	0,2 g L <sup>-1</sup> , 12h, 25 °C, pH 7	10–50	59	(SARKER; SONG; JHUNG, 2018)
Nanotubos de carbono comercial	0,66 g L <sup>-1</sup> , 24h, 25 °C, pH 2	50	98,9	(LAWAL et al., 2018)
<b>Carvão ativado com vapor preparado a partir de casca de côco babaçu</b>	<b>0,5 g L<sup>-1</sup>, 5h, 55 °C, pH 2</b>	<b>0–100</b>	<b>79,1</b>	<b>Presente estudo</b>
<b>Carvão ativado com vapor preparado a partir de casca de côco babaçu com posterior tratamento ultrassônico</b>	<b>0,5 g L<sup>-1</sup>, 5h, 55 °C, pH 2</b>	<b>0–100</b>	<b>89,2</b>	<b>Presente estudo</b>

A partir da análise da Tabela 4, pode-se perceber que foram encontrados valores de capacidades máximas de adsorção para este trabalho, em acordo com trabalhos já realizados, considerando a utilização de carvão ativado como material adsorvente. Além disso, destaca-se que não foi possível comparar a capacidade máxima de adsorção prevista pelo melhor modelo

ajustado a este trabalho, uma vez que, matematicamente, o modelo de Sips não representou bem as capacidades máximas de adsorção experimentais, e por isto, as capacidades máximas de adsorção experimentais foram utilizadas em termos de comparação. Ademais, ressalta-se que nos trabalhos encontrados na literatura, a adsorção tanto de ibuprofeno, quanto de cetoprofeno foi favorecida em pH ácido e em termos de temperatura, os trabalhos, em sua maioria, não trouxeram a variação da temperatura, de modo que a comparação não foi possível.

#### 4.4 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A termodinâmica de adsorção foi estimada a partir dos valores padrões da variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), variação de entalpia ( $\Delta H^0$ ) e variação de entropia ( $\Delta S^0$ ). A Tabela 5 apresenta os resultados. Para ambos os adsorventes e fármacos, um processo de adsorção espontâneo e favorável foi confirmado pelos valores negativos de  $\Delta G^0$ . A adsorção foi favorecida em 328 K, de modo que valores mais negativos de  $\Delta G^0$  foram encontrados nesta temperatura. Os valores positivos de  $\Delta H^0$  mostram que a adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno em CAP e CAMU foi um processo endotérmico. Além disso, os valores positivos de  $\Delta S^0$  indicam que alguns rearranjos ocorreram na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção.

A partir do valor de  $\Delta H^0$ , é possível inferir que as interações entre o adsorvente e o adsorvato foram físicas. Tais interações para os fármacos em ambos os materiais sugerem ligações de hidrogênio (VON OEPEN; KÖRDEL; KLEIN, 1991). Vale ressaltar que o valor de  $\Delta H^0$  é um valor médio, o qual corresponde a todos os efeitos que ocorrem. No entanto, percebe-se uma maior influência da dessolvatação no valor positivo de  $\Delta H^0$ . A grandeza dos valores encontrados sugerem um processo predominantemente entrópico. Já comparando CAP com CAMU, a adsorção usando CAMU foi mais favorável, de modo que valores mais negativos de  $\Delta G^0$  foram encontrados para este material (OCAMPO-PEREZ; AGUILAR-MADERA; DÍAZ-BLANCAS, 2017).

Tabela 5 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno em CAP e CAMU.

Adsorvente /adsorvato	T (K)	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
CAP /Ibuprofeno	298,15	-8,187	19,24	0,091
	308,15	-8,504		
	318,15	-9,574		
	328,15	-10,91		
CAMU /Ibuprofeno	298,15	-9,704	25,35	0,117
	308,15	-10,14		
	318,15	-11,53		
	328,15	-13,18		
CAP /Cetoprofeno	298,15	-6,591	8,254	0,049
	308,15	-6,596		
	318,15	-7,328		
	328,15	-8,014		
CAMU /Cetoprofeno	298,15	-10,10	2,848	0,025
	308,15	-10,86		
	318,15	-10,89		
	328,15	-11,16		

#### 4.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

As curvas cinéticas da adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno foram estudadas com tempo de contato de 0 a 300 min, com dosagem de adsorvente de 0,5 g L<sup>-1</sup> a 298 K, pH 2 e concentração inicial de ibuprofeno ou cetoprofeno de 25, 50, 100, e 150 mg L<sup>-1</sup>. A Figura 12 (a) e (b) apresenta os resultados das curvas cinéticas da adsorção de ibuprofeno em CAP e CAMU, respectivamente, e a Figura 13 (a) e (b) mostra os resultados das curvas cinéticas para adsorção de cetoprofeno em CAP e CAMU, respectivamente. As curvas cinéticas apresentadas nas Figuras 12 e 13 mostram um comportamento típico de adsorção, em que, a capacidade de adsorção dos fármacos aumenta tendendo a um valor de  $q_e$ . Observa-se, para ambos os materiais, um perfil cinético de adsorção similar. Inicialmente ocorre uma etapa rápida, e, em seguida, a taxa de adsorção é reduzida, de modo que o equilíbrio não foi alcançado até 300 minutos. As capacidades de adsorção tanto de ibuprofeno quanto de cetoprofeno em CAMU apresentaram valores mais altos quando comparados ao CAP. O tratamento com ultrassom aumentou a taxa de adsorção, principalmente em baixas massas adsorvidas no equilíbrio. Para ibuprofeno, por exemplo, na concentração de 25 mg L<sup>-1</sup>, um valor de  $q_e = 43,2$  e 46,7 mg g<sup>-1</sup>, foi alcançado, respectivamente,

em 300 min para CAP e 120 min para CAMU, indicando que o tratamento com ultrassom aumentou em 2,5 vezes a taxa de adsorção. Isso pode ser atribuído principalmente ao aumento do volume total dos poros e, conseqüentemente, do tamanho médio dos poros, o que permite que o ibuprofeno se difunda muito mais rápido na amostra de CAMU.

Figura 12 – Curvas cinéticas da adsorção de ibuprofeno em (a) CAP e (b) CAMU (298 K, pH 2, dosagem de adsorvente de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ).

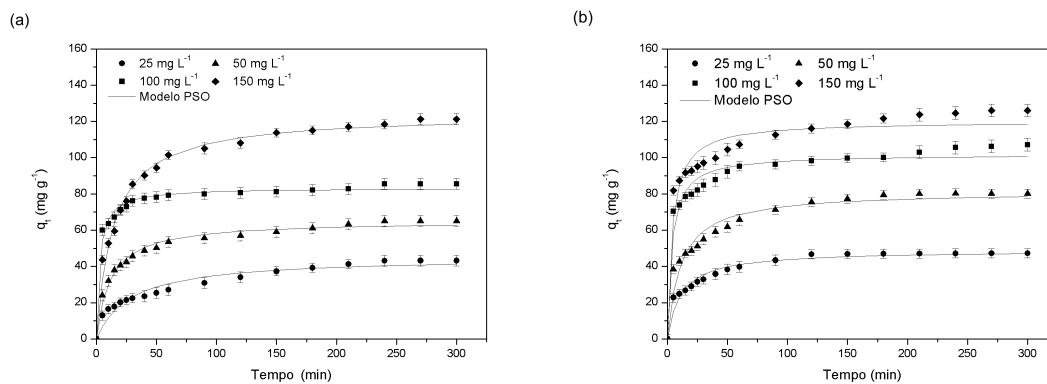
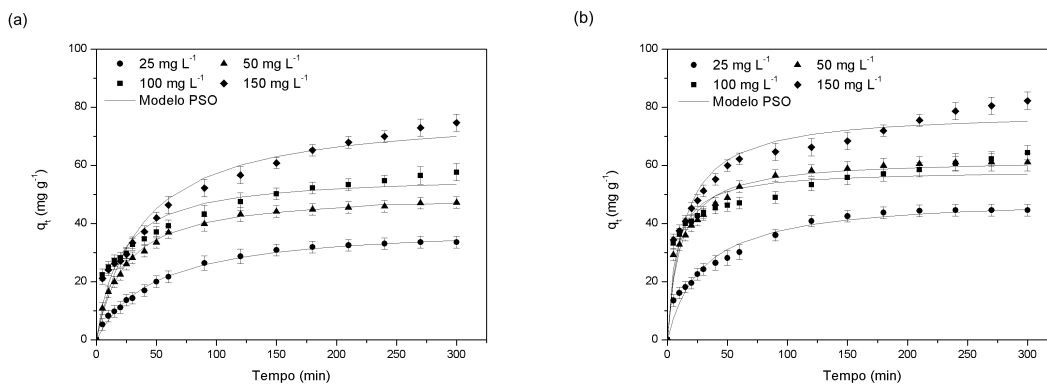


Figura 13 – Curvas cinéticas da adsorção de cetoprofeno em (a) CAP e (b) CAMU (298 K, pH 2, dosagem de adsorvente de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ).



Os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) foram usados para ajustar as curvas cinéticas apresentadas nas Figuras 12 e 13. Os resultados são

apresentados na Tabela 6 (a) e (b). Em decorrência dos maiores valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), maiores valores do coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{aj}$ ), menores valores de  $CIA$  e menores valores de  $EMR$ , o modelo PSO foi o mais adequado para expressar os dados cinéticos para a adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno em ambos os materiais, CAP e CAMU. Deve-se destacar que dois dos valores do  $CIA$  foram negativos para o cetoprofeno, indicando que o modelo PSO é extremamente adequado para representar os dados experimentais. Os valores de  $q_2$  para CAMU foram maiores que os valores de  $q_2$  para CAP, exceto em 150 mg L<sup>-1</sup>. Para ambos os materiais e fármacos,  $q_2$  aumentou com a concentração inicial do fármaco, sustentando que valores mais altos de  $C_0$  favorecem a adsorção.

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos da adsorção de (a) ibuprofeno e (b) cetoprofeno em CAP e CAMU.

(a)

Modelos Cinéticos para ibuprofeno	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )							
	CAP				CAMU			
	25	50	100	150	25	50	100	150
Pseudo-primeira ordem								
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	39,71	59,80	79,60	113,45	45,25	75,42	95,87	112,29
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,0269	0,0577	0,2020	0,0484	0,0553	0,0561	0,1660	0,1640
$R^2$	0,8872	0,9282	0,9357	0,9529	0,8981	0,8758	0,8738	0,8471
$R^2_{aj}$	0,8801	0,9237	0,9316	0,9500	0,8917	0,8680	0,8659	0,8376
$CIA$	54,584	58,327	61,564	74,623	53,784	75,684	81,641	91,349
$EMR$ (%)	14,823	8,671	5,312	7,043	9,222	10,393	8,029	9,337
Pseudo-segunda ordem								
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	45,178	65,13	83,38	124,13	48,79	81,42	101,85	120,04
$k_2$ (g mg min <sup>-1</sup> )	0,0008	0,0013	0,0045	0,0006	0,0018	0,0011	0,0026	0,0020
$R^2$	0,9450	0,9844	0,9859	0,9890	0,9625	0,9550	0,9587	0,9431
$R^2_{aj}$	0,9416	0,9835	0,9850	0,9883	0,9602	0,9522	0,9562	0,9395
$CIA$	41,599	30,794	34,299	48,538	35,763	57,475	61,511	73,564
$EMR$ (%)	10,094	3,985	2,322	3,361	5,352	6,111	4,187	5,475

(b)

Modelos Cinéticos para cetoprofeno	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )							
	CAP				CAMU			
	25	50	100	150	25	50	100	150
Pseudo-primeira ordem								
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	33,00	44,91	51,36	67,93	43,21	57,66	53,87	71,81
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,0193	0,0331	0,0364	0,0218	0,0269	0,0610	0,0934	0,0503
$R^2$	0,9909	0,9778	0,8605	0,9254	0,9417	0,9020	0,8034	0,8732
$R^2_{aj}$	0,9903	0,9764	0,8517	0,9208	0,9380	0,8959	0,7911	0,8653
$CIA$	5,792	30,355	66,112	67,388	46,094	61,507	71,379	75,454
$EMR$ (%)	6,946	6,845	12,925	12,758	10,824	8,802	11,507	10,809
Pseudo-segunda ordem								
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	39,65	50,69	56,93	78,56	49,17	62,08	58,26	78,4
$k_2$ (g mg min <sup>-1</sup> )	0,0005	0,0008	0,0009	0,0003	0,0007	0,0016	0,0024	0,0009
$R^2$	0,9959	0,9969	0,9347	0,9601	0,9721	0,9700	0,9146	0,9470
$R^2_{aj}$	0,9956	0,9967	0,9306	0,9576	0,9704	0,9681	0,9093	0,9437
$CIA$	-8,381	-4,232	52,449	56,117	32,814	40,234	56,368	59,738
$EMR$ (%)	4,452	2,584	8,848	9,407	7,144	4,722	7,269	6,791

Os estudos cinéticos mostraram que o CAMU é um adsorvente mais adequado para a adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno quando comparado ao CAP. CAMU apresentou maior área superficial, volume de poros, diâmetro dos poros e fração de vazio. Como resultado, maiores capacidades de adsorção e taxas de adsorção mais altas foram observadas com CAMU. Como consequência, com base nas melhores características do material modificado, a transferência de massa de ibuprofeno ou cetoprofeno foi facilitada e mais locais de adsorção estavam disponíveis.

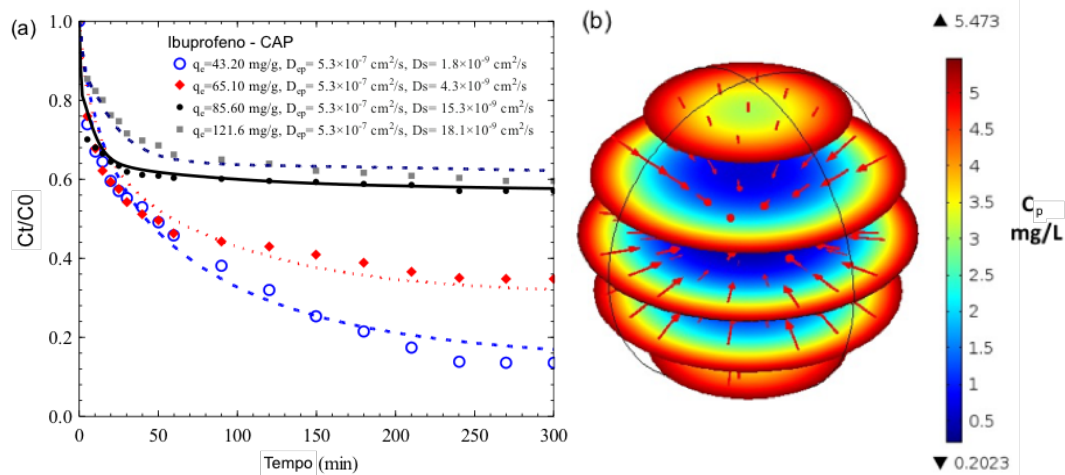
#### 4.6 TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM SISTEMAS DE ADSORÇÃO

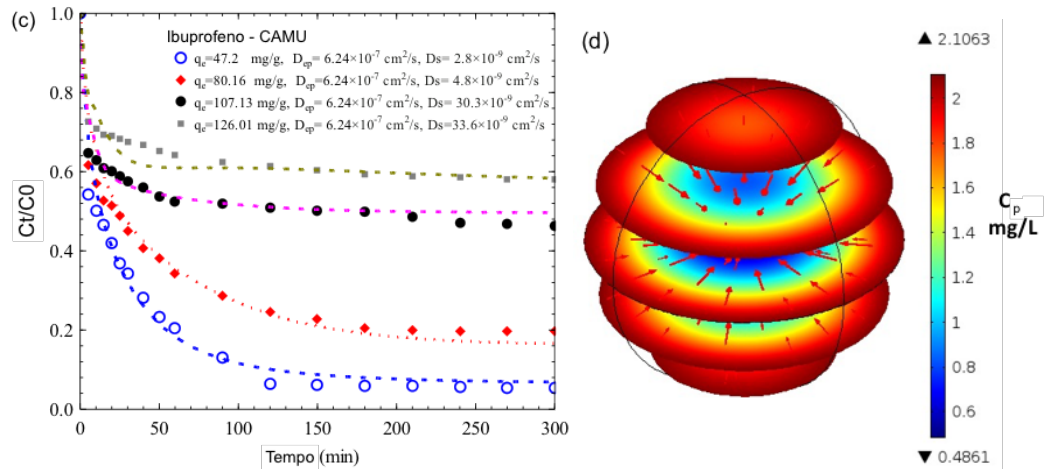
O modelo PVSDM 3D foi empregado na adsorção de ibuprofeno considerando um valor de  $D_{AB}$  de  $4,71 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> e valores de  $D_{ep}$  de  $5,3 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> e  $6,24 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> para CAP e CAMU, respectivamente. Os valores de  $K_L$  estimados variaram de 0,0091 a 0,012 cm s<sup>-1</sup> para CAP e de 0,011 a 0,018 cm s<sup>-1</sup> para CAMU. Na Figura 14 (a) e (c) é possível observar a previsão



do modelo PVSDM 3D, na qual, notadamente observa-se que o modelo difusional interpreta adequadamente os dados experimentais. Além disso, os valores de  $D_s$  para CAMU são em média 1,7 vezes maiores que os obtidos para CAP. Estes valores mais elevados de  $D_s$  representam maior transporte de massa intrapartícula no carvão CAMU, que é refletido na Figura 14 (b) e (d), nas quais os perfis de concentração intrapartícula ( $C_p$ ) são plotados para massas adsorvidas de  $q_e = 43,20$  e  $47,2$   $\text{mg g}^{-1}$  em 2,5 h. A direção do transporte de massa notadamente converge para o centro da partícula e devido a um maior valor de  $D_s$  para o carvão CAMU, há menos gradientes de concentração na fase sólida, o que significa menos tempo para alcançar o equilíbrio de adsorção.

Figura 14 – Curvas de decaimento da concentração de ibuprofeno e evolução dos perfis intrapartícula em (a–b) CAP e (c–d) CAMU (as linhas representam a previsão do modelo PVSDM 3D).





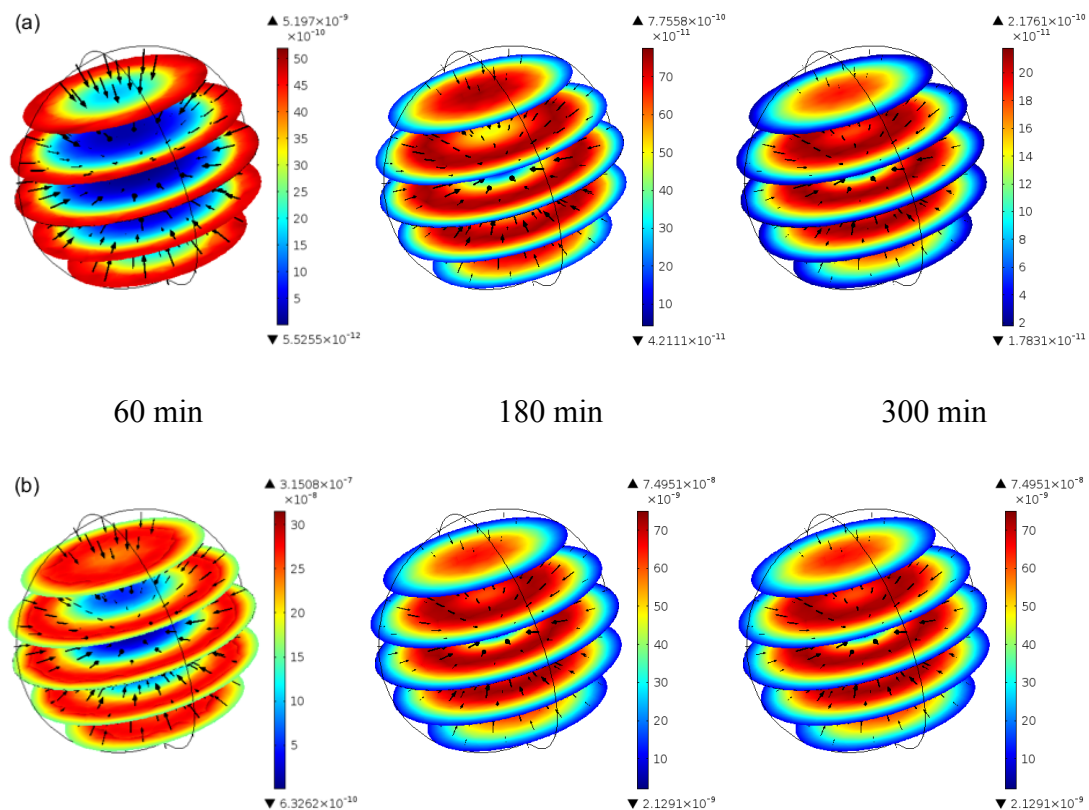
A difusão superficial é o transporte das moléculas de adsorvato ao longo da superfície de poros do adsorvente, e sua força motriz é o gradiente de concentração de superfície, enquanto a difusão no volume dos poros se refere ao movimento do adsorvato devido a gradientes de concentração na fase fluida (mecanismos moleculares) e é afetada pela geometria dos poros. Destes dois mecanismos de transporte intrapartícula, a difusão superficial parece controlar em sistemas onde a capacidade de adsorção é muito alta, como é o caso quando carvão ativado é usado para remover compostos aromáticos. Por outro lado, a difusão no volume dos poros governa o processo de adsorção de grandes moléculas em materiais de carbono onde o tempo para atingir o equilíbrio é muito longo (OCAMPO-PÉREZ et al., 2013). Para corroborar o mecanismo que governa a difusão intrapartícula de ibuprofeno em ambos os materiais, as contribuições do transporte de massa devido a difusão no volume dos poros,  $N_p$ , e correspondente à difusão superficial,  $N_s$ , foram estimadas pelas Equações (20) e (21) (OCAMPO-PÉREZ; AGUILAR-MADERA; DÍAZ-BLANCAS, 2017),

$$N_p = -D_{ep} \nabla C_p, \quad (20)$$

$$N_s = -D_s \rho_p \nabla q. \quad (21)$$

Como exemplo, os valores de  $N_p$  e  $N_s$  para o sistema ibuprofeno–CAMU em  $q_e = 47,2 \text{ mg g}^{-1}$  estão representados na Figura 15 (a) e (b), respectivamente. As setas na Figura 15 indicam a direção de  $N_p$  e  $N_s$ , e a cor representa sua magnitude. A cor vermelha representa os valores máximos de  $N_p$  e  $N_s$ , enquanto a cor azul indica os valores mínimos. A partir da Figura 15, pode-se dizer que ambos os mecanismos de transporte de massa ocorrem simultaneamente, mas sua magnitude é uma função do tempo e posição dentro da partícula. Em tempos curtos, os maiores valores de  $N_p$  e  $N_s$  são obtidos perto da superfície externa da partícula, enquanto que em longos períodos eles aumentam próximo ao centro da partícula. Além disso, pode-se observar que o maior valor de  $N_s$  avança estabelecendo uma frente em direção ao centro da partícula, seguido pela frente do  $N_p$  de menor magnitude. Por fim, a Figura 15 revela que, independentemente do tempo, os valores máximo e mínimo de  $N_s$  são duas ordens de grandeza superiores aos valores de  $N_p$ , sugerindo que o fluxo na superfície é mais importante do que no volume dos poros.

Figura 15 – Evolução da magnitude e direção de (a)  $N_p$  e (b)  $N_s$  durante a adsorção de ibuprofeno em CAMU.

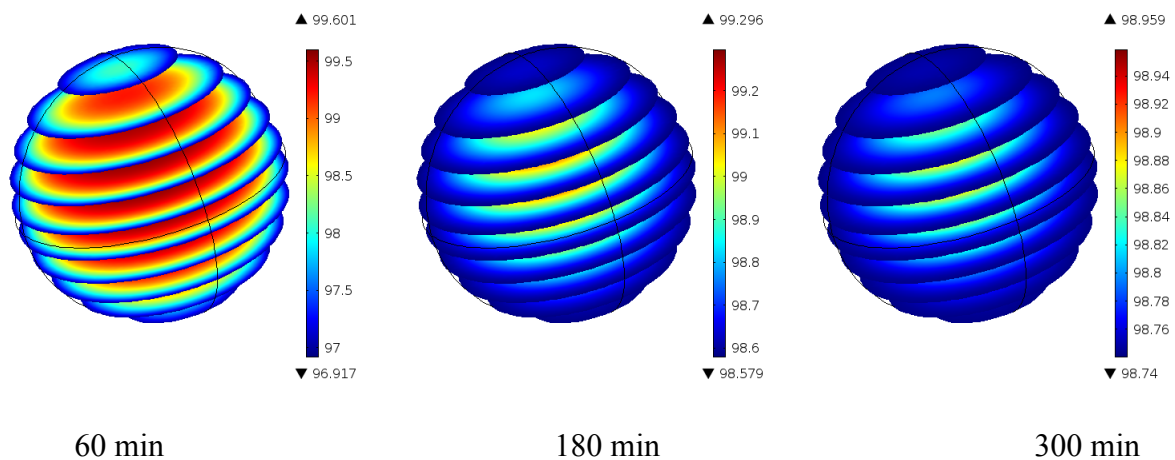


A partir dos valores de  $N_p$  e  $N_s$ , é possível calcular a porcentagem de contribuição de difusão superficial (SDCP) em relação à difusão intrapartícula total usando a Equação (22),

$$SDCP\% = \frac{\|N_s\|}{\|N_s\| + \|N_p\|} \times 100. \quad (22)$$

A Figura 16 apresenta a evolução do % de SDCP em função do tempo de contato. Pode-se perceber que aos 60 min, o %SDCP variou de 96,9 a 99,6%. Aos 180 min, o %SDCP variou de 98,6 a 99,3%. E, aos 300 min, o %SDCP variou de 98,7 a 98,9%. É aparente que, independentemente do tempo de contato e posição, a contribuição da difusão superficial é próxima de 100%, corroborando que, em baixos valores de  $q_e$ , o ibuprofeno difunde-se exclusivamente pela difusão superficial e o mecanismo de difusão no volume dos poros pode ser descartado. Para o caso do carvão CAP, em baixas massas adsorvidas no equilíbrio do ibuprofeno, os resultados obtidos mostraram um valor mínimo de %SDCP = 95%, corroborando que a difusão superficial é também o principal mecanismo de difusão intrapartícula.

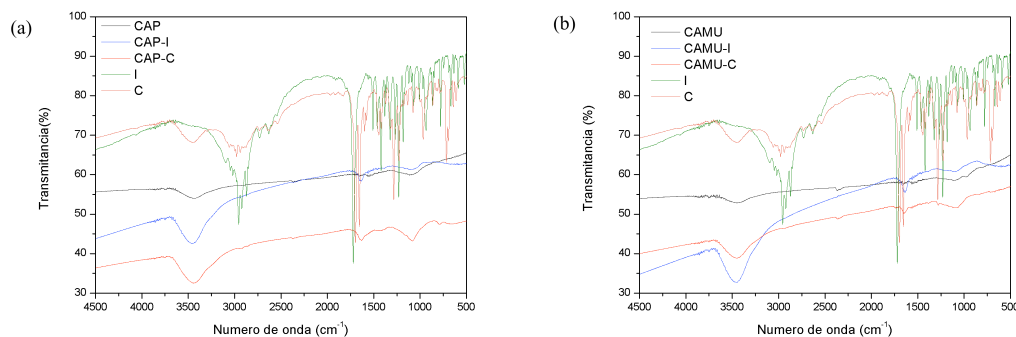
Figura 16 – Evolução do %SDCP para o transporte de ibuprofeno para dentro de CAMU em função do tempo de contato.



#### 4.7 ANÁLISE DE INTERAÇÕES

As possíveis interações adsorvente/adsorvato foram investigadas pelos espectros de FT-IR. As amostras analisadas foram tomadas das alíquotas após a adsorção com concentração de fármaco de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , dosagem de adsorvente de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , a  $298 \text{ K}$  e  $\text{pH } 2$ . A amostra de CAP após a adsorção de ibuprofeno foi denominada CAP-I e após a adsorção do cetoprofeno foi denominada CAP-C. Da mesma forma, a amostra de CAMU após a adsorção de ibuprofeno foi denominada CAMU-I e após a adsorção do cetoprofeno foi denominada CAMU-C. Analogamente, as bandas somente de ibuprofeno (I) e somente de cetoprofeno (C) também são indicadas nos espectros. A Figura 17 (a) mostra os espectros de FT-IR comparando CAP, CAP-I, CAP-C, I e C e a Figura 17 (b) mostra os espectros de FT-IR comparando CAMU, CAMU-I, CAMU-C, I e C.

Figura 17 – Espectro vibracional de FT-IR de (a) CAP, CAP-I, CAP-C, I e C e (b) CAMU, CAMU-I, CAMU-C, I e C.



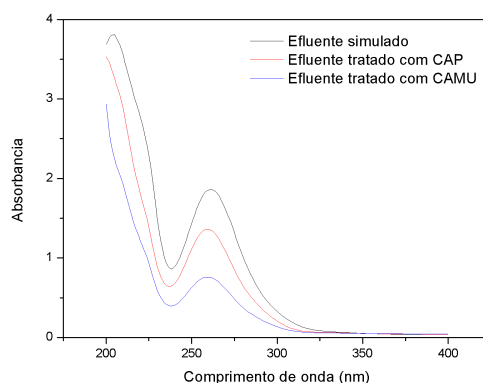
A partir da análise da Figura 17, pode-se notar uma semelhança entre os espectros contendo os materiais adsorventes com as amostras que passaram pelo processo de adsorção. Percebe-se que a principal banda localizada entre  $3400$  e  $3500 \text{ cm}^{-1}$  (vibração de O-H) permaneceu em todos os casos. Além disso, a faixa larga entre  $1000$  e  $1250 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento de grupos C-O conectados com vibração de estiramento C-C) também pode ser observada. Ademais, uma das várias bandas fracas e pontiagudas que aparecem entre  $1300$  e  $1600 \text{ cm}^{-1}$

(vibração de alongamento de C=C e vibrações de C–C que se estendem dentro do anel) também permanecem após a adsorção de ambos os fármacos em ambos os materiais (ROBERT M. SILVERSTEIN, FRANCIS X. WEBSTER, 2005). Portanto, pouco pode-se perceber quanto a influência dos fármacos nos espectros do material após a adsorção. Ademais, de modo que não se observou grandes modificações nos espectros dos materiais antes e após a adsorção, pode-se inferir que um mecanismo de fisissorção ocorreu.

#### 4.8 TRATAMENTO DE EFLUENTE SIMULADO

A simulação de um efluente farmacêutico foi utilizada de modo a avaliar a capacidade de remoção dos fármacos pelos adsorventes CAP e CAMU em meio a sais inorgânicos. O espectro obtido por meio de espectrofotômetro UV-Vis de 200 a 400 nm do efluente não tratado e do efluente tratado com CAP e o mesmo tratado com CAMU é mostrado na Figura 18. A remoção dos fármacos do efluente simulado, em termos de percentuais, foi calculada usando as razões das áreas sob as curvas, por meio do software Origin. O percentual de remoção foi de 26,38% para CAP e de 52,03% para CAMU. Portanto, a partir dos valores percentuais obtidos, pode-se concluir que CAMU é um adsorvente adequado para o tratamento de efluentes, pois é capaz de diminuir mais a quantidade de substâncias presentes no efluente quando comparado ao CAP.

Figura 18 – Espectro UV-Vis do efluente simulado antes e após o tratamento com os adsorventes CAP e CAMU (298 K, pH 2, dosagem de adsorvente de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , 300 min, 125 rpm).



## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, um processo alternativo de sonicação foi proposto para melhorar as características do carvão ativado padrão (CAP) e produzir carvão ativado modificado por ultrassom (CAMU), ou seja, um adsorvente capaz de aumentar a remoção de ibuprofeno e cetoprofeno de meio aquoso por adsorção. Ambos os materiais foram caracterizados, de maneira que apresentaram grupos funcionais típicos de carvão ativado e demonstraram ser amorfos. CAMU apresentou área superficial  $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  maior que CAP, assim como maiores valores de volume de poros, diâmetro de poros e fração de vazio.

A adsorção de ibuprofeno e cetoprofeno usando CAP e CAMU foi favorecida em pH 2 e a 328 K. As curvas cinéticas para ambos os materiais foram adequadamente representadas pelo modelo PSO e as curvas de equilíbrio pelo modelo Sips. O modelo PVSDM 3D foi capaz de prever as curvas de decaimento da concentração para ibuprofeno em CAP e CAMU. Os valores do coeficiente de difusão superficial ( $D_s$ ) variaram de  $1,8 \times 10^{-9}$  a  $18,1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para CAP e de  $2,8 \times 10^{-9}$  a  $33,6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para CAMU. Para as condições estudadas, o valor mínimo do %SDCP foi de 95%, demonstrando que a difusão superficial é o principal mecanismo de difusão intraparticular. Interações doador–receptor entre os anéis aromáticos dos fármacos e os grupos carbonila da superfície dos carvões foram propostas como mecanismo de interação. A adsorção foi espontânea, favorável e endotérmica para ambos os fármacos em ambos os materiais.

O potencial do CAMU em adsorver ibuprofeno foi 25% maior em relação ao CAP, e, para cetoprofeno, o potencial foi 15% maior. Além disso, o efluente simulado tratado com CAMU apresentou um percentual de 52,03% de remoção dos compostos presentes. Logo, o processo de sonicação foi capaz de gerar um material com características adequadas para o propósito de adsorção, de modo que a sonicação é uma tecnologia alternativa para gerar um adsorvente de alta qualidade. O carvão ativado modificado pode ser aplicado como um adsorvente avançado para remoção de fármacos de meios aquosos, apresentando alta capacidade de adsorção aliada a altos percentuais de remoção.

**REFERÊNCIAS**

AL-KHATEEB, Lateefa A.; ALMOTIRY, Sitah; SALAM, Mohamad Abdel. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 248, p. 191–199, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.023>>

ÁLVAREZ-TORRELLAS, S. et al. Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 283, p. 936–947, 2016.

ÁLVAREZ-TORRELLAS, S. et al. Effective adsorption of non-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials. [s. l.], v. 320, p. 319–329, 2017.

AN, Hyung Jun et al. Adsorptive removal of wide range of pharmaceutical and personal care products from water by using metal azolate framework-6-derived porous carbon. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 343, n. March, p. 447–454, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.025>>

ANASTOPOULOS, Ioannis; KYZAS, George Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 218, p. 174–185, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.059>>

ANVISA. **Insumo farmacêutico ativo**. 2018. Disponível em: <<https://www20.anvisa.gov.br/>>. Acesso em: 20 fev. 2018.

ARYA, V.; PHILIP, Ligy. Microporous and Mesoporous Materials Adsorption of pharmaceuticals in water using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coated polymer clay composite. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 232, p. 273–280, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.033>>

ASBAI. **ASBAI**. 2014. Disponível em: <<http://www.asbai.org.br/home.asp>>.

BACCAR, R. et al. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 211–212, n. 2012, p. 310–317, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.099>>



BAHAMON, Daniel et al. Computational study of ibuprofen removal from water by adsorption in realistic activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 498, p. 323–334, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.068>>

BANSAL, Roop Chand; GOYAL, Meenakshi. **Activated Carbon Adsorption**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.

BARTELL, F. E.; THOMAS, T. L.; FU, Y. Temperature dependence of adsorption. **Thermodynamics of adsorption from solution**, [s. l.], p. 1456–1462, 1950.

BELTRAME, Karla K. et al. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 147, n. April 2017, p. 64–71, 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651317305316>>

BHADRA, Biswa Nath et al. Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 314, p. 50–58, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.127>>

BONILLA-PETRICIOLET, Adrian; MENDOZA-CASTILLO, Didilia Ileana; REYNEL-AVILA, Hilda Elizabeth. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. México: Springer, 2017. Disponível em: <<https://books.google.com/books?hl=ar&lr=&id=LwUcBQAAQBAJ&pgis=1>>

BREITBACH, Marc; BATHEN, Dieter; SCHMIDT-TRAUB, Henner. Effect of Ultrasound on Adsorption and Desorption Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 42, p. 5635–5646, 2003.

BROOKS, B.; HUGGETT, D. **Emerging Topics in Ecotoxicology, Principles, Approaches and Perspectives**. Oak Ridge: Springer, 2012. v. 4 Disponível em: <<http://www.worldcat.org/oclc/795909826>>

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CAZETTA, André L. et al. Synthesis and application of N-S-doped mesoporous carbon obtained

from nanocasting method using bone char as heteroatom precursor and template. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 300, p. 54–63, 2016.

CHAKRABORTY, Prasenjit et al. Elucidation of ibuprofen uptake capability of raw and steam activated biochar of *Aegle marmelos* shell: Isotherm, kinetics, thermodynamics and cost estimation. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 118, p. 10–23, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.06.015>>

CHEN, Feng et al. Distribution and accumulation of endocrine-disrupting chemicals and pharmaceuticals in wastewater irrigated soils in Hebei, China. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 159, n. 6, p. 1490–1498, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2011.03.016>>

COMBER, Sean et al. Active pharmaceutical ingredients entering the aquatic environment from wastewater treatment works: A cause for concern? **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 613–614, p. 538–547, 2018. Disponível em: <[https://ac.els-cdn.com/S0048969717324439/1-s2.0-S0048969717324439-main.pdf?\\_tid=73621b88-a9b2-11e7-871a-00000aacb362&acdnat=1507197136\\_7ee996f70ee8dac07cc18be6ba31b4c8](https://ac.els-cdn.com/S0048969717324439/1-s2.0-S0048969717324439-main.pdf?_tid=73621b88-a9b2-11e7-871a-00000aacb362&acdnat=1507197136_7ee996f70ee8dac07cc18be6ba31b4c8)>

CUERDA-CORREA, Eduardo M. et al. On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 177, n. 1–3, p. 1046–1053, 2010.

DO, Duong D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. [s.l: s.n.]. v. 2 Disponível em: <<http://ebooks.worldscinet.com/ISBN/9781860943829/9781860943829.html>>

DOTTO, G. L. et al. Adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 446, p. 133–140, 2015. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.046>>

DOTTO, Guilherme L. et al. Surface modification of chitin using ultrasound-assisted and supercritical CO<sub>2</sub> technologies for cobalt adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 295, p. 29–36, 2015. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.009>>

DUBEY, Shashi Prabha et al. *Artemisia vulgaris*-derived mesoporous honeycomb-shaped

activated carbon for ibuprofen adsorption. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 165, n. 2, p. 537–544, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.068>>

ESSANDOH, Matthew et al. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, [s. l.], v. 265, p. 219–227, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.006>>

FABBRI, Elena. Pharmaceuticals in the environment: Expected and unexpected effects on aquatic fauna. **Annals of the New York Academy of Sciences**, [s. l.], v. 1340, n. 1, p. 20–28, 2015.

FENG, Zhaoxuan et al. Microwave carbonized cellulose for trace pharmaceutical adsorption. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 346, n. February, p. 557–566, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.014>>

FERREIRA, Livia Seno et al. Adsorption of Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> onto dry biomass of *Arthrospira (Spirulina) platensis* and *Chlorella vulgaris*. I. Single metal systems. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 173, n. 2, p. 326–333, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.039>>

FRANCO, Dison S. P. et al. Alternative treatments to improve the potential of rice husk as adsorbent for methylene blue. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 75, n. 2, p. 296–305, 2017.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 57, p. 385–470, 1906.

FURUSAWA, Takehiko; SMITH, J. M. Fluid—Particle and Intraparticle Mass Transport Rates in Slurries. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 197–203, 1973.

GAO, Yaohuan; DESHUSSES, Marc A. Adsorption of clofibric acid and ketoprofen onto powdered activated carbon: Effect of natural organic matter. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 32, n. 15, p. 1719–1727, 2011.

GIBBS, Jacob et al. Occurrence and partitioning of antibiotic compounds found in the water column and bottom sediments from a stream receiving two wastewater treatment plant effluents

in Northern New Jersey, 2008. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 458–460, p. 107–116, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.076>>

GIBSON, Richard et al. Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico. **Chemosphere**, [s. l.], v. 81, n. 11, p. 1437–1445, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.006>>

GILES, C. H. et al. Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, [s. l.], v. 846, p. 3973–3993, 1960. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=jr9600003973>>

GOLDSTEIN, Joseph et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. [s.l: s.n.], v. 44

GONZÁLEZ-ALONSO, Silvia et al. Occurrence of pharmaceutical, recreational and psychotropic drug residues in surface water on the northern Antarctic Peninsula region. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 229, p. 241–254, 2017.

GUEDIDI, Hanen et al. Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 10, p. S3584–S3594, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.007>>

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>>

HARO, Nathalia K. et al. Removal of atenolol by adsorption – Study of kinetics and equilibrium. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 154, p. 214–219, 2017.

HESTER, Ronald E.; HARRISON, Roy M. **Pharmaceuticals in the environment**. Issues in ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015.

HIDAYU, A. R.; MUDA, N. Preparation and Characterization of Impregnated Activated Carbon from Palm Kernel Shell and Coconut Shell for CO<sub>2</sub> Capture. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 148, p. 106–113, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.463>>

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 76, n. 2, p. 183–191, 1998.

INGLEZAKIS, Vassilis J.; POULOPOULOS, Stavros G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications**. [s.l.] : Elsevier Science, 2006. Disponível em:

<[http://books.google.fr/books?id=nbLp07ReR50C&printsec=frontcover&hl=pt-PT&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](http://books.google.fr/books?id=nbLp07ReR50C&printsec=frontcover&hl=pt-PT&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)>

IOVINO, P. et al. A modeling analysis for the assessment of ibuprofen adsorption mechanism onto activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 277, p. 360–367, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.097>>

JUNG, Chanil et al. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: Experimental and molecular modeling study. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 264, p. 1–9, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.076>>

KATSIKIANNIS, A. et al. Removal of emerging pollutants through Granular Activated Carbon. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 280, p. 49–57, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894715007974>>

KLEYWEGT, Sonya et al. Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada - Occurrence and treatment efficiency. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 409, n. 8, p. 1481–1488, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.010>>

KÜMMERER, Klaus. **Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks**. 3. ed. Freiburg: Springer, 2008. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-74664-5>>

KYZAS, George Z. et al. New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 209, p. 87–93, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.025>>

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.

**Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LAWAL, Isiaka A. et al. Theoretical and experimental adsorption studies of sulfamethoxazole and ketoprofen on synthesized ionic liquids modified CNTs. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 161, n. April, p. 542–552, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.019>>

LESSA, Emanuele F.; NUNES, Matheus L.; FAJARDO, André R. Chitosan / waste coffee grounds composite: An efficient and eco-friendly adsorbent for removal of pharmaceutical contaminants from water. [s. l.], v. 189, n. February, p. 257–266, 2018.

LEYVA-RAMOS, R.; GEANKOPLIS, C. J. Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 40, n. 5, p. 799–807, 1985.

LEYVA-RAMOS, Roberto; OCAMPO-PEREZ, Raul; MENDOZA-BARRON, Jovita. External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 183, p. 141–151, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.046>>

LI, W. C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 187, p. 193–201, 2014.

LIU, Fei Fei et al. Effects of solution chemistry on adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) by graphenes and carbon nanotubes. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 48, n. 22, p. 13197–13206, 2014.

LOW, Suk Khe; TAN, Mei Ching. Dye adsorption characteristic of ultrasound pre-treated pomelo peel. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 3502–3509, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.013>>

MANSOURI, Hayet et al. Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 449, p. 252–260, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.020>>

MESTRE, Ana S. et al. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 100, n. 5, p. 1720–1726, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.039>>

MILENKOVIĆ, D. D.; DAŠIĆ, P. V.; VELJKOVIĆ, V. B. Ultrasound-assisted adsorption of copper(II) ions on hazelnut shell activated carbon. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v. 16, n. 4, p. 557–563, 2009.

MONDAL, Sandip et al. Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: Equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 182, p. 581–594, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.018>>

MONDAL, Sandip; AIKAT, Kaustav; HALDER, Gopinath. Biosorptive uptake of ibuprofen by chemically modified Parthenium hysterophorus derived biochar: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and modeling. **Ecological Engineering**, [s. l.], v. 92, p. 158–172, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.022>>

MONTES-GRAJALES, Diana; FENNIX-AGUDELO, Mary; MIRANDA-CASTRO, Wendy. Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 595, p. 601–614, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.286>>

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira Do et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014. Disponível em: <[http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014\\_liv\\_rfdnascimento.pdf](http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf)> <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>

NGUYEN, Luong N. et al. Coupling granular activated carbon adsorption with membrane bioreactor treatment for trace organic contaminant removal: Breakthrough behaviour of persistent and hydrophilic compounds. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 119, p. 173–181, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.01.037>>

OCAMPO-PÉREZ, R. et al. Role of pore volume and surface diffusion in the adsorption of aromatic compounds on activated carbon. **Adsorption**, [s. l.], v. 19, n. 5, p. 945–957, 2013.

OCAMPO-PEREZ, R.; AGUILAR-MADERA, C. G.; DÍAZ-BLANCAS, V. 3D modeling of overall adsorption rate of acetaminophen on activated carbon pellets. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 321, p. 510–520, 2017. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.137>>

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Medicamento**. 2018. Disponível em: <<http://www.who.int/eportuguese/countries/bra/pt/>>. Acesso em: 20 fev. 2018.

PEAKE, Barrie M. et al. **The Life-Cycle of Pharmaceuticals in the Environment**. 1. ed. Cambridge: Elsevier Ltd, 2016.

PETROVIC, Mira; PEREZ, Sandra; BARCELO, Damia. **Analysis, Removal, Effects and Risk of Pharmaceuticals in the Water Cycle**. 2. ed. Oxford: Elsevier B.V., 2013.

PINO-OTÍN, M<sup>a</sup> Rosa et al. Effects of 18 pharmaceuticals on the physiological diversity of edaphic microorganisms. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 595, p. 441–450, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.002>>

REGALBUTO, John R.; ROBLES, Jaime O. The Engineering of Pt / Carbon Catalyst Preparation. **University of Illinois , Chicago**, [s. l.], p. 13, 2004.

ROBERT M. SILVERSTEIN, FRANCIS X. WEBSTER, David J.Kiemle. **Spectrometric identification of organic compounds****Journal of Molecular Structure**, 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002228607687024X>>

ROQUE-MALHERBE, Rolando M. A. **Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials**. 2. ed. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2018.

ROUQUEROL, F. et al. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. 2. ed. Oxford: Elsevier Ltd., 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption processes**FrederictonJohn Wiley & Sons, Inc, , 1984.

S. LAGERGREN. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kung. Svenska Vetenskap**, [s. l.], v. 24, p. 1–39, 1898.

SARKER, Mithun; SONG, Ji Yoon; JHUNG, Sung Hwa. Adsorptive removal of anti-inflammatory drugs from water using graphene oxide/metal-organic framework composites. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 335, n. October 2017, p. 74–81, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.138>>



SELLAOUI, Lotfi et al. Equilibrium modeling of single and binary adsorption of Food Yellow 4 and Food Blue 2 on modified chitosan using a statistical physics theory: new microscopic interpretations. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 222, p. 151–158, 2016.

SHAN, Danna et al. Intercalation of rigid molecules between carbon nanotubes for adsorption enhancement of typical pharmaceuticals. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 332, n. September 2017, p. 102–108, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.054>>

SHARMA, S.; BHATTACHARYA, A. Drinking water contamination and treatment techniques. **Applied Water Science**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 1043–1067, 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s13201-016-0455-7>>

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **J. Chem. Phys.**, [s. l.], v. 16, p. 490–495, 1948.

SOUZA, P. R.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Detailed numerical solution of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 122, p. 298–307, 2017. Disponível em: <[http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876217302514?dgcid=raven\\_sd\\_via\\_email](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876217302514?dgcid=raven_sd_via_email)>

VANNINI, Candida et al. Effects of a complex mixture of therapeutic drugs on unicellular algae *Pseudokirchneriella subcapitata*. **Aquatic Toxicology**, [s. l.], v. 101, n. 2, p. 459–465, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2010.10.011>>

VON OEPEN, B.; KÖRDEL, W.; KLEIN, W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106. **Chemosphere**, [s. l.], v. 22, n. 3–4, p. 285–304, 1991.

WORCH, Eckhard. **Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling**. Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2012.

YANG, Kunbin et al. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 101, n. 15, p. 6163–6169, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.001>>

**APÊNDICE A – ARTIGOS PUBLICADOS**

**Artigo 1** – Publicado na revista Environmental Science and Pollution Research (ISSN: 0944–1344), Qualis B1 na área de Química: **Improvement of activated carbon characteristics by sonication and its application for pharmaceutical contaminant adsorption.** DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2525-x>

**Artigo 2** – Publicado na revista Chemical Engineering Journal (ISSN: 1385–8947), Qualis A1 na área de Química: **Three-dimensional mass transfer modeling of ibuprofen adsorption on activated carbon prepared by sonication.** DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.020>



## Improvement of activated carbon characteristics by sonication and its application for pharmaceutical contaminant adsorption

Andressa Cristiana Fröhlich<sup>1,2</sup> · Glaydson Simoes dos Reis<sup>3,4</sup> · Flávio André Pavan<sup>5</sup> · Éder Cláudio Lima<sup>6</sup> · Edson Luiz Foletto<sup>1,2</sup> · Guilherme Luiz Dotto<sup>1,2</sup>

Received: 11 May 2018 / Accepted: 10 June 2018 / Published online: 19 June 2018  
 © Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

### Abstract

Sonicated activated carbon (SAC) was developed and used to remove ibuprofen and ketoprofen from aqueous media by adsorption. A standard activated carbon sample (AC) was used as comparison. Both adsorbents were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), N<sub>2</sub> adsorption isotherms (Brunauer, Emmett, and Teller (BET)), helium gas pycnometry, and scanning electron microscopy (SEM). In the adsorption study, kinetics, equilibrium, and thermodynamics were evaluated. SAC presented better characteristics than AC. Pseudo-second-order model was adequate to predict the kinetic curves. The isotherm data obeyed the Sips model. Thermodynamic results revealed a spontaneous and endothermic process, where physisorption was involved. The maximum adsorption capacities of SAC were 134.5 and 89.2 mg g<sup>-1</sup> for ibuprofen and ketoprofen, respectively. For AC, the maximum adsorption capacities were 115.1 and 79.1 mg g<sup>-1</sup> for ibuprofen and ketoprofen, respectively. The sonication technique presented great potential to improve the AC characteristics, generating a promising material (SAC) for ibuprofen and ketoprofen adsorption.

**Keywords** Adsorption · Emerging contaminants · Ibuprofen · Ketoprofen · Sonication

Responsible editor: Tito Roberto Cadaval Jr

**Electronic supplementary material** The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2525-x>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Guilherme Luiz Dotto  
[guilherme\\_dotto@yahoo.com.br](mailto:guilherme_dotto@yahoo.com.br)

Andressa Cristiana Fröhlich  
[andressa\\_frohlich@hotmail.com](mailto:andressa_frohlich@hotmail.com)

Glaydson Simoes dos Reis  
[glaydson.simoes@ufrgs.br](mailto:glaydson.simoes@ufrgs.br)

Flávio André Pavan  
[flavio.pavan@unipampa.edu.br](mailto:flavio.pavan@unipampa.edu.br)

Éder Cláudio Lima  
[profederlima@gmail.com](mailto:profederlima@gmail.com)

Edson Luiz Foletto  
[efoletto@gmail.com](mailto:efoletto@gmail.com)

<sup>1</sup> Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, UFSM, Roraima Avenue, 1000, Santa Maria, RS 97105-900, Brazil

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Federal University of Santa Maria, UFSM, Roraima Avenue, 1000, Santa Maria, RS 97105-900, Brazil

<sup>3</sup> Graduate Program in Metallurgical, Mine and Materials Engineering (PPGE3M), School of Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS, Brazil

<sup>4</sup> The French Institute of Science and Technology for Transport, Spatial Planning, Development and Networks (IFSTTAR), MAST, GPEN, F-44344 Bouguenais, France

<sup>5</sup> University of Pampa, UNIPAMPA, Bagé, RS 96412-420, Brazil

<sup>6</sup> Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, P.O. Box 15003, Porto Alegre, RS 91501-970, Brazil

## Introduction

Water pollution by pharmaceutical contaminants has gained importance in recent years. Despite being poorly understood, pharmaceuticals have great potential to generate negative effects for humans and animals, even at small dosages (Fabbri 2015; Gupta and Ali 2012; Vannini et al. 2011; Montes-Grajales et al. 2017). The concern occurs due to the huge supply of medications and medical treatments, great accessibility, aging population, and population growth all over the world (Comber et al. 2017). The input of pharmaceuticals into the water bodies occurs primarily through sewage treatment plants, due the insufficient and ineffective removal of these contaminants during the normal treatment process. It ends up generating a large release of pharmaceuticals in the effluent, as the human body eliminates the major part of it unchanged through the toilet. Also, many inaccurate disposal practices of unused and expired medicines contribute to this problem. The water contamination caused by these pollutants appears because a great part of them, inside the environmental system, are bioaccumulative, persistent, and endocrine disruptors, leading to extensive water pollution (Li 2014). Among them, ibuprofen and ketoprofen are anti-inflammatory and non-steroidal drugs frequently used as pain relievers. Several new studies found ibuprofen and ketoprofen in freshwater, groundwater, effluent, and soil in different places around the world (Chen et al. 2011; Kleywegt et al. 2011; Gibs et al. 2013). Ibuprofen was even found in the Antarctic Peninsula region, where the human presence is increasing, being one of the analgesics with higher concentration among the studied drugs (González-Alonso et al. 2017).

Effective treatments are required to remove contaminants from liquid matrices. Several techniques are able to remove pharmaceuticals from these matrices. Such techniques include sedimentation, filtration, extraction, adsorption, chemical oxidation or reduction, catalysis air flotation, reverse osmosis, and others (Inglezakis and Pouloupoulos 2006; Sharma and Bhattacharya 2017; Basheer 2018). However, adsorption is one of the most common operations. Adsorption is efficient, cheap, flexible, requires low energy, simple to use, produces no by-products, and the adsorbent can be recovered (Ali et al. 2014; Bonilla-Petriciolet et al. 2017).

Alternative adsorbents for contaminants removal are frequently developed (Al-Khateeb et al. 2014; Ali et al. 2016). Activated carbon is a well-known, effective, and useful adsorbent (Bergmann 2015; Hidayu and Muda 2016). The sonication technique to improve adsorbent characteristics is not much investigated. Franco et al. (2017) investigated the use of ultrasound technique to improve the rice husk characteristics for methylene blue adsorption. Dotto et al. (2015) reported the removal of cobalt using ultrasound-assisted modified chitin. The sonication process allows the surface modification of materials due to intensified thermodynamic conditions which occur at molecular level. In this way, new adsorption sites are allowed and the porosity

increases. Consequently, the improvement of physicochemical characteristics of an adsorbent affects directly its application, thus producing a material with improved characteristics for adsorption studies (Breitbach and Bathen 2001; Dotto et al. 2015).

Therefore, this work aimed to improve the characteristics of a commercial activated carbon using a simple sonication technique. The innovation of this work is the application of this simple technique (sonication) to improve the characteristics of a commercial adsorbent. Standard (AC) and sonicated (SAC) activated carbons were used as adsorbents to remove the pharmaceutical compounds ibuprofen and ketoprofen from aqueous solutions. Both adsorbents were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Brunauer, Emmett, and Teller (BET), helium gas pycnometry, and scanning electron microscopy (SEM). In the adsorption studies, the pH effect, kinetic curves, equilibrium isotherms, and thermodynamic parameters were addressed.

## Materials and methods

### Materials and reagents

Ibuprofen (purity of 98%, molecular weight of  $206.28 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 221 \text{ nm}$ ) and ketoprofen (purity of 98%, molecular weight of  $254.28 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$ ) were purchased from Sigma-Aldrich (Brazil). The reagents ethanol (Vetec, 95%), NaOH (Vetec 99%), and HCl (Vetec 37%) were purchased from Aproquímica (Brazil). All solutions were prepared with deionized water. The activated carbon made from babassu coconut husk was purchased from Peixe Bello Company (Brazil). This vegetable activated carbon was so-called AC.

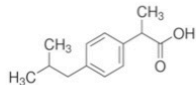
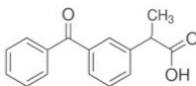
### Improvement of activated carbon characteristics

The modification of vegetable activated carbon by sonication was made as detailed in the following. An amount of 10 g of AC was mixed with 100 mL of deionized water. Then, the solution was submitted to sonication with a titanium sonotrode (UP200S, Hielscher, Germany) of 400 W, frequency of 24 kHz, cycle of 1.00, amplitude of 80%, and without temperature control for 1 h. These conditions were determined by preliminary studies. Lastly, after sedimentation, the liquid portion was removed and the solid portion was oven dried (Solab, SL-101, Brazil) for 24 h at 313 K. The new prepared material was then called SAC.

### Activated carbon characterization

AC and SAC were characterized by XRD, FT-IR, BET, helium gas pycnometry, and SEM. The sample structures were verified by XRD (Rigaku, Miniflex 300, Japan) (Sagheer et al. 2009). The functional groups were identified by FT-IR (Shimadzu,

**Table 1** Molecular structure and physicochemical properties of ibuprofen and ketoprofen

Emerging contaminant	Chemical formula	Molecular structure	Molecular weight (g mol <sup>-1</sup> )	Log(K <sub>ow</sub> )	pKa
Ibuprofen	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>		206.28	3.79	4.91
Ketoprofen	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>		254.28	4.45	4.45

Prestige 21, Japan) (Silverstein et al. 2005). In addition, samples of AC and SAC after the ibuprofen and ketoprofen adsorption procedure were characterized by FT-IR. The values of pore volume ( $V_p$ , cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>), specific surface area ( $S_A$ , m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), and average pore diameter ( $d$ , Å) were determined by N<sub>2</sub> adsorption isotherms, which were performed in an adsorption analyzer (Micromeritics, ASAP 2020, USA) using the BET method (Leyva-Ramos et al. 2012). The possible morphological, structural, and textural changes produced by the sonication were verified by SEM (Jeol, JSM-6010LV, Japan) (Goldstein et al. 2003). Helium gas pycnometry was performed to determine the solid density ( $\rho_s$ , kg m<sup>-3</sup>) (Ultracyc, 1200e, Japan). The particle density ( $\rho_p$ , kg m<sup>-3</sup>) and the void fraction ( $\epsilon$ ) were determined as in a previous study (Fröhlich et al. 2018).

### Adsorption studies

Ibuprofen and ketoprofen were used as contaminants to execute the adsorption experiments. The physicochemical properties and the molecular structure of both pharmaceuticals are presented in Table 1 (Katsigiannis et al. 2015).

The adsorption studies were conducted in batch mode with a shaker incubator (Splabor, SL-222, Brazil). The initial pH effect was tested from 2 to 10, adjusted with NaOH and HCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>, with initial ibuprofen or ketoprofen concentrations of 25 mg L<sup>-1</sup>, volume of solution of 25 mL, adsorbent dosage of 0.5 g L<sup>-1</sup>, and contact time of 2 h, at 125 rpm and 298 K. Kinetic curves were performed at the best pH, with initial ibuprofen or ketoprofen concentrations of 25, 50, 100, and 150 mg L<sup>-1</sup>, with contact time from 0 to 300 min, and the other conditions were the same as previously described. Finally, at the best pH, equilibrium curves were performed at 298, 308, 318, and 328 K, with initial ibuprofen or ketoprofen concentration ranging from 0 to 100 mg L<sup>-1</sup> and the other conditions were the same as mentioned for the kinetic study. When the ibuprofen or ketoprofen concentration did not show difference after three consecutive measures, the equilibrium was considered. After each adsorption assay, the samples were

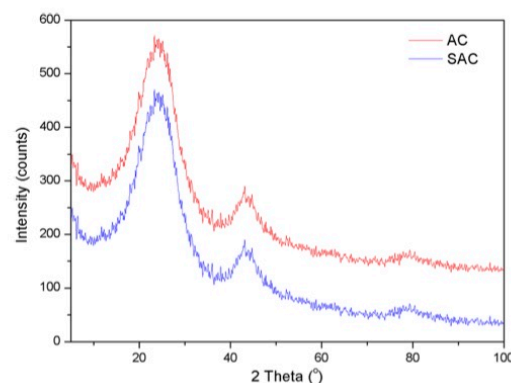
centrifuged (LGI Scientific, DLC802B, Brazil) for 3 min at 3000 rpm. The residual pharmaceutical concentration in the liquid phase was obtained using a spectrophotometer (Shimadzu, UV-2600, Brazil) at the maximum wavelength. In order to ensure reliability, accuracy, and reproducibility of the experimental data, all the assays were realized in triplicate and blanks were performed in parallel. The pharmaceutical removal percentage ( $R$ , %), equilibrium adsorption capacity ( $q_e$ , mg g<sup>-1</sup>), and adsorption capacity at any time ( $q_t$ , mg g<sup>-1</sup>) were determined by Eqs. 1–3, respectively:

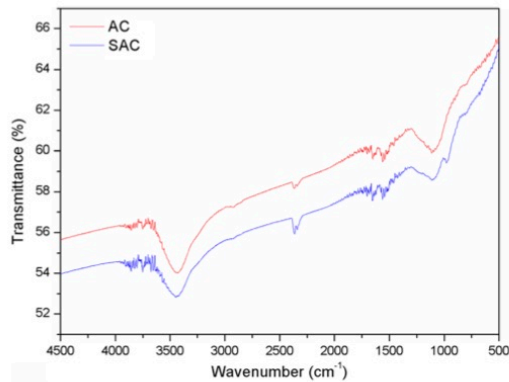
$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (2)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (3)$$

where  $C_0$  is the initial pharmaceutical concentration in the liquid phase (mg L<sup>-1</sup>),  $C_e$  is the equilibrium pharmaceutical concentration in the liquid phase (mg L<sup>-1</sup>),  $C_t$  is the pharmaceutical

**Fig. 1** XRD patterns of AC and SAC



**Fig. 2** FT-IR vibrational spectra of AC and SAC

concentration in the liquid phase at any time ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  is the volume of solution (L), and  $m$  is the amount of adsorbent (g).

### Kinetic and equilibrium modeling

To represent the ibuprofen and the ketoprofen adsorption on AC and SAC, pseudo-first-order (PFO) (Eq. 4) (Lagergren 1898) and pseudo-second-order (PSO) (Eq. 5) (Ho and McKay 1998) models were used. Despite these models, consider adsorption as a chemical reaction. Without taking into account the mass transfer steps, they are mathematically simpler and are able to compare adsorption capacities.

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$

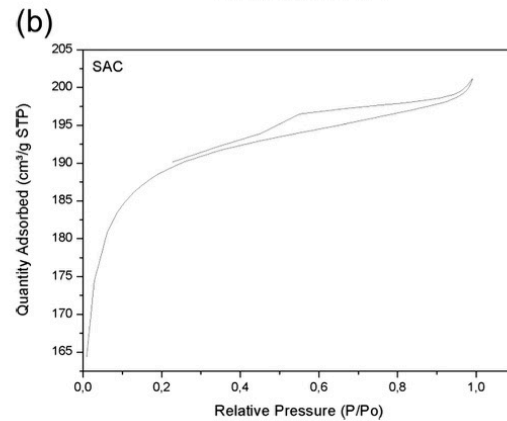
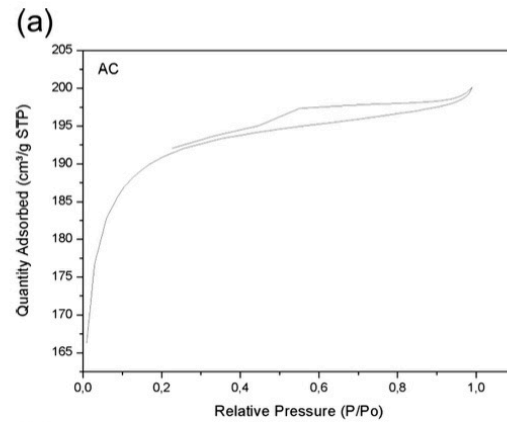
$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (5)$$

where  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) and  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) are the rate constants of PFO and PSO models and  $q_1$  and  $q_2$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) are the theoretical values for the adsorption capacity.

Certain models were fitted to the experimental isotherm data to obtain a numerical relation between the amount of pharmaceutical in liquid phase ( $C_e$ ) and in the solid phase ( $q_e$ ) at equilibrium. The traditional equilibrium models of Freundlich (Eq. 6) (Freundlich 1906), Langmuir (Eq. 7) (Langmuir 1918), and Sips (Eq. 8) (Sips 1948) were used to represent the pharmaceuticals on AC and SAC. They were chosen based on the type of equilibrium curves obtained for AC and SAC with ibuprofen and ketoprofen.

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (7)$$



**Fig. 3**  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of **a** AC and **b** SAC

$$q_e = \frac{q_m (k_S C_e)^m}{1 + (k_S C_e)^m} \quad (8)$$

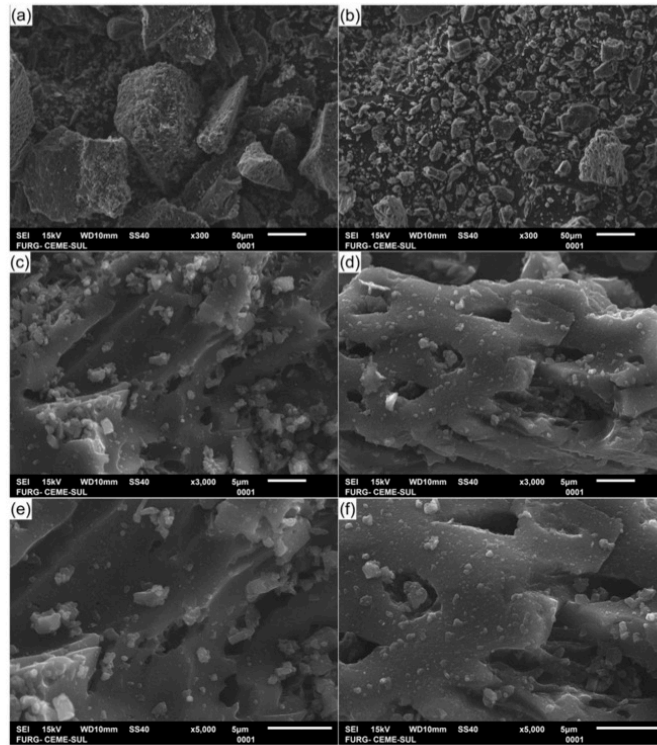
where  $k_F$  is the Freundlich constant ( $\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$ ),  $1/n_F$  is the heterogeneity factor,  $q_m$  is the maximum adsorption

**Table 2** Characteristics of AC and SAC determined by BET, BJH, and helium gas pycnometry

Characteristics <sup>a</sup>	AC	SAC
BET surface area ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$640.9 \pm 2.1$	$732.3 \pm 1.0$
Average pore diameter (nm)	$3.88 \pm 0.01$	$4.15 \pm 0.02$
Particle diameter, $d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$326 \pm 20$	$326 \pm 20$
Solid density, $\rho_s$ ( $\text{kg cm}^{-3}$ )	$2110 \pm 10$	$2110 \pm 10$
Particle density, $\rho_p$ ( $\text{kg cm}^{-3}$ )	$1277 \pm 10$	$1130 \pm 10$
Pore volume, $V_p$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$0.30 \pm 0.02$	$0.41 \pm 0.01$
Void fraction, $\varepsilon$	$0.392 \pm 0.02$	$0.474 \pm 0.01$

<sup>a</sup> Mean  $\pm$  standard error for three measurements

**Fig. 4** SEM images of **a** AC  $\times 300$ , **b** SAC  $\times 300$ , **c** AC  $\times 3000$ , **d** SAC  $\times 3000$ , **e** AC  $\times 5000$ , and **f** SAC  $\times 5000$



capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_L$  is the Langmuir constant ( $\text{L mg}^{-1}$ ), and  $k_S$  is the Sips constant ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

The parameters were estimated by nonlinear regression and fit quality was evaluated by determination coefficient ( $R^2$ ), adjusted determination coefficient ( $R^2_{adj}$ ), Akaike information criterion (AIC), and average relative error (ARE) as described in a previous study (Fröhlich et al. 2018).

#### Estimation of thermodynamic parameters

The adsorption thermodynamic estimation was performed by the standard values of Gibbs free energy change ( $\Delta G^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), enthalpy change ( $\Delta H^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), and entropy change ( $\Delta S^0$ ,  $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). These values were estimated by Eqs. 9 and 10 (Anastopoulos and Kyzas 2016). The standard Gibbs free energy indicates the adsorption process spontaneity, the standard enthalpy change indicates the adsorption heat, and the standard entropy change represents the organization of adsorbate molecules.

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K^0) \quad (9)$$

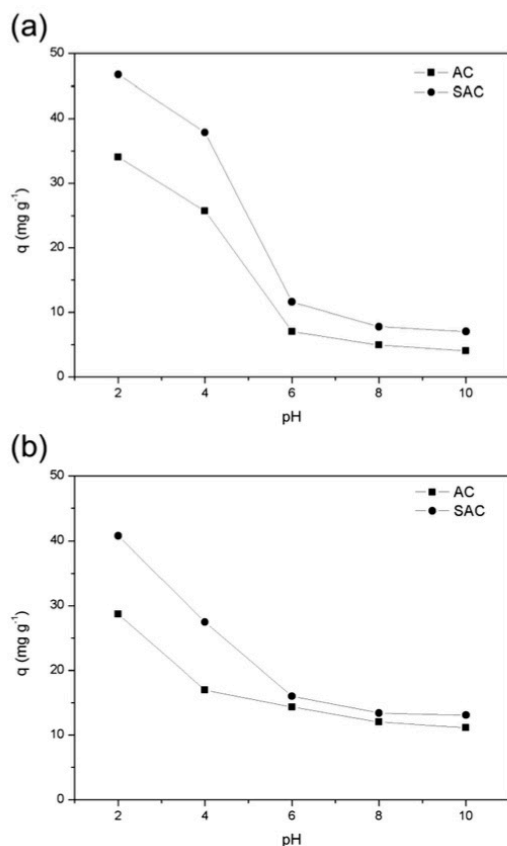
$$\ln(K^0) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (10)$$

where  $R$  is universal constant ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  is temperature (K), and  $K^0$  is the thermodynamic constant (dimensionless), which was estimated from the parameters of the best fit equilibrium model (Dotto et al. 2015).

## Results and discussion

### Characteristics of standard and sonicated activated carbons

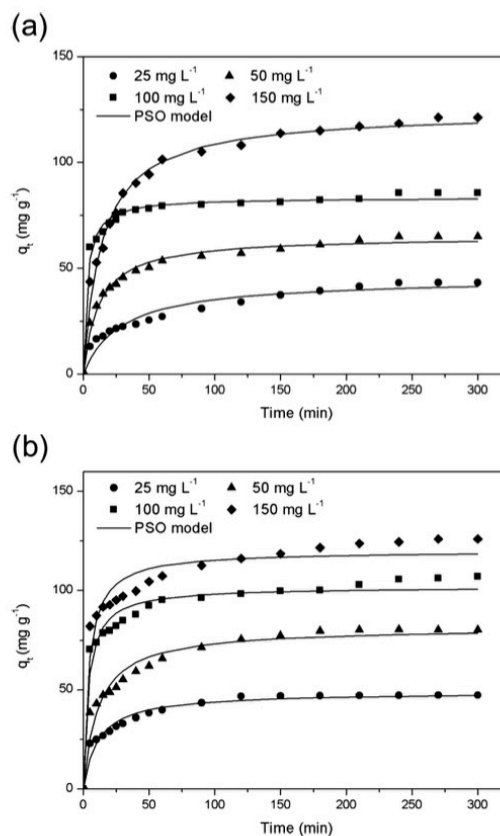
The XRD patterns of AC and SAC are presented in Fig. 1. It can be observed that there are two similar diffraction peaks on both materials, which indicate similar structures. The peaks are typical of graphitic carbon materials. An inordinate aromatic carbon structure can be observed on the peak located between  $20^\circ$  and  $30^\circ$ . On the other hand, an organized carbon structure can be observed on the peak located between  $40^\circ$  and  $50^\circ$ . Thus, the peaks indicate an amorphous structure, in



**Fig. 5** pH effect on a ibuprofen and b ketoprofen adsorption by (black square) AC and (black circle) SAC ( $C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ , 298 K, 2 h, adsorbent dosage of  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ )

which the sonication process presented no influence on the crystalline/amorphous structure (Beltrame et al. 2018).

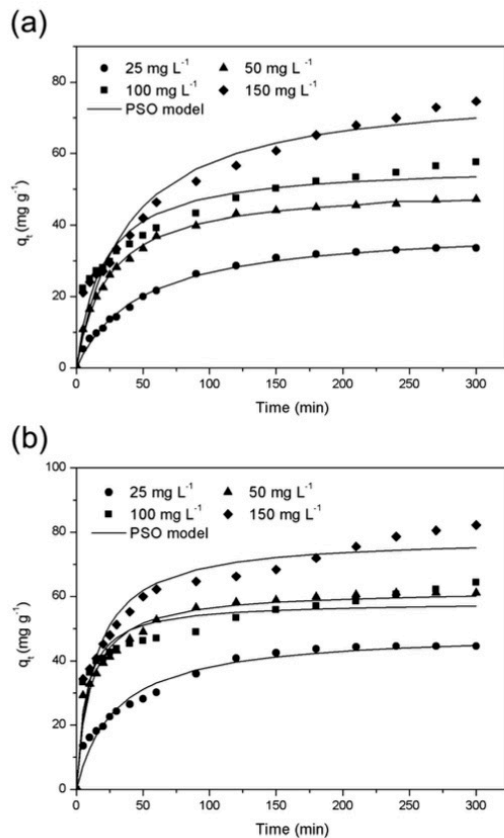
Figure 2 presents the FT-IR spectra of AC and SAC. Both spectra were similar and the same vibrational bands were observed. The main vibrational bands were found at  $3400\text{--}3500$  and  $1000\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$ . The stretching vibrations of O–H groups are observed on the broad band between  $3400$  and  $3500 \text{ cm}^{-1}$  (Yang et al. 2010). The weak C=C stretching band can be observed on the sharp band around  $2300 \text{ cm}^{-1}$ . Stretching vibration of C=C and skeletal vibrations of C–C stretching inside the ring can be observed on the various weak and sharp bands from  $1300$  to  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . The stretching of C–O groups connected with C–C stretching vibration can be observed on the broad band from  $1000$  to  $1250 \text{ cm}^{-1}$  (Silverstein et al. 2005). Since the spectra were similar, it can be concluded that sonication presented no influence on the functional groups of AC.



**Fig. 6** Kinetic curves for ibuprofen adsorption on a AC and b SAC (298 K, pH 2, adsorbent dosage of  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ )

Subpanels a and b of Fig. 3 illustrate the  $\text{N}_2$  adsorption–desorption isotherms of AC and SAC, respectively. A similar isotherm profile can be observed on both materials, which present a hysteresis loop, commonly present in micro/mesoporous solids that present a slight inclined desorption branch and a flattened adsorption branch (Do 1998; Sharma and Bhattacharya 2017). The pore size distribution for AC and SAC is presented in Figs. S1(a) and S1 (b) (supplementary material), respectively. From the figure, it can be affirmed that AC and SAC are micro/mesoporous materials, which present pore diameter essentially between 3 and 10 nm. Also, SAC presented greater pore volume. Furthermore, the characteristics established by BET, BJH, and gas pycnometry of AC and SAC are given in Table 2. From the data, it can be inferred that SAC has greater surface area than AC (increased in  $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Besides that, the pore volume increased in 33%, the pore diameter increased in 7%, and void fraction increased in 18%. These results indicate that sonication was adequate to enhance the textural characteristics of AC.





**Fig. 7** Kinetic curves for ketoprofen adsorption on **a** AC and **b** SAC (298 K, pH 2, adsorbent dosage of  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ )

The SEM images of AC and SAC with  $\times 300$ ,  $\times 3000$ , and  $\times 5000$  magnification are presented in Fig. 4a–f. From Fig. 4a, b with  $\times 300$  magnification, it can be observed that AC presents particles in agglomerates while SAC presents dispersed particles. From Fig. 4c, e of the AC with  $\times 3000$  and  $\times 5000$  of magnification, correspondingly, a rugged surface is observed with some interruptions and deficiencies and also arbitrary and scattered cavities (Beltrame et al. 2018). Nonetheless, after the sonication treatment (Fig. 4d, f), with  $\times 3000$  and  $\times 5000$  of magnification, correspondingly, a rougher surface can be noticed, with more cavities and saliences. The sonication treatment induced modifications that facilitate the diffusion process to the internal sites. Therefore, it generates an interesting material for adsorption, with cavities that can efficiently accommodate the adsorbate molecules.

Based on the characterization techniques (XRD, FT-IR,  $\text{N}_2$  adsorption isotherms, helium gas pycnometry, and SEM), it can be ensured that SAC exhibits improved characteristics in

relation to AC regarding to the adsorption objective. The materials exhibited common functional groups of activated carbons and amorphous structure. However, SAC exhibited greater surface area, pore volume, average pore diameter and void fraction, and inferior value of particle density than AC. The hot spot theory can explain the enhanced characteristics of SAC (Dotto et al. 2015; Souza et al. 2017).

### pH effect on pharmaceutical adsorption

Regarding adsorption, the pH effect is one of the major factors, once it affects the ionization degree of the adsorbate molecules and the functional groups on the adsorbent surface (Ferreira et al. 2011). The pH effect was studied from 2 to 10, with pharmaceutical concentration of  $25 \text{ mg L}^{-1}$  for 2 h at 298 K. Results of the pH effect on the adsorption of ibuprofen and ketoprofen on both materials are presented in subpanels a and b of Fig. 5, respectively. Both adsorbents presented similar results regarding to the pH effect. For both pharmaceuticals, the pH decrease favored the adsorption phenomenon. The adsorption capacity increased with the pH decrease, so that the best results were obtained at pH 2. At high pH values, the  $\text{OH}^-$  ions in solution compete with the negatively charged ibuprofen/ketoprofen to occupy the adsorption sites. At low pH values, this competition is reduced and consequently the ibuprofen and ketoprofen adsorption capacity is higher. In other words, when the pH decreases, the adsorbent functional groups become protonated and cause a synergic and favorable effect for adsorption, which facilitates the transference of the non-ionized ibuprofen and ketoprofen inside the adsorbent (Iovino et al. 2015). Baccar et al. (2012), using activated carbon made from agricultural by-product as adsorbent, verified that the adsorption of ibuprofen and ketoprofen was favored at low pH values. In this way, the subsequent experiments were realized using pH 2.

### Adsorption kinetics

The kinetic curves for the adsorption of ibuprofen and ketoprofen were established with contact time from 0 to 300 min, with adsorbent dosage of  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  at 298 K, pH 2, and initial ibuprofen or ketoprofen concentrations of 25, 50, 100, and  $150 \text{ mg L}^{-1}$ . Figure 6a, b shows the results of the kinetic curves for ibuprofen adsorption on AC and SAC, respectively. Figure 7a, b shows the results of the kinetic curves for ketoprofen adsorption on AC and SAC, respectively. The adsorption capacity curves presented in Figs. 6 and 7 show a typical adsorption behavior, in which, the adsorption capacity of the pharmaceutical increases tending to  $q_e$ . A similar kinetic adsorption profile can be noticed for both materials. A fast initial step occurred, and then, the adsorption rate was reduced, so that, the equilibrium was not reached until 300 min. The adsorption capacities of ibuprofen and ketoprofen on SAC presented higher values when compared to AC.

**Table 3** Kinetic parameters for the ibuprofen and ketoprofen adsorption on AC and SAC

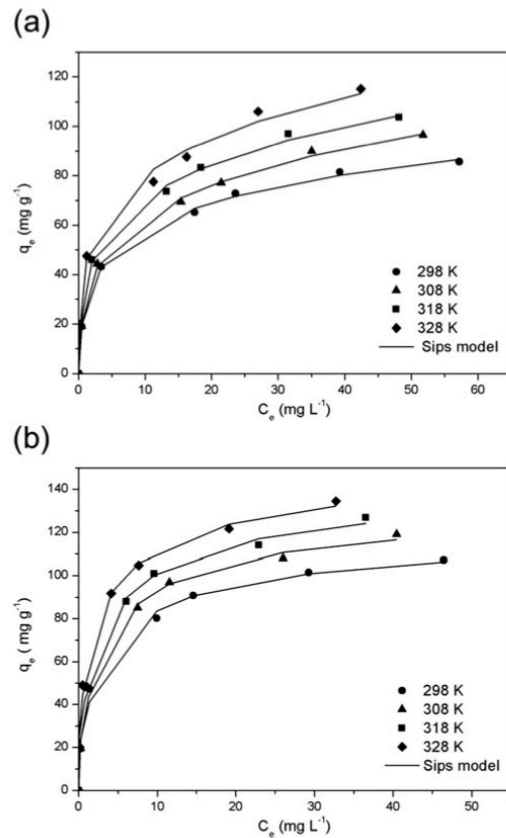
Kinetic models	Ibuprofen concentration (mg L <sup>-1</sup> )							
	AC				SAC			
	25	50	100	150	25	50	100	150
<b>Pseudo-first-order</b>								
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	39.7	59.8	79.6	113.4	45.2	75.4	95.8	112.3
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.0269	0.0577	0.2020	0.0484	0.0553	0.0561	0.1660	0.1640
$R^2$	0.8872	0.9282	0.9357	0.9529	0.8981	0.8758	0.8738	0.8471
$R^2_{adj}$	0.8801	0.9237	0.9316	0.9500	0.8917	0.8680	0.8659	0.8376
$AIC$	54.5	58.3	61.5	74.6	53.7	75.6	81.6	91.3
$ARE$ (%)	14.82	8.67	5.31	7.04	9.22	10.39	8.02	9.33
<b>Pseudo-second-order</b>								
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	45.1	65.1	83.3	124.1	48.8	81.4	101.8	120.0
$k_2$ (g mg min <sup>-1</sup> )	0.0008	0.0013	0.0045	0.0006	0.0018	0.0011	0.0026	0.0020
$R^2$	0.9450	0.9844	0.9859	0.9890	0.9625	0.9550	0.9587	0.9431
$R^2_{adj}$	0.9416	0.9835	0.9850	0.9883	0.9602	0.9522	0.9562	0.9395
$AIC$	41.5	30.7	34.2	48.5	35.7	57.4	61.5	73.5
$ARE$ (%)	10.09	3.98	2.32	3.36	5.35	6.11	4.18	5.47
Kinetic models	Ketoprofen concentration (mg L <sup>-1</sup> )							
	AC				SAC			
	25	50	100	150	25	50	100	150
<b>Pseudo-first-order</b>								
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	33.0078	44.9080	51.3650	67.9298	43.2152	57.6641	53.8712	71.8080
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.0193	0.0331	0.0364	0.0218	0.0269	0.0610	0.0934	0.0503
$R^2$	0.9909	0.9778	0.8605	0.9254	0.9417	0.9020	0.8034	0.8732
$R^2_{adj}$	0.9903	0.9764	0.8517	0.9208	0.9380	0.8959	0.7911	0.8653
$AIC$	5.7923	30.3547	66.1119	67.3881	46.0945	61.5071	71.3791	75.4538
$ARE$ (%)	6.9465	6.8453	12.9245	12.7577	10.8237	8.8017	11.5066	10.8094
<b>Pseudo-second-order</b>								
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	39.6	50.6	56.9	78.5	49.2	62.1	58.2	78.6
$k_2$ (g mg min <sup>-1</sup> )	0.0005	0.0008	0.0009	0.0003	0.0007	0.0016	0.0024	0.0009
$R^2$	0.9959	0.9969	0.9347	0.9601	0.9721	0.9700	0.9146	0.9470
$R^2_{adj}$	0.9956	0.9967	0.9306	0.9576	0.9704	0.9681	0.9093	0.9437
$AIC$	-8.3	-4.2	52.4	56.1	32.8	40.2	56.3	59.7
$ARE$ (%)	4.45	2.58	8.84	9.40	7.14	4.72	7.26	6.79

PFO and PSO models were used to adjust the kinetic curves presented in Figs. 6 and 7. The results are presented in Table 3. On the light of the greater values of the coefficient of determination ( $R^2$ ), greater values of the adjusted coefficient of determination ( $R^2_{adj}$ ), smaller values of the  $AIC$ , and smaller values of the  $ARE$ , the PSO model was the more adequate to express the kinetic data for ibuprofen and ketoprofen adsorption on both materials, AC and SAC. It should be highlighted that two of the  $AIC$  values were negative for ketoprofen, indicating that the PSO model is extremely suitable to represent the experimental data. The  $q_2$  values for SAC were greater than the  $q_2$  values for AC, except for 150 mg L<sup>-1</sup>. For both materials and pharmaceuticals,  $q_2$  raised with the initial pharmaceutical concentration, supporting that higher values of  $C_0$  favor the adsorption capacity.

The kinetic studies showed that SAC is a more adequate adsorbent for ibuprofen and ketoprofen adsorption than AC. SAC presented greater surface area, pore volume, pore diameter, and void fraction. As a result, greater adsorption capacities and faster adsorption rates were observed with SAC. As consequence, on the basis of the better characteristics of the modified material, the ibuprofen or ketoprofen mass transfer was facilitated and more adsorption sites were available.

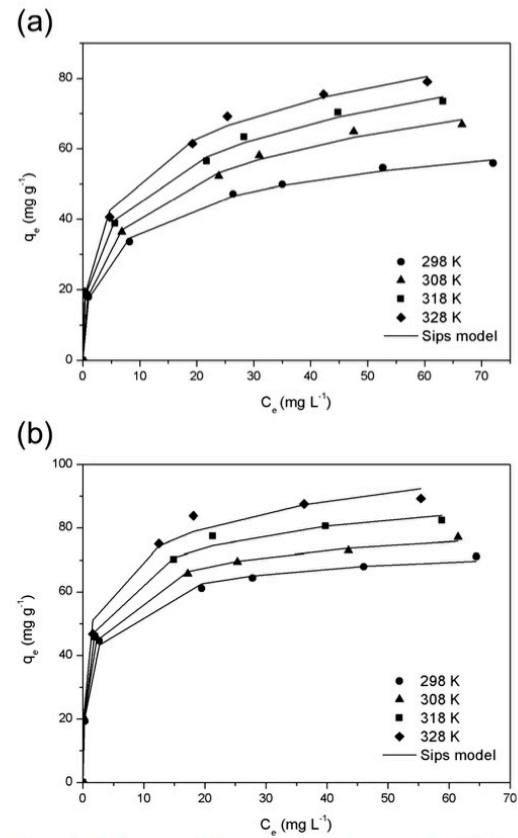
### Adsorption isotherms

The equilibrium curves at different temperatures (298, 308, 318, 328 K) for ibuprofen adsorption on AC and SAC are presented in Fig. 8a, b, accordingly, and for ketoprofen on AC and SAC are



**Fig. 8** Equilibrium curves for ibuprofen adsorption on **a** AC and **b** SAC (pH 2, adsorbent dosage of  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ )

presented in Fig. 9a, b, accordingly. The isotherms were performed at pH 2.0, with adsorbent dosage of  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  and initial ibuprofen or ketoprofen concentration between 0 and  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . The equilibrium curves can be classified as “L” curves. An inclined portion can be observed at lower equilibrium concentrations, which indicates high affinity between the adsorbents and ibuprofen or ketoprofen. On the other hand, at higher equilibrium concentrations, the amount adsorbed approximates of a limiting value. In the concentration range used, a plateau was not observed, indicating that some adsorption sites are still available. An identical isotherm shape was found using activated carbon to adsorb ibuprofen, ketoprofen, naproxen, and diclofenac at 298 K (Baccar et al. 2012). The isotherm of ibuprofen and ketoprofen using SAC was more inclined, presenting higher  $q_e$  values compared to AC isotherm, therefore confirming that the sonication process was efficient to enhance the adsorbent characteristics. The improvement of the AC characteristics can occur because during sonication of solid/liquid mixtures, cavities



**Fig. 9** Equilibrium curves for ketoprofen adsorption on **a** AC and **b** SAC (pH 2, adsorbent dosage of  $0.5 \text{ g L}^{-1}$ )

are formed on the liquid and the implosion of these cavities releases liquid jets at high velocities, fragmenting the particles and changing its structural characteristics (Dotto et al. 2015).

Regarding the temperature effect, it can be observed in Figs. 8 and 9 that the adsorption capacity of ibuprofen and ketoprofen increases with the temperature increase. The maximum experimental values reached for ibuprofen were of  $134.5$  and  $115.1 \text{ mg g}^{-1}$  for SAC and AC. For ketoprofen, the values were  $89.2$  and  $79.1 \text{ mg g}^{-1}$  for SAC and AC. This behavior can be explained because the temperature elevation can induce the increases of thermal collisions and mobility of the pharmaceutical molecules in solution (Sellaoui et al. 2016).

According to the curve shapes, Freundlich, Langmuir, and Sips models were chosen to adjust the ibuprofen and ketoprofen adsorption on both AC and SAC. The equilibrium parameters for the adsorption of ibuprofen and ketoprofen on AC and SAC are presented in Table 4. Based on the same criteria as for the kinetic results, that is, evaluating the same parameters for the fit quality

**Table 4** Equilibrium parameters for the ibuprofen and ketoprofen adsorption on AC and SAC Environ Sci Pollut Res (2018) 25:24713–24725

Ibuprofen equilibrium models	Temperature (K)							
	AC				SAC			
	298	308	318	328	298	308	318	328
<b>Freundlich</b>								
$k_F$ ( $\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$	30.7	32.4	37.6	44.3	39.5	43.1	48.9	57.4
$1/n_F$	0.2620	0.2814	0.2667	0.2538	0.2771	0.2886	0.2772	0.2574
$R^2$	0.9961	0.9986	0.9983	0.9961	0.9671	0.9682	0.9710	0.9755
$R^2_{adj}$	0.9954	0.9983	0.9979	0.9953	0.9606	0.9618	0.9652	0.9706
AIC	15.8	10.3	12.8	20.0	34.3	35.4	35.6	35.2
ARE (%)	3.53	2.30	2.27	3.75	14.82	14.88	15.41	14.07
<b>Langmuir</b>								
$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	84.9	95.2	101.1	107.7	106.7	118.8	122.3	127.0
$k_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0.3201	0.2901	0.3690	0.5063	0.4696	0.4410	0.6398	0.9855
$R^2$	0.9629	0.9562	0.9507	0.9269	0.9882	0.9910	0.9823	0.9779
$R^2_{adj}$	0.9555	0.9474	0.9409	0.9122	0.9859	0.9892	0.9788	0.9735
AIC	31.7	34.4	36.3	40.4	27.2	26.5	32.1	34.5
ARE (%)	12.67	14.83	16.77	21.44	5.40	3.58	5.79	9.40
<b>Sips</b>								
$q_{mS}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	174.0	309.1	340.5	448.3	121.9	134.6	149.2	162.0
$k_S$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0.0170	0.0021	0.0018	0.0007	0.2919	0.2936	0.3099	0.3831
$m$	0.3902	0.3513	0.3306	0.3029	0.7326	0.7532	0.6586	0.5894
$R^2$	0.9990	0.9991	0.9986	0.9935	0.9931	0.9962	0.9936	0.9970
$R^2_{adj}$	0.9984	0.9986	0.9978	0.9903	0.9896	0.9943	0.9904	0.9955
AIC	13.7	14.5	18.5	30.5	30.4	27.6	32.0	27.6
ARE (%)	1.06	1.11	1.59	5.64	6.43	5.12	7.14	5.10
<b>Ketoprofen equilibrium models</b>								
	Temperature (K)							
	AC				SAC			
	298	308	318	328	298	308	318	328
<b>Freundlich</b>								
$k_F$ ( $\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$	19.6	20.9	24.5	27.6	32.3	35.3	39.1	45.3
$1/n_F$	0.2558	0.2867	0.2719	0.2661	0.1981	0.1983	0.1985	0.1838
$R^2$	0.9942	0.9955	0.9970	0.9945	0.9802	0.9839	0.9843	0.9875
$R^2_{adj}$	0.9931	0.9946	0.9964	0.9934	0.9762	0.9806	0.9811	0.9850
AIC	12.5	13.3	11.8	17.2	24.8	24.5	25.7	25.3
ARE (%)	3.17	2.77	2.14	3.26	8.31	8.00	6.93	5.12
<b>Langmuir</b>								
$q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	56.5	69.2	75.2	81.4	68.1	73.4	81.3	89.6
$k_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0.2527	0.1896	0.2123	0.2317	0.8627	0.9435	0.7535	0.6656
$R^2$	0.9719	0.9685	0.9563	0.9611	0.9863	0.9786	0.9645	0.9507
$R^2_{adj}$	0.9662	0.9622	0.9475	0.9534	0.9836	0.9743	0.9574	0.9408
AIC	23.6	26.9	30.5	30.9	22.2	26.5	31.4	34.9
ARE (%)	8.96	10.66	12.74	12.50	6.51	8.08	12.72	15.1
<b>Sips</b>								
$q_{mS}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	92.5	140.2	203.0	166.7	78.1	89.2	107.5	159.5
$k_S$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0.0393	0.0133	0.0035	0.0139	0.5276	0.4497	0.2980	0.0511
$m$	0.4523	0.4275	0.3595	0.3935	0.5981	0.5209	0.4448	0.3029
$R^2$	0.9987	0.9981	0.9980	0.9973	0.9984	0.9993	0.9979	0.9926
$R^2_{adj}$	0.9980	0.9971	0.9971	0.9959	0.9976	0.9989	0.9968	0.9890
AIC	9.2	14.5	15.8	19.3	14.1	9.7	18.7	28.6
ARE (%)	1.56	1.81	2.08	2.55	1.77	1.25	1.97	4.31

**Table 5** Thermodynamic parameters for the ibuprofen and ketoprofen adsorption on AC and SAC

Adsorbent/ adsorbate	<i>T</i> (K)	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
AC/Ibuprofen	298	-8.2	19.2	0.091
	308	-8.5		
	318	-9.6		
	328	-10.9		
SAC/Ibuprofen	298	-9.7	25.3	0.117
	308	-10.1		
	318	-11.5		
	328	-13.1		
AC/Ketoprofen	298	-6.5	8.2	0.049
	308	-6.5		
	318	-7.3		
	328	-8.0		
SAC/ketoprofen	298	-10.1	2.8	0.025
	308	-10.7		
	318	-10.9		
	328	-11.1		

and the accuracy ( $R^2$ ,  $R^2_{adj}$ ,  $AIC$ ,  $ARE$ ), the Sips model was the most convenient to represent the equilibrium data for ibuprofen and ketoprofen. This suggests that the adsorption presents a hybrid mechanism. For all systems (Table 4), the  $q_{ms}$  values raised with the temperature, corroborating that the adsorption was favored at 328 K. Also, it can be noticed that  $q_{ms}$  values for ibuprofen were higher than  $q_{ms}$  values for ketoprofen. This shows that both carbons are more capable to adsorb ibuprofen. This behavior can be attributed to the chemical structures of the pharmaceuticals (Table 1). Ibuprofen has only one aromatic ring, while ketoprofen has two aromatic rings. Also ibuprofen has lower molecular weight. As consequence, more ibuprofen molecules can be adsorbed in one surface unity of the adsorbent. The  $k_s$  values were very higher when SAC was used, indicating that

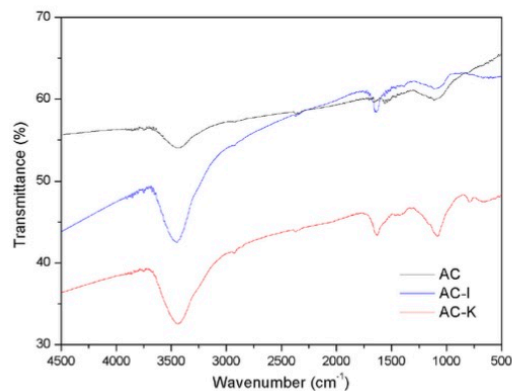
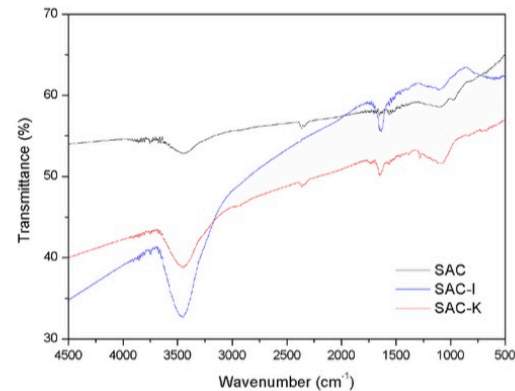
this adsorbent has more affinity with the pharmaceuticals. A strange behavior was that the  $q_{ms}$  values were lower for SAC. However, this can be attributed, from the mathematical viewpoint, to the higher  $m$  values found for SAC. In spite of this, the best performance of SAC in relation to AC can be confirmed by the  $q_m$  and  $k_f$  values (Table 4).

### Adsorption thermodynamic results

The adsorption thermodynamic was calculated by the standard values of Gibbs free energy change ( $\Delta G^0$ ), enthalpy change ( $\Delta H^0$ ), and entropy change ( $\Delta S^0$ ). Table 5 shows the results. For both adsorbents and pharmaceuticals, a spontaneous and favorable adsorption process was confirmed by the negative  $\Delta G^0$  values. The adsorption was favored at 328 K, so that more negative  $\Delta G^0$  values were found at this temperature. The positive  $\Delta H^0$  values show that the adsorption of ibuprofen and ketoprofen on AC and SAC was an endothermic process. From the  $\Delta H^0$  value, it is possible to imply that the interactions between the adsorbent and adsorbate were physical. Such interactions for the pharmaceuticals on both materials suggest hydrogen bonds (Von Oepen et al. 1991). The positive  $\Delta S^0$  values indicated that some rearrangements occurred on the solid-liquid interface during the adsorption process (Ocampo-Perez et al. 2017). Comparing now AC with SAC, the adsorption using SAC was more favorable, so that more negative  $\Delta G^0$  values were found for this material.

### Interaction analysis

The possible adsorbent/adsorbate interactions were investigated by the FT-IR spectra. The samples analyzed were taken of the aliquots after the adsorption process with pharmaceutical concentration of 100 mg L<sup>-1</sup>, adsorbent dosage of 0.5 g L<sup>-1</sup> at 298 K and pH 2. The sample of AC after the adsorption of ibuprofen was named AC-I and after the adsorption of

**Fig. 10** FT-IR vibrational spectrum of AC, AC-I, and AC-K**Fig. 11** FT-IR vibrational spectrum of SAC, SAC-I, and SAC-K

ketoprofen was named AC–K. In the same way, the sample of SAC after the adsorption of ibuprofen was named SAC–I and after the adsorption of ketoprofen was named SAC–K.

Figure 10 shows the FT-IR results comparing AC, AC–I, and AC–K and Fig. 11 shows the FT-IR results comparing SAC, SAC–I, and SAC–K. It can be noticed a similarity between the spectra and more clear bands for the loaded samples. From Figs. 10 and 11, it can be inferred that the main broad band located from 3400 to 3500  $\text{cm}^{-1}$  (stretching vibration of O–H groups) remained in all cases, only increasing the size in the loaded samples. In addition, the broad band between 1000 and 1250  $\text{cm}^{-1}$  (stretching of C–O groups connected with C–C stretching vibration) also increased the size in the loaded samples. Besides that, one of the several weak and sharp bands appearing between 1300 and 1600  $\text{cm}^{-1}$  (stretching vibration of C=C and to skeletal vibrations of C–C stretching inside the ring) appears sharper after the adsorption of both pharmaceuticals on both materials (Silverstein et al. 2005). Therefore, no strong modifications occurred in the spectra before and after adsorption, indicating a physisorption mechanism.

## Conclusion

In this work, an alternative sonication process was proposed to improve the characteristics of activated carbon and produce an adsorbent able to remove ibuprofen and ketoprofen from aqueous media by adsorption. AC and SAC were characterized and used as adsorbents in this study. On the light of the results, it is possible concluded that:

- Sonication process was able to generate a material with adequate characteristics for the adsorption purpose.
- Both materials (AC and SAC) presented typical functional groups of activated carbon and were amorphous. SAC presented surface area 90  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  higher than AC, as well as higher values of pore volume, pore diameter, and void fraction.
- The ibuprofen and ketoprofen adsorption using AC and SAC was favored at pH 2 and 328 K.
- The kinetic curves for both materials were adequately represented by PSO model and the equilibrium curves agreed with the Sips model.
- The potential of SAC to adsorb ibuprofen was 25% higher in relation to AC and for ketoprofen it was 15% higher.
- The adsorption was spontaneous, favorable, and endothermic for ibuprofen and ketoprofen on both materials.
- It was verified that sonication is an alternative technology to generate a high quality adsorbent. The modified activated carbon can be applied as an advanced adsorbent to remove pharmaceutical from aqueous media, presenting high adsorption capacities coupled with high removal percentages.

**Acknowledgements** The authors would like to thank Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) and National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) for the financial support.

**Nomenclature and units**  $V_P$  Pore volume,  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ;  $R\%$ , Pharmaceutical removal percentage, %;  $C_0$ , Initial pharmaceutical concentration,  $\text{mg L}^{-1}$ ;  $C_e$ , Equilibrium pharmaceutical concentration,  $\text{mg L}^{-1}$ ;  $q_e$ , Adsorption capacity at equilibrium,  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $q_t$ , Adsorption capacity at any time,  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $m$ , Amount of adsorbent, g;  $V$ , Volume of solution, L;  $q_1$ , Theoretical value for the adsorption capacity of PFO model,  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $k_1$ , Rate constant of PFO model,  $\text{min}^{-1}$ ;  $q_2$ , Theoretical value for the adsorption capacity of PSO model,  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $k_2$ , Rate constant of PSO model,  $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ;  $t$ , Time, min;  $k_F$ , Freundlich constant,  $(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$ ;  $1/n_F$ , Heterogeneity factor, dimensionless;  $q_m$ , Maximum adsorption capacity,  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $k_L$ , Langmuir constant,  $\text{L mg}^{-1}$ ;  $k_S$ , Sips constant,  $\text{L mg}^{-1}$ ;  $n$ , Sips isotherm model exponent;  $R^2$ , Coefficient of determination, dimensionless;  $R_{adj}^2$ , Adjusted coefficient of determination, dimensionless;  $ARE$ , Average relative error, %;  $AIC$ , Akaike information criterion, dimensionless;  $\Delta G^\circ$ , Standard Gibbs free energy change,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^\circ$ , Standard entropy change,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^\circ$ , Standard enthalpy change,  $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ;  $K^\circ$ , Thermodynamic equilibrium constant, dimensionless;  $R$ , Universal constant,  $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ;  $T$ , Temperature, K  
**Greek symbols**  $\lambda_{\text{max}}$ , Maximum wave number;  $\rho_p$ , Particle density,  $\text{kg m}^{-3}$ ;  $\rho_s$ , Solid density,  $\text{kg m}^{-3}$ ;  $\varepsilon$ , Void fraction

## References

- Al-Khateeb LA, Almotiry S, Salam MA (2014) Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. *Chem Eng J* 248: 191–199
- Ali I, Al-Othman ZA, Alwarthan A, Assim M, Khan TA (2014) Removal of arsenic species from water by batch and column operations on bagasse fly ash. *Environ Sci Pollut Res* 21:3218–3229
- Ali I, Al-Othman ZA, Alwarthan A (2016) Synthesis of composite iron nano adsorbent and removal of ibuprofen drug residue from water. *J Mol Liq* 219:858–864
- Anastopoulos I, Kyzas GZ (2016) Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? *J Mol Liq* 218:174–185
- Baccar R, Sarrà M, Bouzid J, Feki M, Blánquez P (2012) Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem Eng J* 211–212:310–317
- Basheer AA (2018) New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. *J Mol Liq* 261:583–593
- Beltrame KK, Cazetta AL, de Souza PSC, Spessato L, Silva TL, Almeida VC (2018) Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. *Ecotoxicol Environ Saf* 147:64–71
- Bergmann CP (2015) Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications
- Bonilla-Petriciolet A, Mendoza-Castillo DI, Reynel-Avila HE (2017) Adsorption processes for water treatment and purification
- Breitbach M, Bathen D (2001) Influence of ultrasound on adsorption processes. *Ultrason Sonochem* 8:277–283
- Chen F, Ying GG, Kong LX, Wang L, Zhao JL, Zhou LJ, Zhang LJ (2011) Distribution and accumulation of endocrine-disrupting chemicals and pharmaceuticals in wastewater irrigated soils in Hebei, China. *Environ Pollut* 159:1490–1498
- Comber S, Gardner M, Sörme P, Leverett D, Ellor B (2017) Active pharmaceutical ingredients entering the aquatic environment from wastewater treatment works: a cause for concern? *Sci Total Environ* 613–614:538–547
- Do DD (1998) Adsorption analysis: equilibria and kinetics

- Dotto GL, Santos JMN, Rodrigues IL, Rosa R, Pavan FA, Lima EC (2015) Adsorption of methylene blue by ultrasonic surface modified chitin. *J Colloid Interface Sci* 446:133–140
- Fabbri E (2015) Pharmaceuticals in the environment: expected and unexpected effects on aquatic fauna. *Ann N Y Acad Sci* 1340:20–28
- Ferreira LS, Rodrigues MS, de Carvalho JCM, Lodi A, Finocchio E, Perego P, Converti A (2011) Adsorption of Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> onto dry biomass of *Arthrospira (Spirulina) platensis* and *Chlorella vulgaris*. I. Single metal systems. *Chem Eng J* 173:326–333
- Freundlich HMF (1906) Over the adsorption in solution. *J Phys Chem A* 57:385–470
- Franco DSP, Tanabe EH, Dotto GL (2017) Continuous adsorption of a cationic dye on surface modified rice husk: statistical optimization and dynamic models. *Chem Eng Commun* 204:625–634
- Fröhlich AC, Ocampo-Pérez R, Diaz-Blancas V, Salau NPG, Dotto GL (2018) Three-dimensional mass transfer modeling of ibuprofen adsorption on activated carbon prepared by sonication. *Chem Eng J* 341:65–74
- Gibs J, Heckathorn HA, Meyer MT, Klapinski FR, Alebus M, Lippincott RL (2013) Occurrence and partitioning of antibiotic compounds found in the water column and bottom sediments from a stream receiving two wastewater treatment plant effluents in Northern New Jersey, 2008. *Sci Total Environ* 458–460:107–116
- Goldstein J, Newbury D, Joy D, Lyman C, Echlin P, Lifshin E, Sawyer L, Michael J (2003) Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, Third. edn. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York
- González-Alonso S, Merino LM, Esteban S, López de Alda M, Barceló D, Durán JJ, López-Martínez J, Aceña J, Pérez S, Mastroianni N, Silva A, Catalá M, Valcárcel Y (2017) Occurrence of pharmaceutical, recreational and psychotropic drug residues in surface water on the northern Antarctic Peninsula region. *Environ Pollut* 229:241–254
- Gupta VK, Ali I (2012) Environmental water: advances in treatment, remediation and recycling. Elsevier, Amsterdam
- Hidayu AR, Muda N (2016) Preparation and characterization of impregnated activated carbon from palm kernel shell and coconut shell for CO<sub>2</sub> capture. *Procedia Eng* 148:106–113
- Ho YS, McKay G (1998) Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Saf Environ Prot* 76:183–191
- Inglezakis VJ, Pouloupoulos SG (2006) Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications Elsevier Sci B V 602
- Iovino P, Canzano S, Capasso S, Erto A, Musmarra D (2015) A modeling analysis for the assessment of ibuprofen adsorption mechanism onto activated carbons. *Chem Eng J* 277:360–367
- Katsigiannis A, Noutsopoulos C, Mantziaras J, Gioldasi M (2015) Removal of emerging pollutants through granular activated carbon. *Chem Eng J* 280:49–57
- Kleywegt S, Pileggi V, Yang P, Hao C, Zhao X, Rocks C, Thach S, Cheung P, Whitehead B (2011) Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada—occurrence and treatment efficiency. *Sci Total Environ* 409:1481–1488
- Lagergren S (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K Sven Vetensk* 24:1–39
- Langmuir I (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc* 40:1361–1403
- Leyva-Ramos R, Ocampo-Pérez R, Mendoza-Barron J (2012) External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth. *Chem Eng J* 183:141–151
- Li WC (2014) Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environ Pollut* 187:193–201
- Montes-Grajales D, Fennix-Agudelo M, Miranda-Castro W (2017) Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: a review. *Sci Total Environ* 595:601–614
- Ocampo-Pérez R, Aguilar-Madera CG, Díaz-Blancas V (2017) 3D modeling of overall adsorption rate of acetaminophen on activated carbon pellets. *Chem Eng J* 321:510–520
- Sagheer FAA, Al-Sughayer MA, Muslim S, Elsabee MZ (2009) Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. *Carbohydr Polym* 77:410–419
- Sellaoui L, Dotto GL, Gonçalves JO, Pinto LAA, Knani S, Lamine AB (2016) Equilibrium modeling of single and binary adsorption of Food Yellow 4 and Food Blue 2 on modified chitosan using a statistical physics theory: new microscopic interpretations. *J Mol Liq* 222:151–158
- Sharma S, Bhattacharya A (2017) Drinking water contamination and treatment techniques. *Appl Water Sci* 7:1043–1067
- Silverstein R, Webster X, Kiemle D (2005) Spectrometric identification of organic compounds
- Sips R (1948) Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *J Chem Phys* 16:490–495
- Souza PR, Dotto GL, Salau NPG (2017) Detailed numerical solution of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems. *Chem Eng Res Des* 122:298–307
- Vannini C, Domingo G, Marsoni M, De Mattia F, Labra M, Castiglioni S, Bracale M (2011) Effects of a complex mixture of therapeutic drugs on unicellular algae *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Aquat Toxicol* 101:459–465
- von Oepen B, Kördel W, Klein W (1991) Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106. *Chemosphere* 22:285–304
- Yang K, Peng J, Srinivasakannan C, Zhang L, Xia H, Duan X (2010) Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresour Technol* 101:6163–6169



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cej](http://www.elsevier.com/locate/cej)

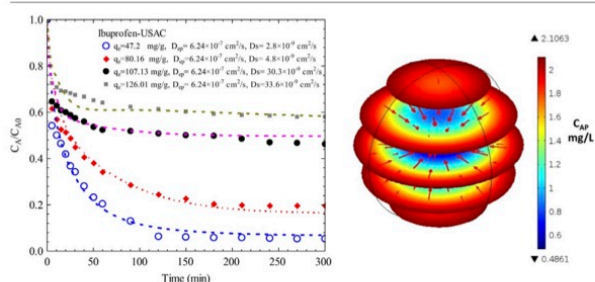
## Three-dimensional mass transfer modeling of ibuprofen adsorption on activated carbon prepared by sonication

A.C. Fröhlich<sup>a,b</sup>, R. Ocampo-Pérez<sup>c</sup>, V. Diaz-Blancas<sup>c</sup>, N.P.G. Salau<sup>a</sup>, G.L. Dotto<sup>a,b,\*</sup><sup>a</sup> Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, UFSM, Roraima Avenue 1000, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil<sup>b</sup> Department of Chemistry, Federal University of Santa Maria, UFSM, Roraima Avenue, 1000, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil<sup>c</sup> Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. M. Nava, 6, San Luis Potosí, SLP 78210, Mexico

### HIGHLIGHTS

- *PVSDM 3D* model was applied to ibuprofen adsorption on modified activated carbon.
- Ultrasound modification provided higher adsorption capacities for activated carbon.
- The ibuprofen molecule diffuses exclusively by surface diffusion.
- Surface diffusion coefficient values ranged from  $1.8 \times 10^{-9}$  to  $33.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
3D model  
Adsorption  
Ibuprofen  
Mass transfer  
Sonication

### ABSTRACT

A three-dimensional mass transfer model (pore volume and surface diffusion model, *PVSDM 3D*) was applied to elucidate the ibuprofen adsorption on standard (SAC) and ultrasound modified (USAC) activated carbons. Experimental isotherms and kinetic curves were constructed at pH 2.0 and 298 K. The results revealed that USAC presented higher values of surface area, pore diameter, pore volume and void fraction than SAC, demonstrating that the ultrasonic modification was efficient to improve the characteristics of activated carbon. The adsorption capacities obtained using USAC carbon were around 25% higher in relation to the obtained using SAC carbon. For both adsorbents, the Redlich–Peterson model was able to predict the isotherm data. At pH of 2.0, dispersive interactions  $\pi$ – $\pi$  and donor–acceptor interactions between the aromatic ring of ibuprofen and carbonyl groups of the activated carbons occurred. The concentration decay curves obtained with USAC required less time to reach equilibrium due to its modification of textural properties. The application of *PVSDM 3D* model evidenced that the  $D_s$  (surface diffusion coefficient) values for USAC were around 1.7 folds greater than those obtained by SAC, besides it was corroborated that the magnitude of total intraparticle flux is a function of time and position inside the particle. It was verified that the ibuprofen molecule diffuses exclusively by surface diffusion and that the diffusion in the pore volume can be neglected. The  $D_s$  values ranged from  $1.8 \times 10^{-9}$  to  $33.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

\* Corresponding author at: UFSM, 1000 Roraima Avenue, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil.

E-mail addresses: [raul.ocampo@uaslp.mx](mailto:raul.ocampo@uaslp.mx) (R. Ocampo-Pérez), [ninasalau@ufsm.br](mailto:ninasalau@ufsm.br) (N.P.G. Salau), [guilherme.dotto@ufsm.br](mailto:guilherme.dotto@ufsm.br) (G.L. Dotto).<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.020>

Received 9 January 2018; Received in revised form 4 February 2018; Accepted 5 February 2018

Available online 06 February 2018

1385-8947/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.



Nomenclature	
$1/n_F$	heterogeneity factor, dimensionless
$AIC$	Akaike information criterion, dimensionless
$ARE$	Average relative error, %
$a_{RP}$	Affinity coefficient, $L^\beta \text{ mg}^{-\beta}$
$C_A$	Concentration of adsorbate in aqueous solution, $\text{mg L}^{-1}$
$C_{A0}$	Initial concentration of adsorbate in aqueous solution, $\text{mg L}^{-1}$
$C_{Ap}$	Concentration of adsorbate inside the particle, $\text{mg L}^{-1}$
$C_{Ap} _{r=R}$	Concentration of adsorbate at $r = R$ , $\text{mg L}^{-1}$
$C_{Aexp}$	Experimental values of adsorbate concentration in aqueous solution, $\text{mg L}^{-1}$
$C_{Anum}$	Predicted values of adsorbate concentration in aqueous solution, $\text{mg L}^{-1}$
$C_e$	Concentration of adsorbate at the equilibrium, $\text{mg L}^{-1}$
$D_{AB}$	Molecular diffusion coefficient at infinite dilution, $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
$d$	Average pore diameter of the adsorbents, $\text{\AA}$
$D_{ep}$	Effective pore volume diffusion coefficient, $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
$D_S$	Surface diffusion coefficient, $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
$k_F$	Freundlich constant, $(\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$
$k_L$	External mass transfer coefficient, $\text{cm s}^{-1}$
$K_L$	Langmuir constant, $\text{L mg}^{-1}$
$k_{RP}$	Redlich–Peterson constant, $\text{L g}^{-1}$
$m$	Mass of adsorbent, g
$N_{AP}$	Mass transport due to pore volume diffusion, $\text{mg cm s}^{-1} \text{ L}^{-1}$
$N_{AS}$	Mass transport due to surface diffusion, $\text{mg cm s}^{-1} \text{ L}^{-1}$
$q$	Mass of adsorbate per gram of adsorbent varying with position and time, $\text{mg g}^{-1}$
$q_e$	Mass of adsorbate per gram of adsorbent at equilibrium, $\text{mg g}^{-1}$
$q_m$	Maximum adsorption capacity from the Langmuir model, $\text{mg g}^{-1}$
$q_t$	Mass of adsorbate per gram of adsorbent varying with time, $\text{mg g}^{-1}$
$r$	Position coordinate, cm
$R$	Adsorbent radius, cm
$R$ (%)	Removal percentage, %
$R^2$	Coefficient of determination, dimensionless
$R_{adj}$	Adjusted determination coefficient, dimensionless
$S$	External surface area per mass of adsorbent, $\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$
$S_A$	Specific surface area, $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
$SCDP$	Surface diffusion contribution percentage, %
$t$	Time, min or s
$V$	Volume of solution, mL
$V_p$	Pore volume of adsorbent, $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
<b>Greek symbols</b>	
$\beta$	Exponent of the Redlich–Peterson model, dimensionless
$\epsilon_p$	Void fraction of adsorbent, dimensionless
$\rho_p$	Apparent density of adsorbent, $\text{g cm}^{-3}$
$\rho_s$	Solid density of adsorbent, $\text{g cm}^{-3}$
$\tau$	Tortuosity of adsorbent, dimensionless
$\lambda_{max}$	Maximum wavelength of adsorbate molecule, nm
$\theta$	$C_A/C_{A0}$ , dimensionless

## 1. Introduction

In the last years, emerging contaminants such as pharmaceuticals has gained interest, since can cause adverse effects in human and wildlife, and the impact of these effects is still not quite understood. The concern of water contamination by these pharmaceutical compounds occurs because many of them are environmentally persistent, bio accumulative and endocrine disruptors [1,2]. The major causes of pharmaceutical contaminants in the environment are the large supply of medical treatments and medicines, vast accessibility, population rise and population ageing over the world. It leads to an extended discharge of pharmaceuticals in effluents, since a considerable part is eliminated unchanged into the environment by untreated and even treated sewage, once these compounds cannot be removed in the conventional treatment processes [3,4]. Among them, ibuprofen is a very common non-steroidal anti-inflammatory drug used as pain-relief. Recent studies show that ibuprofen is found in effluents, freshwater, groundwater and soil of different continents, therefore being a matter of concern [5–9].

Nowadays, there are several techniques capable of removing organic molecules from liquid matrices, such as, precipitation, air flotation, filtration, crystallization, chemical oxidation, chemical reduction, hydrolysis, reverse osmosis, adsorption, ion exchange, extraction, catalysis, among others [10,11]. Adsorption stands out because it has the advantage to be effective, economic, flexible, easy to design and to use, produces no by-products and has low-energy requirements [12,13]. An adsorption process is affected by the adsorbent's particularities, so that constantly new adsorbents and new techniques for removal contaminants are developed [14]. Activated carbon is an efficient, suitable and extensively used adsorbent [15,16]. There are several types of chemical and physical activation and the ultrasound modification technique is not much investigated. However, the ultrasound allows modification of the surface of organic materials by intense thermodynamic conditions operating at molecular level, granting new adsorption sites and increased porosity, consequently improving

adsorption characteristics [17–19].

Considering new adsorbent materials, with different porous structures, like activated carbon prepared by sonication, as presented in this research, the kinetic study is a key point. Kinetic adsorption study involves mathematical models that have been suggested to interpret and elucidate the adsorption phenomena. The models are usually divided in two different classes, which are adsorption reaction models and adsorption diffusion models. The first one considers that the adsorption kinetics is entirely controlled by the adsorption rate of the solute on the surface of the adsorbent and can be expressed in the same way as the rate of a chemical reaction. The second one, the most rational manner to predict the adsorption kinetics, considers diffusion through the liquid around the adsorbent particles, diffusion in the liquid present in the pores and the pore walls and adsorption and desorption among the adsorbate and the active sites [20–22]. Although mass transfer is important to complete explain adsorption kinetics, a considerable part of the studies is based on adsorption reaction models [22–24]. Moreover, diffusion models as *PVSDM* (pore volume and surface diffusion model) are present in the literature, but they are all focused in unidirectional modeling [25–28]. The development and application of *PVSDM* in 3D are scarce in the literature.

This work aimed to develop and apply a mass transfer model in a three-dimensional way, the pore volume and surface diffusion model (*PVSDM 3D*), to elucidate the ibuprofen adsorption onto standard and ultrasound modified activated carbons. Furthermore, a possible interaction mechanism was proposed. The activated carbons were developed by an alternative activation method (sonication) and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD),  $N_2$  adsorption isotherms (BET), scanning electron microscopy (SEM) and other techniques. In the adsorption studies, equilibrium and kinetic curves were constructed at pH of 2.0 and temperature of 298 K. A possible interaction mechanism was proposed on the basis in the pH effect, adsorbent/adsorbate characteristics and literature. Based on this evaluation, a detailed interpretation of the mass transfer on this system

was performed.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Raw materials, pharmaceutical and reagents

Vegetable activated carbon produced from babassu coconut husk was obtained from Peixe Bello Company (Brazil) and named standard activated carbon (SAC). The analytical grade reagents, ethanol (Vetec, 95%), NaOH (Vetec 99%) and HCl (37%) were purchased from Aproquímica (Brazil). Ibuprofen (purity of 98%, molecular weight of 206.28 g mol<sup>-1</sup>, λ<sub>max</sub> = 221 nm) was obtained from Sigma Aldrich (Brazil) and the solutions were prepared with 20% of ethanol for better solubilization. Deionized water was used to perform all procedures.

### 2.2. Preparation of ultrasound modified activated carbon

The ultrasound-assisted modification of activated carbon was performed by mixing 10 g of standard activated carbon (SAC) with 100 mL of deionized water. The mixture was treated by an ultrasonic processor (UP400S, Hielscher, Germany) of 400 W, equipped with a titanium sonotrode during 1 h, at frequency of 24 kHz, cycle of 1.00 and amplitude of 80%, without temperature control (these conditions were determined by preliminary studies). Then, the mixture was separated by sedimentation, the supernatant was removed and the solid was oven dried (Solab, SL-101, Brazil) at 313 K for 24 h and stored for further characterization and use. These samples were named ultrasound modified activated carbon (USAC).

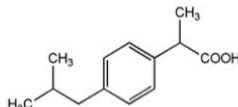
### 2.3. Characterization of activated carbons

Standard and ultrasonic modified activated carbons were characterized by FT-IR, XRD, BET, SEM and helium gas pycnometry. The particle diameter was also determined (sieve test). Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) (Shimadzu, Prestige 21, Japan) was performed to identify the functional groups of the samples [29]. X-ray powder diffractometry (XRD) was carried out to verify the amorphous/crystalline structure of the samples in a diffractometer (Rigaku, Miniflex 300, Japan) [30,31]. The N<sub>2</sub> adsorption isotherms were obtained in an adsorption analyzer (Micromeritics, ASAP 2020, USA) using the Brunauer, Emmet and Teller (BET) method, to estimate the specific surface area (S<sub>A</sub>, m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), pore volume (V<sub>p</sub>, cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) and average pore diameter (d, Å) [32,33]. Scanning electron microscopy (SEM) (Jeol, JSM-6010LV, Japan) was performed to verify the possible structural, morphological and textural changes induced by the ultrasound [31]. The solid density (ρ<sub>s</sub>, kg m<sup>-3</sup>) was determined by helium gas pycnometry (Ultrapyc, 1200e, Japan). The particle density (ρ<sub>p</sub>, kg m<sup>-3</sup>) was determined by Eq. (1) and the void fraction (ε<sub>p</sub>) was determined by Eq. (2):

$$V_p = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_s} \quad (1)$$

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s} \quad (2)$$

**Table 1**  
Molecular structure and physicochemical properties of ibuprofen.

Chemical formula	Molecular structure	Molecular weight (g mol <sup>-1</sup> )	Log (K <sub>ow</sub> )	pKa
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>		206.28	3.5	4.91

### 2.4. Adsorption experiments

Ibuprofen was used as pharmaceutical contaminant to perform all adsorption experiments. Molecular structure and physicochemical properties of ibuprofen are shown in Table 1 [34].

The adsorption experiments were performed in batch mode at 125 rpm using a shaker incubator (Splabor, SL-222, Brazil). Firstly, in preliminary tests, the initial pH effect was investigated from 2 to 10 (adjusted with 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaOH or HCl) at 298 K, with initial ibuprofen concentration of 25 mg L<sup>-1</sup>, contact time of 2 h, volume of solution of 25 mL and adsorbent dosage of 0.5 g L<sup>-1</sup>. Subsequently, at the best pH, kinetic curves were obtained with contact time from 0 to 300 min, at 298 K and different initial ibuprofen concentrations (25, 50, 100 and 150 mg L<sup>-1</sup>) using adsorbent dosage of 0.5 g L<sup>-1</sup> (these ibuprofen concentrations were selected since are common in some effluents [1,3–8], while the adsorbent dosage was based on preliminary tests). Lastly, equilibrium curves were performed, at the same best pH, at the temperature of 298 K, with initial ibuprofen concentration ranging from 0 to 100 mg L<sup>-1</sup> and adsorbent dosage of 0.5 g L<sup>-1</sup>. The equilibrium was judged reached when the ibuprofen concentration in the liquid did not present difference between three consecutive measures. After each experiment, the samples were centrifuged (LGI Scientific, DLC802B, Brazil) at 3000 rpm during 3 min and the remaining ibuprofen concentration in the liquid phase was determined by spectrophotometry at the maximum wavelength, using a spectrophotometer (Shimadzu, UV-2600, Brazil). To provide experimental accuracy, reproducibility and reliability of the data, the adsorption experiments were performed in triplicate and blanks were run in parallel. The ibuprofen removal percentage (R, %), equilibrium adsorption capacity (q<sub>e</sub>, mg g<sup>-1</sup>) and adsorption capacity at any time (q<sub>t</sub>, mg g<sup>-1</sup>) were determined by Eqs. (3)–(5), respectively:

$$R = \frac{C_{A0} - C_e}{C_{A0}} 100 \quad (3)$$

$$q_e = \frac{C_{A0} - C_e}{m} V \quad (4)$$

$$q_t = \frac{C_{A0} - C_A}{m} V \quad (5)$$

where, C<sub>A0</sub> is the initial ibuprofen concentration in the liquid phase (mg L<sup>-1</sup>), C<sub>e</sub> is the equilibrium ibuprofen concentration in the liquid phase (mg L<sup>-1</sup>), C<sub>A</sub> is the ibuprofen concentration in the liquid phase at any time (mg L<sup>-1</sup>), m is the amount of adsorbent (g) and V is the volume of solution (L).

## 3. Mathematical modeling

### 3.1. Equilibrium models

In order to obtain a mathematical relationship between the amount of ibuprofen in liquid phase (C<sub>e</sub>) and the amount of ibuprofen in the solid phase (q<sub>e</sub>) at equilibrium, some models were fitted to the experimental isotherms data. The traditional equilibrium models of Freundlich (Eq. (6)) [35], Langmuir (Eq. (7)) [36] and

Redlich–Peterson (Eq. (8)) [37] were used to represent the adsorption of ibuprofen on SAC and USAC. The Freundlich isotherm considers that the adsorption occurs on a heterogeneous surface and the active sites have different energies on which the adsorbed molecules are interactive [35]. The Langmuir isotherm implies a monolayer adsorption on the homogeneous surface on which the adsorbed molecules on the binding sites are not interactive [36]. The Redlich–Peterson isotherm model combines elements from both the Langmuir and Freundlich equations, and the mechanism of adsorption is a hybrid one and does not follow ideal monolayer adsorption [37].

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{k_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (8)$$

where,  $k_F$  is the Freundlich constant ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ( $\text{mg L}^{-1}$ ) $^{-1/n_F}$ ,  $1/n_F$  is the heterogeneity factor,  $q_m$  is the maximum adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$  is the Langmuir constant ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $k_{RP}$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) and  $a_{RP}$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) $^\beta$  are the Redlich–Peterson constants and  $\beta$  is the exponent of the Redlich–Peterson model.

The equilibrium parameters were estimated by nonlinear regression using the original form of the models. The estimation was based on the minimization of the least squares function using the Quasi-Newton method. The calculations were realized using the Statistic 9.1 software (Statsoft, USA). The fit quality was measured through determination coefficient ( $R^2$ ), adjusted determination coefficient ( $R_{adj}^2$ ), average relative error (ARE) and Akaike information criterion (AIC) [38].

### 3.2. Three-dimensional PVSDM model

The mass transfer from a perfectly stirred solution to the active sites of an adsorbent material must at least consider the following three consecutive stages: (i) external mass transfer; (ii) intraparticle diffusion; and (iii) adsorption on an active site. The most common mathematical models applied in the modeling of adsorption rate are the first and second order kinetic models, which have been developed taking into account only the stage (iii), ignoring the two initial stages of mass transfer. Its extensive application is due to the fact that, in most cases, a perfect fit of experimental data is obtained without mathematical complications [39]. However, its main disadvantage is that its kinetic constants vary without any tendency modifying the system operation conditions, which limits its use in scaling processes. Therefore, in this work we propose to apply a more realistic mathematical model and clearly identify the mechanisms of mass transfer that control the adsorption of ibuprofen onto activated carbons. The mathematical model was derived considering: i) intraparticle diffusion occurs by pore volume diffusion and surface diffusion, ii) the rate of adsorption on an active site is instantaneous, iii) the particles are rigid, homogeneous and isotropic, and iv) the convective transport inside the porous particle is negligible in comparison with diffusion. The model equations and initial and boundary conditions are as follows [28]:

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{mSk_L}{V}(C_A - C_{Ap|r=R}) \quad (9)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{AP}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ep} \nabla C_{AP} + D_s \rho_p \nabla q) \quad (10)$$

$$t = 0 \quad C_A = 0 \quad C_{AP} = 0 \quad (11)$$

$$D_s \rho_p \nabla q + D_{ep} \nabla C_{Ap|r=R} = k_L (C_A - C_{Ap|r=R}) \quad (12)$$

The model represented by Eqs. (9)–(12) is the three-dimensional general diffusional model (PVSDM 3D), where,  $t$  is the time (s);  $r$  is the coordinate (cm);  $R$  is the adsorbent radius (cm);  $C_A$  and  $C_{Ap}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ )

are the ibuprofen concentration in the solution and inside the particle, respectively, while  $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) represents the mass adsorbed of ibuprofen;  $k_L$  is the external mass transfer coefficient ( $\text{cm s}^{-1}$ );  $D_{ep}$  and  $D_s$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) are the effective pore and surface diffusion coefficients, respectively. In Eq. (9),  $C_{Ap|r=R}$  denotes the solute concentration inside the particle evaluated at boundary. Finally, if the rate of adsorption on an active site is instantaneous, the dependence of  $q$  with respect  $C_{Ap}$  is evaluated from an adsorption isotherm model represented by Eqs. (6)–(9).

### 3.3. Mathematical solution and parameters estimation

To solve numerically the PVSDM 3D model, it is necessary to estimate the mass transport parameters,  $k_L$ ,  $D_s$  and  $D_{ep}$ . The value of  $k_L$  was estimated by Eq. (13) which was proposed by Furusawa and Smith [40] and it is widely employed in stirred tank reactors.

$$k_L = -\frac{V}{mS} \left( \frac{d\theta}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (13)$$

where  $\theta = C_A/C_{A0}$ ,  $S$  is the external surface area per mass of adsorbent ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ) and, the term in parenthesis at the right end of Eq. (13) is the slope of the concentration decay at  $t = 0$ , and was estimated by using the first two data points of the concentration decay curve, at  $t = 0$  and  $t = 5$  min.

The values of  $D_{ep}$  were calculated from Eq. (14) which is a simplest and commonly used model based on the tortuosity factor,  $\tau$ .

$$D_{ep} = \frac{D_{AB} \varepsilon_p}{\tau} \quad (14)$$

Leyva-Ramos and Geankoplis [20] studied the intraparticle diffusion of several organic compounds in activated carbon. These authors recommended  $\tau = 3.5$  for activated carbon. The  $D_{AB}$  values were estimated from the Wilke and Chang correlation, as presented by Souza et al. [22].

Finally, the value of  $D_s$  was estimated from the diffusional model fit to the experimental data using an evolutionary algorithm. Such algorithm tries to minimize the error function (Eq. (15)) through stochastic procedures. This method might develop slower convergence in comparison with gradient-based methods, but a larger lookup field can be set ensuring the finding of global minimum.

$$\text{error} = \int_{t=0}^{t=300} (C_{A\text{exp}} - C_{A\text{num}})^2 dt \quad (15)$$

## 4. Results and discussion

### 4.1. Characteristics of activated carbons

The FT-IR spectra of SAC (standard activated carbon) and USAC (ultrasound modified activated carbon) are depicted in Fig. 1S (supplementary material). It can be observed that both spectra are very similar, presenting the same vibrational bands. The broad band between 3400 and 3500  $\text{cm}^{-1}$  refers to the stretching vibration mode of O–H groups and N–H groups that appear to be overlapped [29,41]. The sharp band around 2300  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to a weak C≡C stretching band and also to a weak C≡N stretching band that are characterized to appear on this region [29]. The several weak and sharp bands appearing from 1300 to 1600  $\text{cm}^{-1}$  can be addressed to stretching vibration of C=C (unconjugated linear alkenes), to skeletal vibrations involving C–C stretching within the ring, that frequently occur as doublets, depending on the nature of the ring substituents and also to O–H bending vibrations, which are weaker in this region [29]. The broad band from 1000 to 1200  $\text{cm}^{-1}$  can be assigned to the stretching of C–O groups coupled with C–C stretching vibration [29].

The XRD patterns of SAC and USAC are shown in Fig. 2S (a) and (b) (supplementary material), respectively. The figure displays two distinct

diffraction peaks with similar signal intensities of graphitic carbon for both materials, indicating similar structures. The peaks are located between 20–30° and 40–50°. The first one can be attributed to a disordered aromatic carbon structure and the second to organized carbon, thus indicating an amorphous structure [15,42].

The N<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherms of SAC and USAC are shown in Fig. 3S(a) and (b) (supplementary material), respectively. Both materials presented the same isotherm type, with a hysteresis loop, that is typical of micro/mesoporous solids, with a flat adsorption branch and a little inclined desorption branch [10,32,43]. The pore size distribution is illustrated in Fig. 4S (supplementary material). It is possible to confirm from the Figure that SAC and USAC are micro/mesoporous materials with pore diameter mainly concentrated in the range from 3 to 10 nm. The characteristics of SAC and USAC determined by BET, BJH and gas pycnometry are shown in Table 2. It can be observed that USAC presented higher values of surface area, pore diameter, pore volume and void fraction than SAC. The surface area increased in 90 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, the pore volume increased 33% and the void fraction increased in 18%.

Fig. 1(a) to (f) show the SEM images of SAC and USAC with 300×, 3000× and 5000× magnification. From Fig. 1(a) and (b) with 300× magnification we can see that SAC presented agglomerate particles while USAC presented disperse particles. Moreover, Fig. 1(c) and (e) of the SAC with 3000× and 5000× of magnification, respectively, show an irregular surface and some disruption and failures with randomly dispersed cavities [31,42]. However, after the ultrasonic treatment (Fig. 1(d) and (f)), with 3000× and 5000× of magnification, respectively, a rougher surface was observed, with more cavities and protuberances. The surface modifications induced by the ultrasonic treatment can facilitate the diffusion phenomena to the internal sites. It creates a better material for the adsorption objective, in which, accommodates the adsorbate molecules more easily, increasing adsorption capacity. [19,22,31,44].

Based on the characterization techniques including FT-IR, XRD, N<sub>2</sub> adsorption isotherms, gas pycnometry and SEM, we can affirm that USAC presented better characteristics than SAC for adsorption purposes. Both materials were amorphous and presented typical functional groups of vegetable activated carbons. However, USAC presented greater average pore diameter, pore volume, surface area, void fraction and smaller particle density than SAC. The better characteristics of USAC can be explained by the hot spot theory. During the sonication under extreme thermodynamic conditions at molecular level, cavities are formed on the liquid. The breakdown of these cavities discharge liquid jets at high velocities, conducting to modifications into the activated carbon surface characteristics [19,22].

#### 4.2. Adsorption isotherm

The equilibrium isotherms for ibuprofen adsorption on SAC and USAC are presented in Fig. 2. The isotherms were constructed at pH 2.0, C<sub>0</sub> = 0–100 mg L<sup>-1</sup>, m/V = 0.5 g L<sup>-1</sup> and 298 K (see pH effect in section 4.4). At low equilibrium concentrations, the isotherms presented an inclined portion indicating high affinity between activated carbons and ibuprofen. At high equilibrium concentrations, the amount adsorbed approaches to a limiting value and a plateau can be observed. The same isotherm shape was also found in the adsorption of ketoprofen, naproxen, ibuprofen and diclofenac onto activated carbon at 298 K [45]. It can be seen that the isotherm of ibuprofen on USAC was more inclined and the plateau was attained with higher q<sub>e</sub> values, in relation to the SAC isotherm. The maximum experimental adsorption capacities were 107.1 and 85.0 mg g<sup>-1</sup> for USAC and SAC, respectively. These findings confirm that the ultrasound treatment of the activated carbon was able to improve the adsorbent characteristics, and also, increase the adsorption potential of this material. Additionally, both isotherms showed the L behaviour according to Giles classification [39,40] confirming a high affinity between ibuprofen molecules and

adsorbent surface, suggesting that the aromatic rings of ibuprofen were adsorbed parallel to the carbon surface and there is no major competition between contaminate molecules and water molecules for the active adsorption centres on the carbon surface.

Based on the curves shape, Freundlich, Langmuir and Redlich–Peterson models were selected to represent the ibuprofen adsorption on both adsorbents. Table 3 shows the equilibrium parameters for the adsorption of ibuprofen on SAC and USAC. Based on the higher value of the coefficient of determination (R<sup>2</sup> = 0.9985), higher value of the adjusted coefficient of determination (R<sup>2</sup><sub>adj,dbnd</sub> = 0.9977), lower value of the Akaike information criterion (AIC = 9.31) and lower value of the average relative error (ARE = 1.53%), it can be verified that the Redlich–Peterson model was the most appropriate to represent the equilibrium data for ibuprofen. So, this model can be used as relation between C<sub>e</sub> and q<sub>e</sub> in order to solve the PVSDM 3D model.

#### 4.3. PVSDM 3D results

Concentration decay curves were obtained at pH 2.0, 298 K and different initial ibuprofen concentrations (25, 50, 100 and 150 mg L<sup>-1</sup>), using adsorbent dosage of 0.5 g L<sup>-1</sup>. The results are depicted in Fig. 3a and c, respectively, for SAC and USAC. It can be noted that the treatment with ultrasound increased the adsorption rate of ibuprofen, mainly at low masses adsorbed at equilibrium. For example, for a value of q<sub>e</sub> = 43.20 and 47.2 mg g<sup>-1</sup>, the adsorption equilibrium was achieved in 300 and 120 min for SAC and USAC carbons, respectively, indicating that the ultrasound treatment increased by 2.5 folds the adsorption rate, which is attributed mainly to the augment of the pore total volume and, consequently, of the pore average size what allows that ibuprofen diffuses much faster on USAC sample.

PVSDM 3D model was employed considering a value of D<sub>AB</sub> of 4.71 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, values of D<sub>ep</sub> = 5.3 × 10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> and D<sub>sp</sub> = 6.24 × 10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> for SAC and USAC, respectively. The values of k<sub>L</sub> estimated were ranged from 0.0091 to 0.012 cm s<sup>-1</sup> for SAC carbon and from 0.011 to 0.018 cm s<sup>-1</sup> for USAC sample. In Fig. 3a and c it is also possible to observe the prediction of the PVSDM 3D model, where it is clearly noted that diffusional model interprets the experimental data adequately. Also, it is clear that values of D<sub>S</sub> in the USAC carbon are on average 1.7 folds greater than those obtained in SAC sample. These higher values of D<sub>S</sub> represents greater intraparticle mass transport in the USAC carbon, which is reflected in Fig. 3b and d, where the intraparticle concentration profiles (C<sub>AP</sub>) are plotted for adsorbed masses of q<sub>e</sub> = 43.20 and 47.2 mg g<sup>-1</sup> at 2.5 h. It is clear that the direction of the mass transport converges toward the center of the particle, and that, due to a higher value of D<sub>S</sub> for USAC carbon there are less gradients of concentration in the solid phase, which means less time to reach the adsorption equilibrium.

Surface diffusion is the transport of the adsorbate molecules along the pore surface of the adsorbent, and its driving force is the surface concentration gradient, q, whereas pore volume diffusion refers to the movement of the adsorbate due to concentration gradients in the fluid-phase (i.e., molecular mechanisms), and is affected by the geometry of pore. Of these two intraparticle transport mechanisms,

Table 2  
Characteristics of SAC and USAC determined by BET, BJH and gas pycnometry.

Characteristics*	SAC	USAC
BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	639.9 ± 2.1	731.3 ± 1.0
Average pore diameter (nm)	3.88 ± 0.01	4.15 ± 0.02
Particle diameter, d <sub>p</sub> (μm)	326 ± 20	326 ± 20
Solid density, ρ <sub>s</sub> (kg cm <sup>-3</sup> )	2110 ± 10	2110 ± 10
Particle density, ρ <sub>p</sub> (kg cm <sup>-3</sup> )	1278 ± 10	1131 ± 10
Pore volume, V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.308 ± 0.02	0.410 ± 0.01
Void Fraction, ε	0.394 ± 0.02	0.464 ± 0.01

\* Mean ± standard error for 3 measurements.

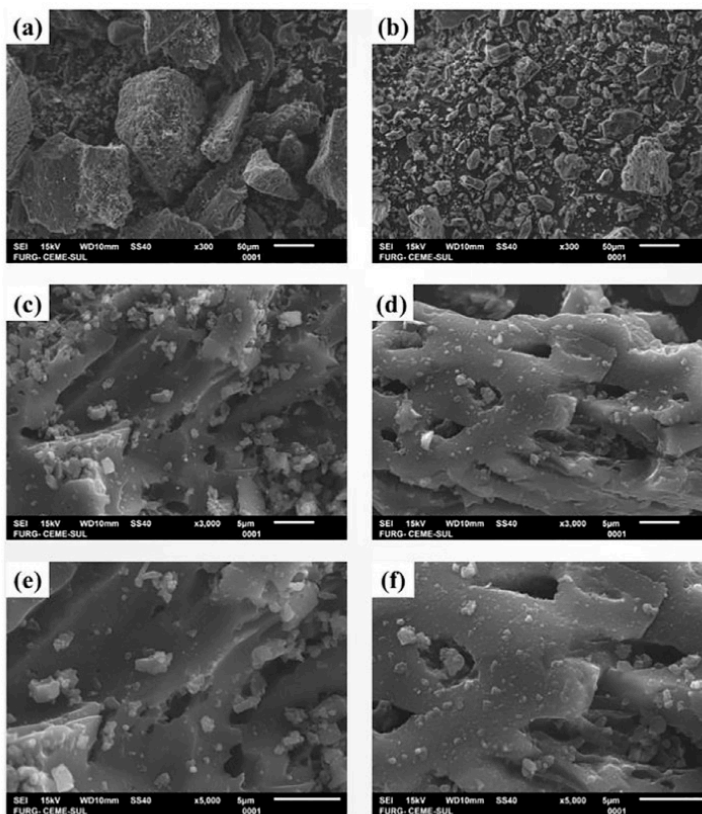


Fig. 1. SEM images of (a) SAC 300 × (b) USAC 300 × (c) SAC 3000 × (d) USAC 3000 × (e) SAC 5000 × (f) USAC 5000 ×.

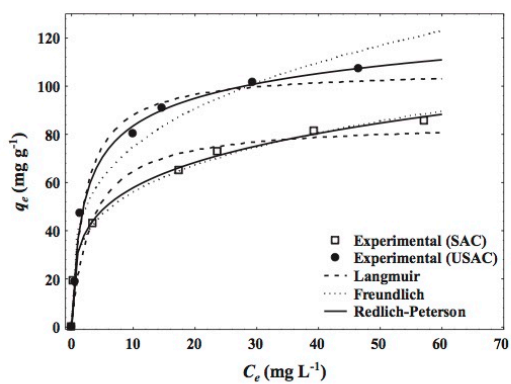


Fig. 2. Equilibrium isotherms curves for ibuprofen adsorption on SAC and USAC ( $\text{pH} = 2.0$ ,  $C_0 = 0\text{--}100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m/V = 0.5 \text{ g L}^{-1}$  and  $298 \text{ K}$ ).

surface diffusion seems to control in systems where the adsorption capacity is very high, such is the case when activated carbon is used to remove aromatic compounds. On the other hand, the pore volume diffusion governs the process for the adsorption of large molecules on carbon materials where the time to reach equilibrium is very long [46].

To corroborate the mechanism governing the intraparticle diffusion

Table 3  
Equilibrium parameters for the ibuprofen adsorption on SAC and USAC.

Model	SAC	USAC
<i>Freundlich</i>		
$k_F (\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-1/nf}$	30.69	39.54
$1/n_f$	0.2620	0.2771
$R^2$	0.9961	0.9671
$R_{adj}^2$	0.9954	0.9606
AIC	15.88	34.38
ARE (%)	3.53	14.82
<i>Langmuir</i>		
$q_m (\text{mg g}^{-1})$	84.94	106.79
$k_L (\text{L mg}^{-1})$	0.3201	0.4696
$R^2$	0.9629	0.9882
$R_{adj}^2$	0.9555	0.9859
AIC	31.71	27.20
ARE (%)	12.67	5.40
<i>Redlich-Peterson</i>		
$a_{RP} (\text{L mg}^{-1})^\beta$	6.80	0.92
$K_{RP} (\text{L g}^{-1})$	240.02	69.22
$\beta$	0.7745	0.8985
$R^2$	0.9985	0.9952
$R_{adj}^2$	0.9977	0.9929
AIC	9.31	20.85
ARE (%)	1.53	5.45

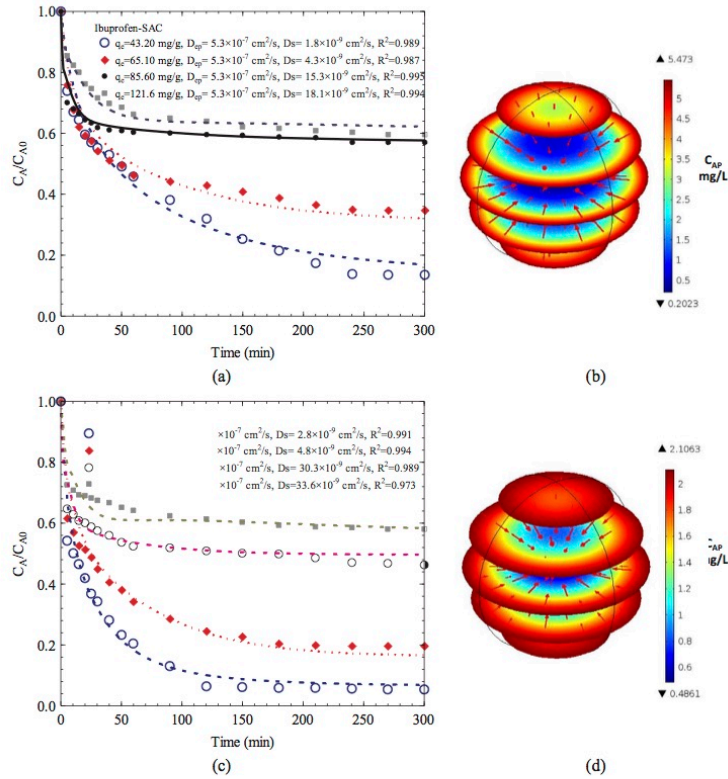


Fig. 3. Concentration decay curves of ibuprofen and evolution of the intraparticle profiles on (a, b) SAC and (c, d) USAC carbons. The lines represent the prediction of the PVSDM 3D model.

of ibuprofen on both materials, the contributions of mass transport due to pore volume,  $N_{AP}$ , and corresponding to the surface diffusion,  $N_{AS}$ , were estimated by the following equations [28]:

$$\mathbf{N}_{AP} = -D_{sp} \nabla C_{AP} \quad (16)$$

$$\mathbf{N}_{AS} = -D_s \rho_p \nabla q \quad (17)$$

As an example, the values of  $N_{AP}$  and  $N_{AS}$  for the ibuprofen-USAC system at  $q_e = 47.2 \text{ mg g}^{-1}$  are plotted in Fig. 4a and b, respectively. The arrows in both figures indicate the direction of  $\mathbf{N}_{AP}$  and  $\mathbf{N}_{AS}$ , and the color represents its magnitude. In both Figures, the red color represents the maximum values of  $\mathbf{N}_{AP}$  and  $\mathbf{N}_{AS}$  while the blue color indicates the minimum values. From these figures it is evident that both mechanisms of mass transport occur simultaneously, but their magnitude is a function of time and position within the particle. At short times, the highest values of  $N_{AP}$  and  $N_{AS}$  are obtained near the external surface of the particle, while at long times they increase near the center of the particle. Also, it can be observed that the greater value of  $N_{AS}$  advances establishing a front towards the center of the particle, followed by the front of  $N_{AP}$  of minor magnitude. Additionally, both figures reveal that independently of time, the maximum and minimal  $N_{AS}$  values are two orders of magnitude higher than the values of  $N_{AP}$ , suggesting that the surface flux is more important than the pore volume.

From the values of  $\mathbf{N}_{AP}$  and  $\mathbf{N}_{AS}$ , it is possible to calculate the surface diffusion contribution percentage ( $SDCP$ ) with respect to the total intraparticle diffusion by using the following equation:

$$SDCP\% = \frac{\|\mathbf{N}_{AS}\|}{\|\mathbf{N}_{AS}\| + \|\mathbf{N}_{AP}\|} \times 100 \quad (18)$$

In Fig. 5 is presented the evolution of  $SDCP\%$  as a function of contact time. It can be seen that at 60 min,  $SDCP\%$  ranged from 96.9 to 99.6%. At 180 min,  $SDCP\%$  ranged from 98.6 to 99.3% and, at 300 min,  $SDCP\%$  ranged from 98.7 to 98.9%. It is clear that regardless of contact time and position, the contribution of surface diffusion is close to 100%, corroborating that at low values of  $q_e$ , ibuprofen diffuses exclusively by surface diffusion and the pore volume diffusion mechanism can be discarded. For the case of SAC carbon, at low masses adsorbed at equilibrium of ibuprofen the results obtained showed a minimal value of  $SDCP\% = 95\%$ , corroborating that surface diffusion is also the main intraparticle diffusion mechanism.

#### 4.4. pH effect and possible interaction mechanism

As presented in section 3.2, in a liquid phase adsorption process, it is necessary consider the following steps: (i) external mass transfer, (ii) intraparticle diffusion and (iii) adsorption on an active site [22,26,28,39]. Based on the results of PVSDM 3D model, presented in section 4.3, (i) external mass transfer and (ii) intraparticle diffusion were elucidated. In this section, the possible interaction mechanism is presented to elucidate the step (iii) (adsorption on an active site). The interaction mechanism was proposed on the basis in the pH effect, adsorbent/adsorbate characteristics and literature [47–49]. For SAC and USAC, the ibuprofen adsorption was increased with the pH

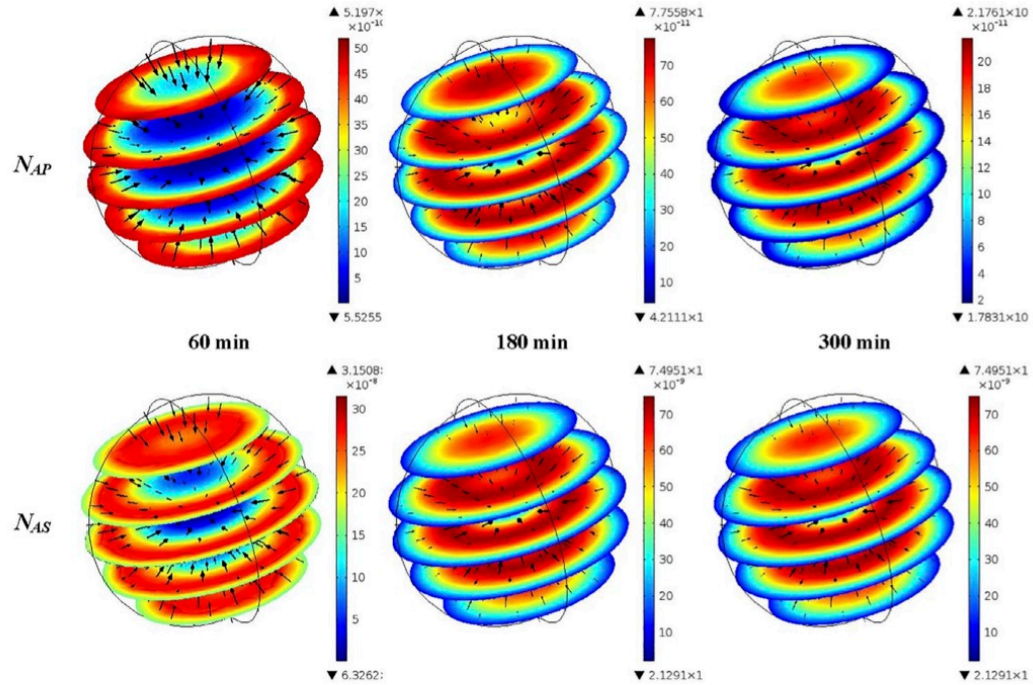


Fig. 4. Evolution of magnitude and direction of (a)  $N_{AP}$  and (b)  $N_{AS}$  during the adsorption of ibuprofen on USAC carbon.

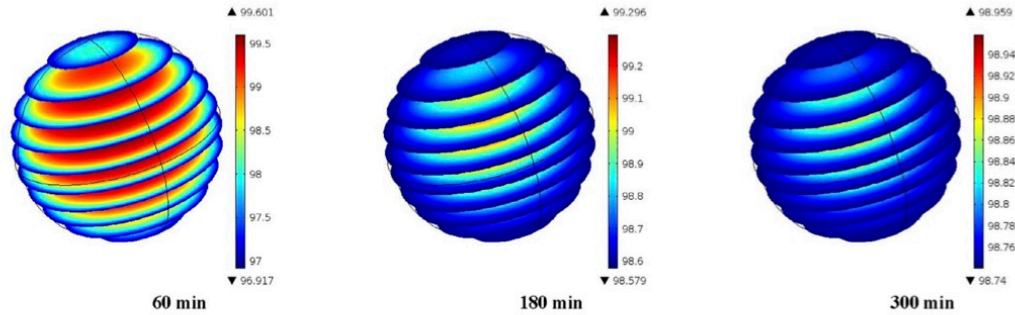


Fig. 5. Evolution of  $SDCP\%$  for ibuprofen transport inside USAC carbon as a function of contact time.

decrease from 10 to 2, being the higher values of removal percentage and adsorption capacity found at pH of 2.0. Iovino et al. [47] studied the ibuprofen adsorption onto activated carbons, in the same pH range, and found best results also at pH of 2.0. At pH of 2.0, the surface of SAC and USAC are positively charged, since the point of zero charge of these materials ( $pH_{ZPC}$ , determined by the eleven points experiment) was respectively, 6.5 and 6.8. In parallel, 99.6% of the ibuprofen (pKa from 4.13 to 4.91) molecules are in its non-ionized form [47–49]. Then, it is possible to understand that donor–acceptor interactions between the aromatic ring of ibuprofen and the surface carbonyl groups of SAC/USAC can be occurred.

## 5. Conclusion

A three-dimensional mass transfer model (*PVSDM 3D*) was applied

to study the ibuprofen adsorption on standard (SAC) and ultrasound modified (USAC) activated carbons. FT-IR, XRD, BET, SEM and gas helium picnometry analyses revealed that the ultrasound activation was able to produce an activated carbon with better characteristics, like, average pore diameter, pore volume, surface area and void fraction, in relation to the standard material. These textural modifications caused an increase in the ibuprofen adsorption capacity from 85.0 (SAC) to 107.1  $\text{mg g}^{-1}$  (USAC).

*PVSDM 3D* model was able to predict the concentration decay curves for all studied systems. The values of surface diffusion coefficient ( $D_s$ ) ranged from  $1.8 \times 10^{-9}$  to  $18.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  for SAC and from  $2.8 \times 10^{-9}$  to  $33.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  for USAC. As consequence, a faster adsorption rate was verified for USAC. This trend can be also attributed to the better characteristics of USAC. For all studied conditions, the minimal value of  $SDCP\%$  was 95%, demonstrating that surface diffusion

is the main intraparticle diffusion mechanism. Finally, it can be stated that donor–acceptor interactions between the aromatic ring of ibuprofen and the surface carbonyl groups of SAC/USAC occurred.

#### Acknowledgements

The authors would like to thank CAPES (Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel), CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) and FAPERGS for the financial support.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.020>.

#### References

- Montes-Grajales, M. Fennix-Agudelo, W. Miranda-Castro, Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: a review, *Sci. Total Environ.* 595 (2017) 601–614, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.286>.
- C. Vannini, G. Domingo, M. Marsoni, F. De Mattia, M. Labra, S. Castiglioni, M. Bracale, Effects of a complex mixture of therapeutic drugs on unicellular algae *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Aquat. Toxicol.* 101 (2011) 459–465, <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2010.10.011>.
- S. Comber, M. Gardner, P. Sörme, D. Leverett, B. Ellor, Active pharmaceutical ingredients entering the aquatic environment from wastewater treatment works: a cause for concern? *Sci. Total Environ.* 613–614 (2017) 538–547, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.101>.
- M.R. Pino-Otín, S. Muñoz, J. Val, E. Navarro, Effects of 18 pharmaceuticals on the physiological diversity of edaphic microorganisms, *Sci. Total Environ.* 595 (2017) 441–450, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.002>.
- W.C. Li, Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil, *Environ. Pollut.* 187 (2014) 193–201, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.015>.
- R. Gibson, J.C. Durán-Álvarez, K.L. Estrada, A. Chávez, B. Jiménez Cisneros, Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico, *Chemosphere* 81 (2010) 1437–1445, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.006>.
- F. Chen, G.G. Ying, L.X. Kong, L. Wang, J.L. Zhao, L.J. Zhou, L.J. Zhang, Distribution and accumulation of endocrine-disrupting chemicals and pharmaceuticals in wastewater irrigated soils in Hebei, China, *Environ. Pollut.* 159 (2011) 1490–1498, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2011.03.016>.
- J. Gibbs, H.A. Heckathorn, M.T. Meyer, F.R. Klapinski, M. Alebus, R.L. Lippincott, Occurrence and partitioning of antibiotic compounds found in the water column and bottom sediments from a stream receiving two wastewater treatment plant effluents in Northern New Jersey, *Sci. Total Environ.* 458–460 (2013) (2008) 107–116, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.076>.
- S. Kleywegt, V. Pileggi, P. Yang, C. Hao, X. Zhao, C. Rocks, S. Thach, P. Cheung, B. Whitehead, Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada – occurrence and treatment efficiency, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 1481–1488, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.010>.
- S. Sharma, A. Bhattacharya, Drinking water contamination and treatment techniques, *Appl. Water Sci.* 7 (2017) 1043–1067, <http://dx.doi.org/10.1007/s13201-016-0455-7>.
- V.J. Inglezakis, S.G. Pouloupoulos, Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier Sci. B V., 2006 doi: 10.1016/B978-0-44452783-7/50003.
- G.Z. Kyzas, J. Fu, N.K. Lazaridis, D.N. Bikiaris, K.A. Matis, New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials, *J. Mol. Liq.* 209 (2015) 87–93, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.025>.
- A. Bonilla-Petriciolet, D.I. Mendoza-Castillo, H.E. Reynel-Avila, Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, 2017. <https://books.google.com/books?hl=ar&lr=&id=LwUcBQAAQBAJ&pgis=1>.
- L.A. Al-Khateeb, S. Almotiry, M.A. Salam, Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets, *Chem. Eng. J.* 248 (2014) 191–199, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.023>.
- A.R. Hidayu, N. Muda, Preparation and characterization of impregnated activated carbon from palm kernel shell and coconut shell for CO<sub>2</sub> capture, *Procedia Eng.* 148 (2016) 106–113, <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.463>.
- C.P. Bergmann, Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications, 2015, <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1>.
- D.S.P. Franco, E.H. Tanabe, D.A. Bertuol, G.S. Dos Reis, É.C. Lima, G.L. Dotto, Alternative treatments to improve the potential of rice husk as adsorbent for methylene blue, *Water Sci. Technol.* 75 (2017) 296–305, <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2016.504>.
- G.L. Dotto, J.M. Cunha, C.O. Calgato, E.H. Tanabe, D.A. Bertuol, Surface modification of chitin using ultrasound-assisted and supercritical CO<sub>2</sub> technologies for cobalt adsorption, *J. Hazard. Mater.* 295 (2015) 29–36, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.009>.
- G.L. Dotto, J.M.N. Santos, I.L. Rodrigues, R. Rosa, F.A. Pavan, E.C. Lima, Adsorption of methylene blue by ultrasonic surface modified chitin, *J. Colloid Interface Sci.* 446 (2015) 133–140, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.046>.
- R. Leyva-Ramos, C.J. Geankoplis, Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids, *Chem. Eng. Sci.* 40 (1985) 799–807, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(85\)85032-6](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(85)85032-6).
- H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, Q. Zhang, Critical review in adsorption kinetic models, *J. Zhejiang Univ. A* 10 (2009) 716–724, <http://dx.doi.org/10.1631/jzus.A0820524>.
- P.R. Souza, G.L. Dotto, N.P.G. Salau, Detailed numerical solution of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems, *Chem. Eng. Res. Des.* 122 (2017) 298–307, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.04.021>.
- M. Ghasemi, S. Mashhadi, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, V.K. Gupta, Microwave-assisted synthesis of tetraethylenepentamine functionalized activated carbon with high adsorption capacity for Malachite green dye, *J. Mol. Liq.* 213 (2016) 317–325, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.048>.
- K.Y.A. Lin, W. Der Lee, Highly efficient removal of Malachite green from water by a magnetic reduced graphene oxide/zeolitic imidazolate framework self-assembled nanocomposite, *Appl. Surf. Sci.* 361 (2016) 114–121, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.108>.
- L. Largarite, J. Laminie, Modelling the lead concentration decay in the adsorption of lead onto a granular activated carbon, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 474–481, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.020>.
- R. Ocampo-Pérez, R. Leyva-Ramos, J. Rivera-Utrilla, J.V. Flores-Cano, M. Sánchez-Polo, Modeling adsorption rate of tetracyclines on activated carbons from aqueous phase, *Chem. Eng. Res. Des.* 104 (2015) 579–588, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.09.011>.
- R. Ocampo-Pérez, R. Leyva-Ramos, P. Alonso-Davila, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Modeling adsorption rate of pyridine onto granular activated carbon, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 133–141, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.09.002>.
- R. Ocampo-Pérez, C.G. Aguilar-Madera, V. Díaz-Blancas, 3D modeling of overall adsorption rate of acetaminophen on activated carbon pellets, *Chem. Eng. J.* 321 (2017) 510–520, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.137>.
- D.J.K. Robert, M. Silverstein, Francis X. Webster, Spectrometric identification of organic compounds, *J. Mol. Struct.* 512 (2005), [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860\(76\)87024-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2860(76)87024-X).
- F.A.A. Sagheer, M.A. Al-Sughayer, S. Muslim, M.Z. Elabee, Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf, *Carbohydr. Polym.* 77 (2009) 410–419, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.032>.
- D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, J. Michae, J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, I. Charles, ning Electron micros id X-ray microanalysis, n.d.
- S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319, <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- R. Leyva-Ramos, R. Ocampo-Pérez, J. Mendoza-Barron, External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth, *Chem. Eng. J.* 183 (2012) 141–151, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.046>.
- E. Estevez, J.M. Hernandez-Moreno, J.R. Fernandez-Vera, M.P. Palacios-Díaz, Ibuprofen adsorption in four agricultural volcanic soils, *Sci. Total Environ.* 468–469 (2014) 406–414, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.068>.
- H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem. A* 57 (1906) 385–470.
- I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403, <http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- O. Redlich, D.L. Peterson, A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.* 63 (1959), <http://dx.doi.org/10.1021/j150576a611> 1024–1024.
- G.L. Dotto, J.A.V. Costa, L.A.A. Pinto, Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 1137–1143, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.029>.
- G. Marbán, L.A. Ramírez-Montoya, H. García, J.A. Menéndez, A.M.A. Montes-Morán, Load-dependent surface diffusion model for analyzing the kinetics of protein adsorption onto mesoporous materials, *J. Colloid Interface Sci.* 511 (2017) 27–38, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.091>.
- T. Furusawa, J.M. Smith, Fluid-particle and intraparticle mass transport rates in slurries, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 12 (1973) 197–203.
- K. Yang, J. Peng, C. Srinivasakannan, L. Zhang, H. Xia, X. Duan, Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 6163–6169, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.001>.
- K.K. Beltrame, A.L. Cazetta, P.S.C. de Souza, L. Spessato, T.L. Silva, V.C. Almeida, Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves, *Ecotoxicol. Environ. Safety* 147 (2018) 64–71, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.034>.
- D.D. Do, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, 1998, <http://dx.doi.org/10.1142/9781860943829>.
- D.M. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption processes, 1984, [http://dx.doi.org/10.1016/0255-2701\(85\)80013-1](http://dx.doi.org/10.1016/0255-2701(85)80013-1).
- R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blázquez, Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product, *Chem. Eng. J.* 211–212 (2012) 310–317, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.099>.
- R. Ocampo-Pérez, R. Leyva-Ramos, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, Role of pore volume and surface diffusion in the adsorption of aromatic compounds on activated carbon, *Adsorption* 19 (2013) 945–957, <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-013->



A.C. Fröhlich et al.

*Chemical Engineering Journal* 341 (2018) 65–74

- 9502-y.
- [47] P. Iovino, S. Canzano, S. Capasso, A. Erto, D. Musmarra, A modeling analysis for the assessment of ibuprofen adsorption mechanism onto activated carbons, *Chem. Eng. J.* 277 (2015) 360–367, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.097>.
- [48] D. Bahamon, L. Carro, S. Guri, L.F. Vega, Computational study of ibuprofen removal from water by adsorption in realistic activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.* 498 (2017) 323–334, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.068>.
- [49] H. Guedidi, L. Reinert, Y. Soneda, N. Bellakhal, L. Duclaux, Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths, *Arabian J. Chem.* 10 (2017) 3584–3594, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.007>.