



213 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO PH E DO TEMPO DE CONTATO NA REMOÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO DE SOLUÇÃO AQUOSA POR PROCESSO DE ADSORÇÃO UTILIZANDO NANOTUBOS DE TITANATO DE HIDROGÊNIO

Renata Treméa⁽¹⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS). Atualmente, mestranda no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA) pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), atuando na linha de pesquisa de tratamento de águas de abastecimento e residuárias.

Fatima de Jesus Bassetti⁽²⁾

Professora Dra. do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da UTFPR.

Rosângela Bergamasco⁽³⁾

Professora Dra. do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da UTFPR.

Lucila Adriani Coral⁽⁴⁾

Professora Dra. do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da UTFPR.

Endereço⁽¹⁾: R. Dep. Heitor Alencar Furtado, 5000 - Campo Comprido - Curitiba – PR – CEP: 81280-340 - Brasil - Tel: +55 (41) 3279-6800 - e-mail: tremearenata@gmail.com.

RESUMO

Tendo em vista o crescimento populacional e o aumento do consumo de fármacos, um aumentado da diversidade dessas substâncias nos efluentes tem sido observada. A demanda por produtos químicos de uso corriqueiro, como medicamentos e produtos de higiene pessoal, acaba atingindo o meio ambiente como destino final. Novas tecnologias de tratamento vêm sendo estudadas a fim de eliminar estes contaminantes emergentes. Esta pesquisa tem como principal objetivo investigar a influência do tempo de contato e da variação do pH para a remoção de diclofenaco sódico em soluções aquosas pelo processo de adsorção utilizando Nanotubos de Titanato de Hidrogênio. Para isso, foram realizados testes com diferentes valores de pH em períodos de tempo distintos utilizando 5 mg de massa do adsorvente e uma solução de 6 mg/L do fármaco. Os resultados obtidos no teste de influência do pH demonstraram que a melhor condição de remoção ocorre em pH 2. Na investigação da influência do tempo de contato, foi possível obter uma remoção de até 79% do fármaco para um tempo de 9 horas de contato. Os nanotubos se apresentaram com um bom adsorvente para remoção do diclofenaco sódico, considerando que teve uma alta remoção do fármaco neste estudo.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorvente, tecnologias de tratamento, contaminantes emergentes.

INTRODUÇÃO

O crescente aumento global na produção de produtos químicos está atrelado ao aumento da poluição do meio ambiente, incluindo todos os compartimentos ambientais e causando preocupações relacionadas à saúde humana e à matriz ambiental. Materiais e produtos químicos têm se tornado cada vez mais complexos, com novos métodos de síntese e propriedades vantajosas para o mercado. Isso se traduz em problemas adicionais de efeitos ambientais tanto no presente, quanto no futuro (KÜMMERER et al., 2019).

De acordo com o Programa Mundial de Avaliação da Água das Nações Unidas, a United Nations World Water Assessment Programme (WWAP, 2018), a demanda global por água vem aumentando a uma taxa de aproximadamente 1% ao ano em virtude do crescimento populacional, desenvolvimento econômico, entre outros fatores, e a tendência é de que essa demanda continue crescendo significativamente nas próximas duas décadas. A degradação da qualidade da água está cada vez mais acentuada a nível mundial, tendo em vista o desenvolvimento industrial e intensa produtividade agrícola (TRINDADE, 2016). Para Buzelli e Santino (2013), a exploração não-sustentável deste recurso natural é um dos principais problemas relacionados à escassez e qualidade inadequada da água.

Muitos micropoluentes, incluindo produtos farmacêuticos, antibióticos, herbicidas, pesticidas, produtos de higiene pessoal, entre outros, têm sido frequentemente detectados em diferentes corpos d'água no mundo todo (YE et al., 2019), tornando-se uma preocupação ambiental ainda maior a nível mundial (LUO et al., 2014). Apesar de estarem

comumente presentes em pequenas concentrações, que variam de ng/L a µg/L (LUO et al., 2014), os efeitos indesejáveis e impactos negativos nos ecossistemas estão geralmente associados (YE et al., 2019). Gregorio e Chèvre (2014) citam a existência de pesquisas que comprovam que diversos compostos podem afetar espécies mesmo que em baixas concentrações e Kemper (2008) menciona a possibilidade do desenvolvimento de resistência de bactérias presentes no meio ambiente diante da exposição a esses compostos.

Eventualmente, os produtos químicos utilizados diariamente tendem a alcançar o meio ambiente (TARPANI, AZAPAGIC, 2018) e, para Heberer (2002) e Suárez et al. (2008), uma das principais rotas dessas substâncias consiste nas estações de tratamento de águas residuais, tendo em vista que as estações de tratamento convencionais são projetadas para tratar compostos biodegradáveis, moléculas apolares, ou seja, o oposto das substâncias contidas em, por exemplo, produtos de higiene pessoal (DAUGHTON, 2001; RATOLA et al., 2012; SUÁREZ et al., 2008; TARPANI, AZAPAGIC, 2018).

Giannakis et al. (2015) identificam a presença de contaminantes emergentes como uma das grandes preocupações atuais, a nível global, tendo em vista que a presença destes compostos no meio ambiente está fortemente relacionada aos ineficientes sistemas de tratamento de efluentes. Petrovic, Gonzalez e Barceló (2003) explanam que boa parte das Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) existentes não são projetadas para tratar estes compostos e seus metabólitos, que por sua vez acabam alcançando o ecossistema aquático via lançamento do efluente tratado no corpo d'água, o que o torna uma das principais fontes de contaminantes emergentes. Apesar da incerteza científica a respeito dos possíveis efeitos que os contaminantes emergentes podem proporcionar uma vez presentes no meio ambiente, a existência de estudos que demonstrem relações entre a concentração desses poluentes e doenças de veiculação hídrica torna este cenário ainda mais preocupante. Isso porque, para Luo et al. (2014), a presença dos micropoluentes em águas em pequenas concentrações (ng/L a µg/L) é um desafio tanto para os procedimentos de detecção e análise quanto para os processos de tratamento de água e esgoto.

Diante disso, novas alternativas de tratamento vêm sendo estudadas para auxiliar na remoção de contaminantes emergentes da água, de forma a reduzir ainda mais o impacto ambiental causado pela presença desses poluentes na matriz ambiental. Para Nanaki et al. (2015), a adsorção é uma das técnicas mais promissoras para a remoção de poluentes, tendo em vista sua eficiência nos atuais processos de tratamento de água. Para Sotelo et al. (2014), o processo de adsorção é preferível por não adicionar subprodutos indesejáveis e por ser uma tecnologia barata.

As novas metodologias de tratamento vêm sendo estudadas cada vez mais frequentemente e Giannakis et al. (2015) sugerem duas técnicas para remoção de alguns poluentes, dentre elas, a adsorção. Diante disso, esta pesquisa se apresenta importante em virtude de avaliar a eficiência na remoção de poluentes por meio dos processos de adsorção, utilizando nanotubos de titanato de hidrogênio como adsorvente, podendo contribuir de maneira positiva à realidade do tratamento de águas no Brasil, utilizando métodos de tratamento alternativos e de baixo custo.

OBJETIVOS

Avaliar a influência do pH e do tempo de contato na remoção do fármaco diclofenaco sódico em soluções aquosas pelo processo de adsorção utilizando Nanotubos de Titanato de Hidrogênio como adsorvente.

METODOLOGIA UTILIZADA

A metodologia empregada neste trabalho foi dividida em duas etapas: a primeira relacionada aos testes de pH e a segunda relacionada ao tempo de contato do adsorvato com o adsorvente.

Para a obtenção da curva de calibração, primeiramente foi necessário determinar a absorvância máxima do diclofenaco sódico (DCF) no espectrofotômetro UV-VIS. Para tanto, realizou-se uma varredura entre 250 e 325 nm. Neste trabalho, determinou-se valor de λ_{max} para o DCF igual a 279nm, que foi o comprimento de onda utilizado para a realização deste trabalho.

A curva de calibração (Figura 1) foi construída a partir de soluções padrão de DCF em $\lambda_{max} = 279$ nm, utilizando as concentrações de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 17 e 20 mg/L. A Lei de Beer-Lambert relaciona a concentração do soluto e a absorvância, conforme Equação 1.

$$C = \frac{A}{a}$$

equação(1)

em que C é a concentração do soluto (mg/L); A é a absorbância medida no comprimento de onda de 279 nm; a é o coeficiente angular da reta de calibração.

Neste sentido, a partir da regressão linear, foi possível obter a equação da reta com coeficiente de ajuste R² de 0,9928 (Equação 2).

$$A_{279} = (0,025 \times C) + 0,0065$$

equação(2)

Em que A₂₇₉ é a absorbância medida no comprimento de onda de 279nm; C é a concentração do soluto (mg/L).

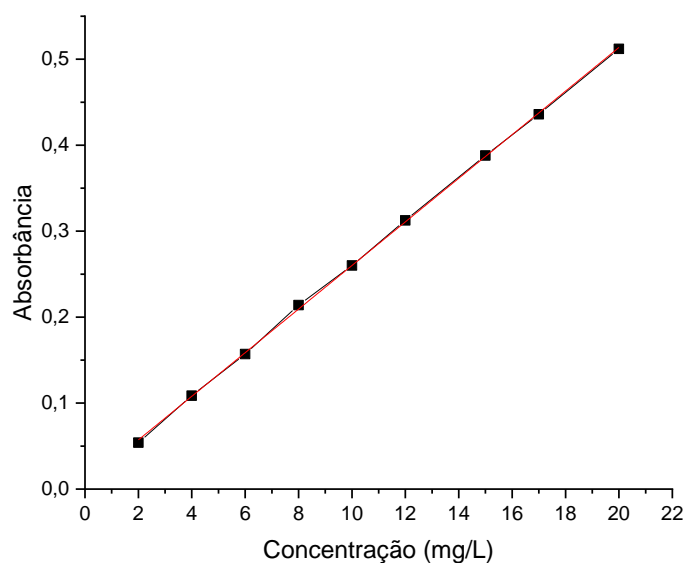


Figura 1: Curva de calibração do DCF

O diclofenaco sódico (pureza 99%, CAS 15307-79-6) foi fornecido por All Chemistry e utilizado sem tratamento adicional. Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água ultrapura (Milli-Q). Foi preparada uma solução estoque de 100 mg/L do fármaco e, a partir desta, foram preparadas soluções obtidas pelas diluições da solução estoque. A estrutura molecular do diclofenaco sódico pode ser observada na Figura 2.

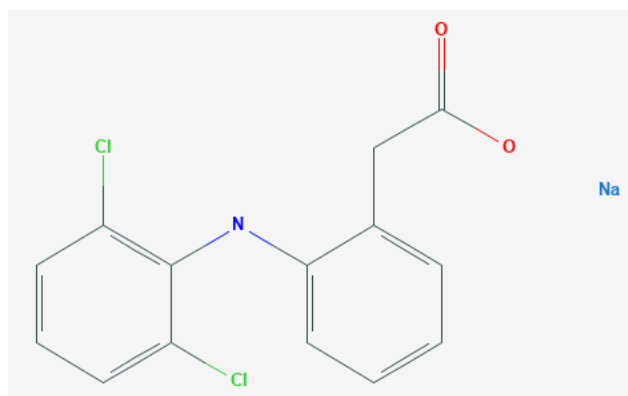


Figura 2: Estrutura molecular do diclofenaco sódico.
Fonte: PubChem (2019).

As propriedades do DCF podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1: Características e propriedades do diclofenaco sódico.

Fonte: Adaptado de Torrelas et al. (2015).

Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₀ C ₁₂ NNaO ₂
CAS	15307-79-6
Massa Molar (g/mol)	318,13
Constante de dissociação do ácido (pKa)	4,15
Solubilidade em água (mg/L)	50000 a 20°C

O sólido adsorvente utilizado para o desenvolvimento deste trabalho foi o Nanotubo de Titanato de Hidrogênio (TiNT-H), produzido no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET – MG) e gentilmente cedido pelo Professor Doutor Eudes Lorençon (LORENÇON, 2012).

O primeiro ensaio do teste de adsorção do diclofenaco sódico foi o estudo da influência do pH. Para a realização desta etapa, foi utilizada uma solução de concentração 6 mg/L de DCF, 5 mg do adsorvente e 50 mL da solução contendo o fármaco. O pH foi ajustado aos valores de 2, 3, 4,15, 5, 7 e 9 e os ensaios foram conduzidos a uma temperatura de 25 °C, com tempo de contato de 6 e 24 horas. Após o período de agitação, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 10 minutos e, por fim, foi feita a leitura da absorbância no comprimento de onda de 279 nm. As condições utilizadas para a realização dos testes de influência do pH podem ser observadas na Figura 3.

Primeira etapa: Influência do pH
pHs avaliados: 2, 3, 4,15, 5, 7 e 9
Tempo de contato: 6 horas e 24 horas
Concentração de DCF: 6mg/L
Massa de TiNT – H: 5mg

Figura 3: Condições utilizadas na primeira etapa do processo.

Após o teste de influência do pH, foi realizado o teste da influência do tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente. O procedimento experimental adotado para os ensaios de influência no tempo de contato foi realizado da seguinte forma: 5 mg do sólido adsorvente foram pesadas e inseridas em cada um dos erlenmeyers contendo a solução de adsorvato (20 mg/L). As amostras foram mantidas sob agitação em shaker com agitação orbital a 200 rpm até o tempo de coleta previamente estabelecido em 3, 6, 12 e 24 horas. Após o período de agitação, retirou-se alíquotas, que foram submetidas à centrifugação a 4000 rpm durante 10 minutos. Ao final do teste, as amostras foram encaminhadas ao espectrofotômetro UV-VIS para leitura da absorbância no comprimento de onda de 279 nm. Na Figura 4 estão apresentadas as condições utilizadas para a realização dos testes do estudo do tempo de contato.

Segunda etapa: Estudo do tempo de contato
Tempos avaliados: 3, 6, 9, 12 e 24 horas
pH: o melhor resultado da primeira etapa
Concentração de DCF: 6mg/L
Massa de TiNT-H: 5mg

Figura 4: Condições utilizadas na segunda etapa do processo.

Para analisar os parâmetros estudados foi calculada a eficiência de remoção do diclofenaco sódico pela Equação 3.

$$\text{Remoção (\%)} = (C_o - C_e) \times 100 \quad \text{equação(3)}$$

Em que C_o (mg/L) representa a concentração inicial, C_e (mg/L) a concentração do corante do diclofenaco sódico.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O primeiro teste realizado foi o de influência do pH. A realização deste teste auxilia a verificar em qual pH ocorre a melhor remoção de DCF em solução aquosa e, a partir do resultado deste teste, é estabelecido um pH para iniciar os seguintes. Dessa forma, os resultados do teste de influência do pH para 6h e 24h de remoção estão apresentados na Figura 5.

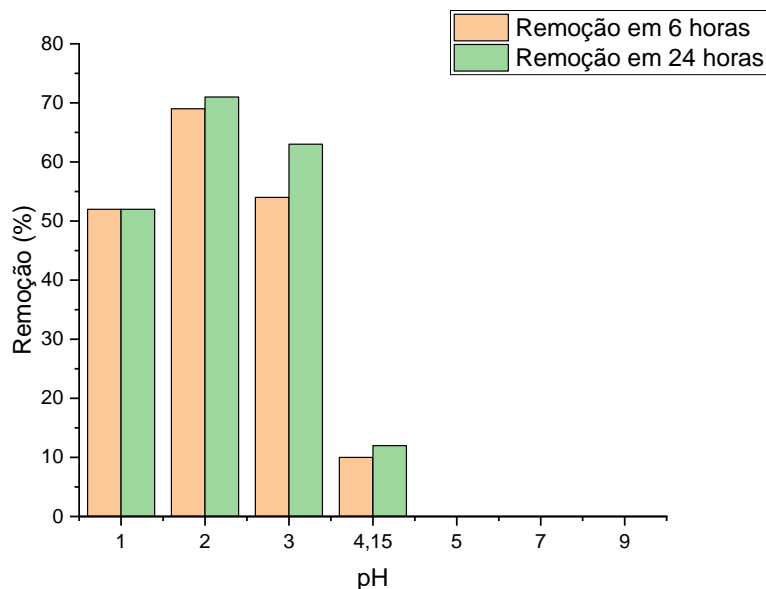


Figura 5: Influência do pH na remoção de diclofenaco sódico por TiNT-H.

O pH é um parâmetro importante que interfere na eficiência da remoção devido ao fato de afetar a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Foi observado que a melhor remoção de diclofenaco sódico ocorreu em pH 2, com um total de 69% e 71% de remoção do fármaco em 6h e 24h, respectivamente. Neste pH, a concentração final foi de aproximadamente 2,264mg/L e 2,067mg/L de um total de 7,421mg/L e 7,224mg /L. Vale ressaltar que nos pHs 5, 7 e 9, não houve remoção do fármaco.

Levando-se em consideração que o do ponto de carga zero (pH_{pzc}) dos TiNT-H é 6,4, a superfície deste adsorvente torna-se negativa para valores acima deste pH e negativa abaixo. O DCF, por outro lado, apresenta carga negativa aniônica acima de seu pK_a (4,15), devido à dissociação das moléculas em ânions carboxilados. Assim, para os pHs 5 e 6, a adsorção do DCF em TiNT-H ocorreria por atração eletrostática, tendo em vista a superfície positiva do adsorvente (pH < pH_{pzc} = 6,4) e a forma aniônica do DCF (pH > pK_a = 4). Contudo, não foi possível observar tal interação relacionando o aumento do pH ao percentual de remoção, com exceção do pH 4, que removeu uma pequena porcentagem do fármaco, de 10% em 6 horas e 12% em 24 horas. Este mesmo cenário foi observado por Franco (2018), que realizou estudos de adsorção de diclofenaco sódico em carvão ativado. Por fim, o inexistente percentual de remoção do DCF nos pHs 7 e 9 decorre da repulsão entre a superfície negativa dos nanotubos (pH > pH_{pzc}), e a forma negativa da molécula de DCF.

Cabe ressaltar que a redução na porcentagem de remoção de DCF com o aumento do pH corrobora com estudos realizados anteriormente, como por exemplo na adsorção em carvão ativado e Moringa oleifera (VIOTTI et al. 2019), em geotita (ZHAO, LIU, QIN, 2017) e, em estrutura metal-orgânica 3D baseada em Cu (II) (LIU et al. 2018), entre outros. Além disso, estudos reportados na literatura também apresentaram a melhor remoção de DCF em pH 2, como utilizando biocarvão produzido de pinha e de estrume de porco como adsorvente, com pH_{pzc} de 8,5 e 11,2, respectivamente (LONAPPAN et al., 2017) e utilizando caroço de azeitona como adsorvente, com pH_{pzc} de 6,53 (LAROUS, 2016).

A partir dos estudos de influência do pH, foi adotado o melhor resultado (pH = 2) para a realização dos testes da influência do tempo de contato na remoção do poluente. Para determinar esta influência, foi investigado o percentual de remoção de diclofenaco sódico em TiNT-H em diferentes tempos de contato. Este teste é uma ferramenta importante para verificar o período de tempo em que ocorre um equilíbrio. Dessa forma, a Figura 6 apresenta os resultados teste ensaio.

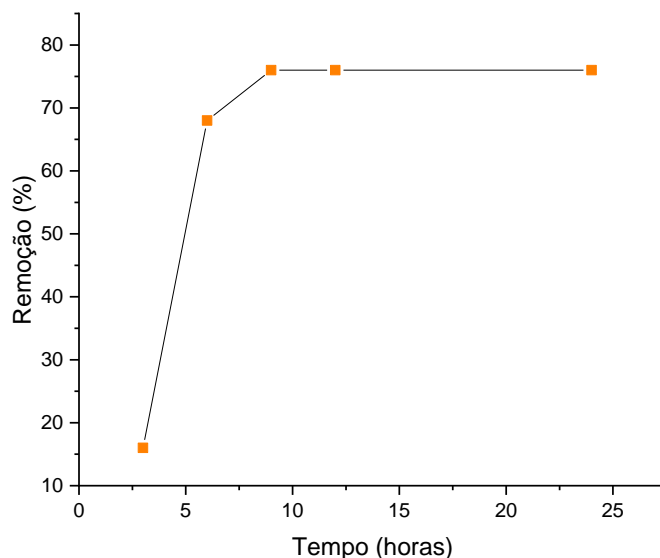


Figura 6: Influência no tempo de contato na remoção de diclofenaco sódico por TiNT-H.

A influência no tempo de contato é um parâmetro de grande importância nos processos de adsorção, tendo em vista que explica o quanto rapidamente ocorre a taxa de adsorção.

A partir da análise do gráfico (Figura 6), pode-se observar que o equilíbrio de adsorção ocorre após um tempo de 9 horas de contato entre o adsorvato e adsorvente. Neste período, a porcentagem máxima de remoção do fármaco chegou a 79%. Foram observados na literatura porcentagens de remoção de 56,73% utilizando biocarvão produzido de pinha em 4,5 horas de tempo de contato, 99,6% utilizando carvão ativado produzido de estrume de porco após 5 horas de tempo de contato (LONAPPAN et al., 2017), e 92,4% utilizando carvão ativado produzido do bagaço da cana-de-açúcar em um tempo de contato de 15 minutos (NAGA et al., 2019).

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O pH influenciou na adsorção do fármaco, sendo que a melhor remoção ocorreu em pH 2. Com o aumento do pH, a porcentagem de remoção diminuiu. Em pHs acima de 4,15 que é o pKa do fármaco, não houve remoção.

Em relação à investigação da influência no tempo de contato, melhor resultado em 9 horas de teste, com 79% de remoção. Após este tempo entrou em equilíbrio.

Os nanotubos se apresentaram com um bom adsorvente para remoção do diclofenaco sódico, considerando que teve uma alta remoção do fármaco neste estudo.

Como recomendações complementares para este trabalho, sugere-se a realização de ensaios variando a concentração de adsorvente e de adsorvato, investigar o equilíbrio de adsorção e verificar a influência da temperatura no processo de adsorção. Além disso, sugere-se realizar estudos de dessorção para verificar a regeneração do adsorvente utilizado, realizar testes com adsorventes naturais de fontes sustentáveis e, por fim, quantificar a concentração do fármaco em águas superficiais, subterrâneas e efluentes reais para verificar a viabilidade de implementação do processo de adsorção em um sistema de tratamento de água e de efluentes.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado, à Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, e ao Laboratório de Tratamento e Potabilização da Água – LTPA pelo espaço e equipamentos fornecidos para a realização deste trabalho.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVAREZ-GUTIERREZ, N., GIL, M.V., RUBIERA, F., PEVIDA, C. *Kinetics of CO₂ adsorption on cherry stone-based carbons in CO₂/CH₄ separations*. *Chemical Engineering Journal*, v. 307, p. 249-257, 2017.
2. BUZELLI, G. M., SANTINO, M. B. C. *Análise e diagnóstico da qualidade da água e estado trófico do reservatório de Barra Bonita, SP*. *Revista Ambiente & Água*, v. 8, n. 1, p. 186-205, 2013.
3. DAUGHTON, C. G. *Emerging Pollutants, and Communicating the Science of Environmental Chemistry and Mass Spectrometry: Pharmaceuticals in the Environment*. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, v. 12, n. 10, p. 1067-1076, 2001.
4. FRANCO, M. A. E. *Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura*. 201 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2018.
5. GIANNIKIS, S.; VIVES, F. A. G.; GRANDJEAN, D.; MAGNET, A.; DE ALENCASTRO, L. F.; PULGARIN, C. *Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods*. *Water Research*, v. 84, p. 295-306, 2015.
6. GREGORIO, V.; CHÉVRE, N. *Assessing the risks posed by mixtures of chemicals in freshwater environments: case study of Lake Geneva, Switzerland*. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water banner*, v. 1 n. 3, p. 229-247, 2014.
7. HARO, N. K. *Remoção dos fármacos Atenolol, Paracetamol e Ampicilina por adsorção em carvão ativado*. 2017. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
8. KUMMERER, K. *The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges*. *The Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 2354-2366, 2009.
9. LAROUS, S.; MENIAI, A. H. *Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones*. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 10380-10390, 2016.
10. LIU, W., SHEN, X., HAN, Y., LIU, Z., DAI, W., DUTTA, A., KUMAR, A., LIU, J. *Selective adsorption and removal of drug contaminants by using an extremely stable Cu(II)-based 3D metal-organic framework*. *Chemosphere*, v. 215, p. 524-531, 2019.
11. LONAPPAN, L.; ROUISSI, T.; KAUR BRAR, S.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. *An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics*. *Bioresource Technology*, v. 249, n. October 2017, p. 386–394, 2017.
12. LORENÇON, E. *Estudos de nanotubos de carbono de titanatos e suas aplicações em reações de oxidação*. 2012. 79 f. Dissertação (Doutorado em Ciências – Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
13. LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F.I.; ZHANG, J.; LAING, S.; WANG, X. C. *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment*. *Science of the Total Environment*, v. 473-474, p. 619-641, 2014.
14. NAGA, A. O. A. E.; SAIED, M. E.; SHABAN, S. A.; KADY, F. Y. E. *Fast removal of diclofenac sodium from aqueous solution using sugar cane bagasse-derived activated carbon*. *Journal of Molecular Liquids*, v. 285, p. 9-19, 2019.
15. NANAKI, S. G.; KYZAS, G. Z.; TZEREME, A.; PAPAGEORIOU, M.; KOSTOGLU, M.; BIKIARIS, D. N.; LAMBROPOULOU, D. A. *Synthesis and characterization of modified carrageenan microparticles for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 127, p. 256-265, 2015.
16. PETROVIC, M.; GONZALEZ, S.; BARCELÓ, D. *Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water*. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, n. 10, p. 685-696, 2003.
17. PUBCHEM (2019). *Diclofenac sodium*. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5018304#section=Top>>. Acesso em: 13 jan. 2019.
18. RATOLA, N.; CINCINELLI, A.; ALVES, A.; KATSOYIANNIS, A. *Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 239-240, p. 1-18, 2012.
19. SOTELO, J. L. et al. *Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon*. *Chemical Engineering Journal*, v. 240, p. 443-453, 2014.
20. SUÁREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. *How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v 7, p. 125-138, 2008.



21. SUN, X.; LI, Y. *Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes*. *Chemistry: A European Journal*, v, 9, p. 2229-2238, 2003.
22. SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. 25. ed, Editora Kodansha, 295 p., Tóquio, 1990.
23. TARPANI, R. R. Z.; AZAPAGIC, A. *Life cycle environmental impacts of advanced wastewater treatment techniques for removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs)*. *Journal of Environmental Management*, v. 215, p. 258-272, 2018.
24. TORRELAS, S. A.; LOVERA, R. G.; ESCALONA, N.; SEPÚLVEDA, C.; SOTELO, J. L.; GARCÍA, J. *Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions*. *Chemical Engineering Journal*, v. 279, p. 788-798, 2015.
25. TRINDADE, C. S. *Relação entre a qualidade da água e sedimentos no reservatório de Biritiba-Mirim-SP face ao uso do solo em áreas sob vegetação natural e áreas agrícolas*. 2016. 239 f. Tese (Doutorado em Ciência Ambiental) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2016.
26. UNITED NATIONS WORLD WATER ASSESSMENT PROGRAMME (WWAP); UN-Water. *The United Nations World Water Development Report 2018: Nature-Based Solutions for Water*. Paris, UNESCO, 2018.
27. VIOTTI, P. V.; MOREIRA, W. M.; SANTOS, O. A. A.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F. *Diclofenac removal from water by adsorption on Moringa oleifera pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study*. *Journal of Cleaner Production*, v. 219, p. 809-817, 2019.
28. WEBER, W.J., MORRIS, J.C. *Kinetics of adsorption on carbon from solution*. *Sanitary Engineering Division*, v. 89, p. 31-60, 1963.
29. YE, Y.; BRUNING, H.; LIU, W.; RIJNAARTS, H.; YNTEMA, D. *Effect of dissolved natural organic matter on the photocatalytic micropollutant removal performance of TiO₂ nanotube array*. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, v. 371, p. 216-222, 2019.
30. ZHAO, Y., LIU, F., QIN, X. *Adsorption of diclofenac onto goethite: adsorption kinetics and effects of pH*. *Chemosphere*, v. 180, p. 373-378, 2017.