UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

NAYARA CRISTINA ROMANO SILVA

ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO EM SOLUÇÃO AQUOSA POR CARVÃO ATIVADO E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CURITIBA
2017

NAYARA CRISTINA ROMANO SILVA

ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO EM SOLUÇÃO AQUOSA POR CARVÃO ATIVADO E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Dissertação de Mestrado apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Tecnologia e Ciência Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Profª. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig.
Co-orientador : Prof. Dr. Marcus Vinícius de Liz
Co-orientadora: M.Sc. Regiane Cristina Ferreira

CURITIBA
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S586aa Silva, Nayara Cristina Romano
2017 Adsorção de ácido acetilsalicílico em solução aquosa por carvão ativado e bagaço de cana-de-açúcar / Nayara Cristina Romano Silva.-- 2017.
203 p.: il.; 30 cm.

Texto em português, com resumo em inglês.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2017.
Bibliografia: p. 169-196.

1. Tecnologia ambiental - Dissertações. 2. Fármacos. 3. Termodinâmica. 4. Cinética. I. Carvalho, Karina Querne de. II. Liz, Marcus Vinícius de. III. Ferreira, Regiane Cristina. IV. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. V. Título.

CDD: Ed. 22 -- 363.7

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba

Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº080

A Dissertação de Mestrado intitulada ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO EM SOLUÇÃO AQUOSA POR CARVÃO ATIVADO E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) Nayara Cristina Romano Silva, no dia 28 de abril de 2017, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, área de concentração TECNOLOGIAS E PROCESSOS AMBIENTAIS, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Karina Querne De Carvalho Passig - Presidente - UTFPR
Prof(a). Dr(a). Fernando Hermes Passig - UTFPR
Prof(a). Dr(a). Lutécia Hiera da Cruz - UNESPAR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 28 de abril de 2017.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

AGRADECIMENTOS

Ao encerrar este ciclo, minha gratidão:

A Deus e à Virgem Mãe, que me sustentam a cada momento. Minha eterna gratidão pela vida que se completa e se refaz todos os dias com pessoas e com momentos tão especiais.

À minha muito amada e divertidíssima família, acho que eu vou ser sempre a menininha de vocês, sem importar a minha idade. Meu Pai Edgar, me ensina a cada dia, pelo cuidado que tem com minha mãe e com cada um de nós, como as pessoas devem ser tratadas. Minha Mãe Yara, de quem aprendo a ser forte, verdadeira, direta e persistente. Meu irmão Lucas que sempre me apoiou. Distância nunca existiu na nossa relação.

Gratidão eterna aos meus queridos Avós, Maria Ineide Romano, Luiz Antonio Romano, Zilda Silva *in memorian,* sem o amor deles talvez eu não estivesse chegado até aqui.

Aos amigos, Bastian Olivares, meu querido amigo, obrigada pela sinceridade e pela beleza da nossa amizade. Obrigada pelo cuidado e por tanto carinho com o meu trabalho. Barbara Marçal, Mayara Coletti e Mariana Hoppen, obrigada pelas risadas, pela companhia, pelo bom humor. Quero agradecer pelos dias in-ter-mi-ná-veis no laboratório, por terem me acompanhado. A aluna Maryellen Lechinhoski por ceder o material carvão ativado em estudo. Muito obrigado.

Bruna Delgado, Heitor de Melo, Amanda Portes, Rhayane Radomski, Giovana Casagrande, Renata Souza, Thais Rolin, Monica Carminatti, Fernanda Borges parcerias, irmãs, que me ajudaram emocionalmente nessa caminhada, sem deixar eu desistir, cala palavra foi de extrema importância. Gratidão também aos irmãos de alma que o universo trouxe para perto de mim em Curitiba.

Aos professores: Karina Q. C. Passig, minha orientadora. Te admiro e te respeito muito! Quanta força teórica e quanta força de mulher há em você. Obrigada por ter tido tanta paciência comigo ao longo desse percurso do mestrado. Obrigada pela orientação segura e por acreditar em mim e no meu

trabalho. A Regiane Ferreira, quanta delicadeza e conhecimento cabem em uma só pessoa, obrigada por me ensinar tanta coisa. Ao prof. Marcus Vinicius de Liz, muito obrigada por me acompanhar em todo esse caminho acadêmico, pela parceria e pelo apoio de sempre.

Aos demais professores e funcionários: como é boa a nossa convivência!

À UTFPR, por toda estrutura física, material, intelectual, que me proporcionou, condições de trilhar novos conhecimentos para minha vida profissional.

À Capes, pela concessão da bolsa. Ajudou demais.

Quantos afetos! Quanta gratidão...

Um dia eu vou me perder eu vou entrar fundo, eu vou atravessar a fronteira mais escura do mundo, um aviso nublado pode estar tramando algo, inimaginável. Eu vou fazer turismo dentro do próprio organismo, eu vou me aventurar no meu centro, não posso fugir de mim se só tenho saídas pra dentro.

Troy Rossilho

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rotas de contaminação de ambientes aquáticos por fármacos. 23
Figura 2: Fórmula estrutural do ácido acetilsalicílico 25
Figura 3: Cargas de superfície, PCZ 34
Figura 4 Classificação das isotermas 45
Figura 5: Fluxograma da metodologia aplicada..... 58
Figura 6: Curva analítica da absorbância pela concentração da solução aquosa do AAS em pH: a) 2,0; b) 3,5; c) 7,2 e d) 10,0 80
Figura 7:Curva de distribuição granulométrica do carvão ativado Norit® 1240 W 84
Figura 8:Curva comparativa da distribuição granulométrica do carvão ativado Norit ® 1240 W. 85
Figura 9:Curva granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar in natura..... 86
Figura 10: Curva granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar carbonizada a 800 ºC..... 86
Figura 11: Fotomicrografias do carvão ativado Norit® 1240 W: (a) aumento de 100 X; (b) aumento de 200 X; e do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado: (c) aumento de 200 X; (d) aumento de 50 X. 87
Figura 12: Fotomicrografias de energia dispersiva do carvão ativado Norit® 1240 W e bagaço de cana-de-açúcar..... 88
Figura 13: Isotermas de (●) adsorção e (○) dessorção de N_2 do carvão ativado Norit® 1240 W. 90
Figura 14: Isotermas de (●) adsorção e (○) dessorção de N_2 do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*..... 92
Figura 15: Isotermas de (●) adsorção e (○) dessorção de N_2 do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado. 92
Figura 16: Distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado Norit® 1240 W 95
Figura 17: Espectroscopia de infravermelho do carvão ativado Norit® 1240 W 99
Figura 18: Espectroscopia de infravermelho do bagaço da cana-de-açúcar *in natura* 100
Figura 19: Espectroscopia de infravermelho do bagaço da cana-de-açúcar carbonizado a 800 ºC. 101
Figura 20: Tempo de equilíbrio de adsorção do ácido acetilsalicílico em diferentes pH. 104
Figura 21: Tempo de equilíbrio de adsorção do ácido acetilsalicílico em bagaço de cana-de-açúcar in natura em diferentes pH. 105
Figura 22: Tempo de equilíbrio de adsorção do ácido acetilsalicílico em bagaço de cana-de-açúcar carbonizada em diferentes pH. 106
Figura 23: Cinética de adsorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado Norit® 1240 W no pH a) 2,0; b) 3,5; c) 7,2; d) 10,0 (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem e (▪) dados experimentais). 108
Figura 24: Cinética de adsorção do ácido acetilsalicílico em bagaço de cana-de-açúcar carbonizado a 800 ºC no pH a) 2,0; b) 3,5 (— pseudo-

primeira ordem, — pseudo-segunda ordem e (▪) dados experimentais), c) e d) sem ajuste cinético. 111
Figura 25: Isotermas de adsorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado Norit® 1240 W nos modelos de Langmuir (—), Freundlich (—) e Langmuir-Freundlich (—) em pH a) 2,0; b) 3,5; c) 7,2; d) 10,0 115
Figura 26: Isotermas de adsorção do ácido acetilsalicílico em bagaço de cana-de-açúcar carbonizado nos modelos de Langmuir (—), Freundlich (__) e Langmuir-Freundlich (—) nos pHs a) 2,0; b) 3,5 e c) 7,02 e d) 10,0, sem ajuste. 119
Figura 27:Termodinâmica de adsorção do AAS em carvão ativado Norit® 1240 W, pH 2,0. 124
Figura 28: Termodinâmica de adsorção do AAS em bagaço de cana-de-açúcar carbonizado pH 2,0. 124
Figura 29: Termodinâmica de adsorção do AAS em carvão ativado Norit® 1240 W, pH 7,2. 126
Figura 30: Termodinâmica de adsorção do AAS em bagaço de cana-de-açúcar carbonizado, pH 7,02. 127
Figura 31: Cinética de dessorção do ácido acetilsalicílico em, (a) carvão ativado Norit® 1240 W, (b) bagaço de cana-de-açúcar carbonizado (— pseudo-primeira ordem,— pseudo-segunda ordem, ■ experimental)..... 131
Figura 32: Ciclos de adsorção e dessorção, (a) CAN; (b) BCC, utilizando o agente regenerante água deionizada. 135
Figura 33: Relação entre a quantidade máxima adsorvida e material adsorvente..... 138
Figura 34: Relação entre a quantidade adsorvida ($mg.g^{-1}$) versus o tempo (minutos) 139
Figura 35: Capacidade máxima de adsorção sob influência do tempo de contado em cada material adsorvente..... 140
Figura 36: Relação da capacidade máxima adsorvida ($mg.g^{-1}$) e pH..... 141
Figura 37: Relação de capacidade máxima adsorvida ($mg.g^{-1}$) com o pH 142
Figura 38: Relação entre as variáveis quantidade máxima adsorvida *versus* pH segredados por material adsorvente. 143
Figura 39: Gráfico dos resíduos padronizados *versus* os quantis teóricos 146
Figura 40: Distribuição aleatória dos resíduos *versus* tempo..... 147
Figura 41: Gráfico do modelo de regressão linear múltipla ajustado..... 150
Figura 42: Gráfico dos resíduos padronizados *versus* os quantis teóricos. ... 152
Figura 43: Distribuição aleatória dos resíduos *versus* tempo..... 152
Figura 44: Gráfico do modelo de regressão linear múltipla ajustado..... 154
Figura 45: Gráfico dos resíduos padronizados *versus* os quantis teóricos 156
Figura 46: Gráfico do resíduo *versus* o tempo 156
Figura 47:Gráfico do modelo de regressão linear múltipla ajustado..... 158
Figura 48: Boxplot da influência da temperatura do carvão ativado Norit® 1240 W, pH 2,0. 159
Figura 49: Boxplot da influência da temperatura do carvão ativado Norit® 1240 W, pH 7,2. 161
Figura 50: Boxplot da influência da temperatura do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado em pH 2,0. 163

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas e características do ácido acetilsalicílico 25
Tabela 2: Diferenças entre adsorção física e química..... 31
Tabela 3: Classificação do diâmetro dos poros de acordo com – IUPAC (1985) 32
Tabela 4: Vantagens e desvantagens do processo de ativação 37
Tabela 5: Estudos de adsorção do Ácido Acetilsalicílico em diferentes materiais adsorventes..... 11
Tabela 6: Série de peneiras de abertura norma..... 64
Tabela 7: Resultados da caracterização físico-química dos materiais adsorventes..... 81
Tabela 8: Análise elementar do carvão ativado Norit®, bagaço de cana-de-açúcar carbonizado. 89
Tabela 9: Propriedades texturais do CAN, BCN e BCC. 93
Tabela 10: Grupos básicos, carboxílicos, lactônicos, fenólicos e pH_{PCZ} do carvão carvão ativado Norit® 1240 W, bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carbonizado. 97
Tabela 11: Parâmetros cinéticos da adsorção de ácido acetilsalicílico em carvão ativado Norit® 1240 W in natura..... 109
Tabela 12: Parâmetros cinéticos da adsorção de ácido acetilsalicílico em bagaço de cana-de-açúcar carbonizado a 800 ºC..... 113
Tabela 13: Isotermas de adsorção ajustadas no modelo de Langmuir para os diferentes valores de pH..... 116
Tabela 14: Isotermas de adsorção ajustadas no modelo de Freundlich para os diferentes valores de pH..... 117
Tabela 15: Isotermas de adsorção ajustadas no modelo de Langmuir-Freundlich para os diferentes valores de pH. 117
Tabela 16: Isotermas de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado ajustadas no modelo de Langmuir..... 120
Tabela 17: Isotermas de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado ajustadas no modelo de Freundlich..... 120
Tabela 18: Isotermas de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado ajustadas no modelo de Langmuir-Freundlich..... 120
Tabela 19:Valores dos parâmetros dos ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de dessorção. 133
Tabela 20: Quantidade média adsorvida por tempo e material adsorvente ... 137
Tabela 21: Coeficientes estimados do modelo de Regressão Linear Multipla BCN..... 145
Tabela 22: Variáveis indicadoras da variável pH..... 148
Tabela 23: Variáveis indicadoras da variável pH..... 149
Tabela 24: Interpretação do pH, sob a equação do modelo..... 149
Tabela 25: Coeficientes estimados do modelo de Regressão Linear Multipla BCC..... 151
Tabela 26: Interpretação do pH, sob a equação do modelo..... 153

Tabela 27: Coeficientes estimados do modelo de Regressão Linear Multipla CAN 155
Tabela 28: Interpretação do pH, sob a equação do modelo 157
Tabela 29: Tabela de valores de mediana, mínimo e máximo para o carvão ativado Norit® 1240 W pH 2,0. 159
Tabela 30: Tabela de valores de mediana, mínimo e máximo para o carvão ativado Norit® 1240 W pH 7,2. 160
Tabela 31: Tabela de valores de mediana, mínimo e máximo para o bagaço de cana-de-açúcar em pH 2,0. 162
Tabela 32: Tabela das principais análises realizadas neste trabalho 165

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AAS	Ácido acetilsalicílico
BCN	Bagaço de cana-de-açúcar *in natura*
BCC	Bagaço de cana-de-açúcar carbonizado
CAN	Carvão ativado Norit® 1240 W *in natura*
C_{ea}	Concentração de AAS na fase líquida no equilíbrio de adsorção ($mg.L^{-1}$)
C_{ed}	Concentração de AAS dessorvido na solução de regenerante ($mg.L^{-1}$)
C_{td}	Concentração de AAS dessorvido na solução de regenerante em qualquer instante t ($mg.L^{-1}$)
C_0	Concentração de AAS na fase líquida inicial ($mg.L^{-1}$)
C_{ta}	Concentração de AAS na fase líquida em qualquer instante t ($mg.L^{-1}$)
D	Diâmetro de poros (Å)
K_d	Constante de equilíbrio
K_f	Constante da isoterma de Freundlich ($L.g^{-1}$)
kL	Constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir ($L.mg^{-1}$)
k_{LF}	Constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir-Freundlich
K_1	Constante de velocidade do modelo cinético pseudo-primeira-ordem para adsorção (min^{-1})
K_{1d}	Constante de velocidade do modelo cinético pseudo-primeira-ordem para dessorção (h^{-1})
K_2	Constante de velocidade do modelo cinético pseudo-segunda-ordem para adsorção ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)
K_{2d}	Constante de velocidade do modelo cinético pseudo-segunda-ordem para dessorção ($g.mg^{-1}.h^{-1}$)
M	Massa de adsorvente (g)
meqg	Quantidade de grupos básicos calculado pelo método de Boehm (meq/g)
N_b	Concentração da solução de NaOH ($mEqg\ L^{-1}$)
n_f	Constante da isoterma de Freundlich
nm	Nanômetros
P_d	Porcentagem de dessorção (%)
pH_{pcz}	Ponto de carga zero
q_{ad}	Quantidade adsorvida de AAS após dessorção ($mg.g^{-1}$)

q_{ea}	Quantidade adsorvida de AAS no equilíbrio ($mg.g^{-1}$)
q_{ed}	Quantidade dessorvida de AAS no equilíbrio ($mg.g^{-1}$)
q_{eq}	Quantidade adsorvida por massa de adsorvente ($mg.g^{-1}$)
$q_{máx}$	Constante de quantidade máxima adsorvida obtida pela isoterma de Langmuir ($mg.g^{-1}$)
q_t	Quantidade adsorvida de AAS em qualquer instante t ($mg.g^{-1}$)
q_{ta}	Quantidade adsorvida de AAS em qualquer instante t ($mg.g^{-1}$)
q_{td}	Quantidade dessorvida de AAS em qualquer instante t ($mg.g^{-1}$)
q_{tds}	Quantidade de AAS que permaneceu adsorvido após a dessorção em qualquer instante t ($mg.g^{-1}$)
q_{0d}	Quantidade dessorvida de AAS em t=0 ($mg.g^{-1}$)
R	Constante dos gases (kJ/ mol.K)
R^2	Coeficiente de correlação
t	Tempo
T	Temperatura (K)
V	Volume de solução (L)
V_{al}	Volume da alíquota filtrada no método de Boehm (mL)
V_{am}	Volume da solução padrão gasto nas titulações da amostra (mL)
V_b	Volume da solução padrão gasto nas titulações do branco (mL)
V_t	Volume de solução usada no experimento do método de Boehm (mL)
V_r	Volume de regenerante (L)
ΔG^o	Variação de energia livre de Gibbs (kJ/mol.K)
ΔH^o	Variação da entalpia (kJ/mol.K)
ΔS^o	Variação de entropia (kJ/mol.K)

RESUMO

SILVA, N. C. R. **ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO EM SOLUÇÃO AQUOSA POR CARVÃO ATIVADO E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.** 2017. 204 f. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

Dentre os contaminantes ambientais merecem destaque os fármacos, frequentemente encontrados em baixas concentrações nos corpos hídricos na ordem de $ng.L^{-1}$ e $mg.L^{-1}$, dificultando sua remoção nas etapas convencionais de tratamento de água para potabilização. A adsorção em carvão ativado vem sendo estudada como complementação destas etapas. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar a adsorção do ácido acetilsalicílico (AAS) em bagaço de cana-de-açúcar, *in natura* e carbonizado, como alternativa ao carvão ativado comercial e avaliar o potencial de dessorção destes adsorventes. Foram realizadas caracterizações químicas e físicas nos materiais adsorventes, além de estudos cinéticos e isotermas em pH 2,0, 3,5, pH_{PCZ} e 10,0, de adsorção/dessorção, e termodinâmicos. Além disto também foram determinados os espectros na região de infravermelho por FTIR e por ATR, pH_{PCZ}, grupos funcionais pelo método de Boehm, micrografia (MEV/EDs) destes adsorventes. O carvão ativado Norit® 1240 W (CAN) apresentou microporosidade e maior área superficial específica comparado aos do bagaço de cana de açúcar *in natura* (BCN) e carbonizado (BCC). Grupos carboxílicos, fenólicos, lactônicos e básicos foram pouco sensíveis ao método de Boehm para CAN. Os valores de pH_{pcz} foram 7,2, 5,9 e 7,02 para CAN, BCN e BCC, respectivamente. O modelo cinético pseudo-segunda ordem melhor ajustou os dados experimentais de CAN e BCC e o de Langmuir-Freundlich aos dados do CAN para os valores de pH estudados e BCC no pH 2,0, e Freundlich para BCC no pH 3,5. As maiores quantidades adsorvidas em CAN e BCC foram em meio ácido devido à atração entre a molécula do AAS e a superfície do adsorvente e pode estar relacionada à quimiossorção. O estudo termodinâmico mostrou aumento da quantidade adsorvida do AAS em 45 ºC para os adsorventes em pH 2,0. Valores de ΔG^o negativos indicaram ocorrência de processo espontâneo e favorável. Valores de ΔS^o e ΔH^o positivos, sugerem um aumento da desordem na interface sólido/fluido e natureza endotérmica. O adsorvente mais eficiente na remoção do AAS foi o carvão ativado Norit® 1240 W em pH ácido (92,88 e 77,80 mg g^{-1}), não sendo viável a alternativa de utilização do bagaço de cana-de-açúcar. O estudo de dessorção dos adsorventes, utilizando água deionizada como agente regenerante, indicou melhor ajuste com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem para o CAN. A velocidade da dessorção foi maior do que a verificada para adsorção com estes adsorventes. O CAN e BCC não apresentaram possibilidade de regeneração conforme observado nos ciclos de adsorção/dessorção.

Palavras-chave: Fármaco. Cinética. Isoterma. Termodinâmica. Dessorção.

ABSTRACT

SILVA, N. C. R. **ADSORPTION OF ACETYILSALICYLIC ACID BY AQUEOUS SOLUTION BY ACTIVATED CARBON AND SUGAR CANE BAGASSE.** 2017. 204 p. Dissertation (Master degree in Science and Environmental Technology) – Graduate Program in Science and Environmental Technology – Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2017.

Among the environmental contaminants, mention should be made of the drugs, frequently found in low concentrations in the water bodies in the order of $ng.L^{-1}$ and $mg.L^{-1}$, making it difficult to remove them in the conventional stages of water treatment for drinkable water. Adsorption in activated carbon has been studied as a complement to these steps. In this context, the objective of this work was to investigate the adsorption of acetylsalicylic acid (ASA) in sugar cane bagasse, in natura and carbonized, as an alternative to commercial activated charcoal and to evaluate the desorption potential of these adsorbents. Chemical and physical characterization of the adsorbent materials was carried out, as well as kinetic studies and isotherms at pH 2.0, 3.5, pH_{PCZ} and 10.0, adsorption / desorption, and thermodynamics. In addition, spectra were determined in the infrared region by FTIR and by ATR, pH_{PCZ}, functional groups by the Boehm method, micrographs (MEV / EDs) of these adsorbents. Norit® 1240 W activated carbon (CAN) presented microporosity and a higher specific surface area compared to the sugar cane bagasse in natura (BCN) and carbonized (BCC). Carboxylic, phenolic, lactonic and basic groups were not very sensitive to the Boehm method for CAN. The pHpcz values were 7.2, 5.9 and 7.02 for CAN, BCN and BCC, respectively. The pseudo-second order kinetic model better fitted the CAN and BCC and Langmuir-Freundlich experimental data to the CAN data for the studied pH values and BCC at pH 2.0 and Freundlich for BCC at pH 3.5. The highest amounts adsorbed on CAN and BCC were in acid midst due to the attraction between the AAS molecule and the surface of the adsorbent and may be related to chemistry. The thermodynamic study showed an increase in adsorbed amount of AAS at 45 ºC for adsorbents at pH 2.0. Negative ΔG° values indicated spontaneous and favorable process occurrence. Positive ΔS° and ΔH° values suggest an increase in the solid / fluid interface disorder and endothermic nature. The adsorbent most efficient in the removal of AAS was Norit® 1240 W activated carbon in acid pH (92.88 and 77.80 $mg.g^{-1}$), and the alternative of using sugarcane bagasse was not viable. The desorption study of the adsorbents, using deionized water as a regenerating agent, indicated a better fit with the kinetic model of pseudo-second order for the CAN. The desorption velocity was higher than that observed for adsorption with these adsorbents. The CAN and BCC h no possibility of regeneration as observed in the adsorption / desorption cycle

Keywords: Drug. Kinetics. Isotherm. Thermodynamics. Desorption.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17
2. OBJETIVOS 20
2.1 Objetivo Geral 20
2.2 Objetivos específicos 20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 21
3.1 Fármacos 21
3.2 Contaminação por fármacos 22
3.3 Ácido Acetilsalicílico (AAS) 24
3.4 Processos de tratamento de efluentes 26
3.5 Adsorção 28
3.5.1 Tipos de Adsorção 29
3.5.2 Fatores que influenciam na adsorção 31
3.5.3 Carvão Ativado 34
3.5.4 Bagaço de cana-de-açúcar 39
3.6 Cinética de adsorção 40
3.6.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem 41
3.6.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem 42
3.7 Isotermas de adsorção 44
3.7.1 Isotermas de Langmuir 46
3.7.2 Isotermas de Freundlich 47
3.7.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich 49
3.7.5 Estudos com adsorção do Ácido Acetilsalicílico (AAS) 49
3.8 Dessorção 52
3.8.1 Cinética de Dessorção 53
3.9 Estudos termodinâmicos 54
4 MATERIAL E MÉTODOS 57
4.1. Materiais 57
4.1.1. Adsorventes 57
4.1.2. Adsorvato 57
4.2. Caracterização físico-química dos materiais adsorventes 59
4.2.1 Pré-tratamento dos materiais adsorventes 59
4.2.2 pH 59
4.2.3 Massa específica real 60
4.2.4 Teor de Umidade 61
4.2.5 Teor de material volátil 62
4.2.6 Teor de cinzas 63

4.2.7 Granulometria 64
4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 65
4.3 Espectroscopia por absorção eletrônica no UV-VIS 65
4.3.1 Carbonização do bagaço de cana-de-açúcar 66
4.4. Caracterização Química e Textural dos Adsorventes 66
4.4.1. Adsorção de N_2 67
4.4.2. Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) 67
4.4.3. Determinação dos grupos funcionais de acordo com o método de Boehm 68
4.4.4. Espectroscopia no infravermelho (FTIR) 70
4.4.5. Reflexão Total Atenuada (ATR) 70
4.5 Cinética de adsorção 71
4.5.1. Experimentos Cinéticos com diferentes valores de pH 71
4.6. Isotermas de adsorção 72
4.7 Ensaios de Dessorção 73
4.7.1 Preparação do carvão ativado e bagaço de cana-de-açúcar carbonizados 73
4.7.2 Cinética de Dessorção 74
4.7.3 Ciclos de adsorção/dessorção em batelada 75
4.8 Termodinâmica de Adsorção 76
4.9 Análise Estatística 76
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 79
5.1 Adsorvato 79
5.1.1 Análise do adsorvato 79
5.2 Caracterização física e química dos materiais adsorventes 81
5.2.1 Morfologia de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 87
5.3 Caracterização química e textural do carvão ativado 90
5.3.1 Adsorção e dessorção de N_2 90
5.2.2 Método do Boehm e pH_{pcz} 96
5.2.3 Espectroscopias no infravermelho (FTIR) 99
5.4 Adsorção do Ácido Acetilsalicílico 102
5.4.1 Determinação do tempo de equilíbrio e efeito do pH na solução 102
5.4.2 Cinética de adsorção do carvão ativado *in natura* 107
5.4.3 Cinética do bagaço de cana-de-açúcar in natura e carbonizado 110
5.5 Isoterma de adsorção ácido acetilsalicílico 114
5.5.1 Isoterma de adsorção para o carvão ativado Norit® 1240 W *in natura* . 114
5.5.2 Isoterma de adsorção para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carbonizado 118

5.6 Termodinâmica do processo de adsorção..... 123
5.7 Dessorção do ácido acetilsalicílico..... 130
5.7.1 Cinética de dessorção do ácido acetilsalicílico..... 131
5.7.2 Ciclos de adsorção e dessorção em batelada..... 134
5.8 Análise Estatística 136
5.8.1 Modelo de Regressão Linear Multipla 144
5.8.1.1 Modelo Bagaço de Cana-de-açúcar *In Natura* (BCN) 144
5.8.1.2 Modelo Bagaço de Cana-de-açúcar 800 ºC (BCC) 151
5.8.1.3 Modelo Carvão Ativado Norit® (CAN) 154
5.8.2 Influência da temperatura no processo de adsorção..... 158
6. CONCLUSÕES 166
REFERÊNCIAS..... 169
APÊNDICE A – Cinética do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* 197
APÊNDICE B – Isotermas do bagaço de cana-de-açúcar in natura..... 198
APÊNDICE C – Programação da estatística..... 199

1 INTRODUÇÃO

O progressivo crescimento industrial e populacional tem exposto o ambiente a diversas substâncias nocivas como pesticidas, metais pesados, corantes, derivados do petróleo, fármacos, dentre outros (FLORES et al., 2004).

A presença de fármacos no ambiente aquoso tem recebido grande atenção dos especialistas, uma vez que tais compostos em água representam um risco emergente, principalmente para a biota aquática devido à capacidade desses compostos interferirem adversamente em diferentes organismos, ainda que em baixíssimas concentrações (KUMMERER, 2009; COUTO JUNIOR, 2012; GIL e MATHIAS, 2006).

Diferentes classes de fármacos como antibióticos, anti-inflamatórios, analgésicos, antilipêmicos, anticonvulsionantes e hormônios têm sido comumente encontrados na faixa de $\mu g.L^{-1}$ a $ng.L^{-1}$ em efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE), em águas superficiais e subterrâneas, e em efluentes de estações de tratamento de água (ETA) (RODRIGUES, 2012; SANSON, 2012; RADJENOVIC et al., 2007; CARRARA et al., 2007; WILLIAMS et al., 2006)

Há várias fontes possíveis e rotas para a ocorrência de fármacos no ambiente aquático. Os fármacos de uso humano são parcialmente metabolizados e excretados na urina e fezes e vão para o sistema de coleta de esgoto sanitários e lodo (STACKELBERG et al., 2004; FOCAZIO, et al., 2008).

Dentre os fármacos, destaca-se o ácido acetilsalicílico, através do uso indiscriminado acarreta em toxicidade ao trato gastrointestinal (RODRIGUEZ; HERNANDEZ DIAZ, 2004) e que pode estar relacionado ao desenvolvimento da Síndrome de Reye em crianças (SCHROR; KARSTEN, 2007). O ácido acetilsalicílico (AAS) é um analgésico antipirético, no tratamento de cefaléias, nevralgias, mialgias e outras dores. AAS pode ser sintetizado mediante reação entre o ácido salicílico e anidrido acético, usando-se ácido sulfúrico como catalisador para romper a ponte de hidrogênio intramolecular formada no ácido salicílico (KOROKOLVAS et al., 1988).

Os tratamentos para remoção desses fármacos dependem do tipo de substância a ser removida, em relação a sua composição, concentração e fluxo de produção do efluente (GUARATINI; ZANONI, 2000). Além disso, o processo de tratamento utilizado deve obedecer aos padrões de natureza física, química e biológica, de forma a não acarretar alterações indesejáveis na qualidade da água (BRANDÃO, 2006).

Dentre os métodos de tratamento, a adsorção tem se destacado como uma técnica de separação principalmente por ser um processo de alta seletividade, eficiência na remoção de compostos orgânicos com peso moléculas relativamente baixo, como surfactantes, pesticidas e moléculas aromáticas (MALL et al., 2005; JUANG;WU; TSENG, 2002).

O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado. Quimicamente, a superfície do carvão ativado é formado por heteroátomos (oxigênio, nitrogênio, fósforo e hidrogênio) formando um complexo de superfície que pode desempenhar um papel decisivo nas interações entre o carvão ativado e o sorvato, esses aspectos determinam o caráter de basicidade/acidez do carvão ativado (MESTRE et al., 2007). A presença destes compostos depende dos materiais precursores e do método de ativação dos carvões ativados.

A utilização de bioadsorventes para tratamento de efluentes contaminados com fármacos, quando comparado aos demais métodos de descontaminação, apresenta-se como uma proposta promissora (BILA; DEZOTTI, 2007), eficiente, economicamente viável e ecologicamente sustentável.

Nos últimos anos a remoção de fármacos no tratamento de água e efluentes utilizando carvão ativado e biomassa tem sido estudada por inúmeros autores como Álvarez-Torrelas et al. (2016), Bezerra et al. (2014), Rakic et al. (2015), Cabrita et al. (2010), Wong et al. (2016), Sheng et al. (2016), Mestre et al. (2014), Kyzas et al. (2013), Kyzas et al. (2015), Ferreira et al. (2015), Rovani et al. (2014), Mondal et al. (2016), Bhadra et al. (2016)

O Brasil é um grande produtor de cana-de-açúcar, matéria prima para indústrias produtoras de açúcar e álcool, desta forma, produz uma elevada quantidade de bagaço de cana (KARNITZ et al., 2007).

A grande disponibilidade e o baixo custo dos resíduos agrícolas e industriais têm despertado interesses quanto ao seu melhor aproveitamento,

podendo dessa forma serem utilizados para a adsorção de fármacos contaminantes com tratamentos químicos, térmicos entre outros. Milhões de toneladas desses resíduos são produzidos no mundo anualmente e, na maioria das vezes, removidas por meio de queimadas provocando problemas maiores de poluição ambiental (ALBERTINI et al., 2007).

Neste contexto a adsorção do fármaco ácido acetilsalicílico em bagaço de cana-de-açúcar é avaliada neste trabalho como adsorvente alternativo ao carvão ativado. Embora haja estudos de utilização de carvão ativado na remoção destes contaminantes emergentes, há poucas informações na literatura sobre o uso de adsorventes de origem agroindustrial, na adsorção destes compostos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral é investigar a eficiência da adsorção do ácido acetilsalicílico em bagaço de cana-de-açúcar como alternativa ao carvão ativado Norit® 1240 W.

2.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar física e quimicamente os materiais *in natura* e funcionalizados;
- Avaliar a influência da funcionalização do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carbonizado na adsorção do ácido acetilsalicílico e comparar com o carvão ativado Norit® 1240 W;
- Avaliar o comportamento de adsorção do ácido acetilsalicílico por meio de estudos cinéticos e estudos em equilíbrio em pH (2,0, 3,5, 5,9, 7,02, 7,2 e 10,0);
- Avaliar os parâmetros termodinâmicos para os melhores resultados dos estudos cinéticos de adsorção e realizar o estudo estatístico destes dados;
- Construir as isotermas de adsorção e ajustar ao melhor modelo.
- Comparar o comportamento de adsorção dos materiais adsorventes;
- Analisar o processo de adsorção/dessorção, através de ciclos em batelada, do carvão ativado Norit® 1240 W e bagaço de cana-de-açúcar carbonizado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fármacos

Fármacos são compostos orgânicos com estrutura química complexa, diferentes funcionalidades e propriedades ativas desenvolvidos para promover efeitos biológicos específicos nos organismos humanos e/ou animais (KUMMERER, 2009). Estes compostos podem apresentar moléculas orgânicas e inorgânicas, embora a maioria seja constituída de compostos orgânicos de baixa massa molar, moderadamente solúvel em água e solúvel em álcool (LIPINSKI et al., 1997).

Os fármacos possuem um grande grupo de formulações medicinais e são produzidos a fim de fornecer elementos carentes ao organismo, como vitaminas, sais minerais e hormônios, prevenir e/ou doenças ou infecções; bloquear temporariamente uma função normal; corrigir uma função desregulada; desintoxicar o organismo e atuar como agentes auxiliares de diagnósticos curar, tratar ou, ainda, amenizar sintomas provocados por determinadas doenças (DALRYMPLE et al., 2007). No entanto, os fármacos também são considerados contaminantes emergentes e são prioritários em distintos ambientes aquáticos devido ao seu consumo indiscriminado (KALINKE et al., 2014, KUMMERER, 2004; KHETAN et al., 2007; SUCHARA, 2007).

Os fármacos são produzidos para atingir órgãos ou rotas metabólicas e moleculares específicas tanto nos humanos quanto em animais, mas também causam frequentemente efeitos colaterais importantes. Os fármacos podem afetar os animais pelas mesmas rotas e atingir órgãos, tecidos, células ou biomoléculas com funções semelhantes a dos humanos (FENT et al., 2006).

Para Ternes et al. (2006) e Reemrsma et al. (2008) contaminantes emergentes são classificados como produtos para cuidado pessoal (*pharmaceuticals and personal care products* – PPCPs), retardadores de chama, plastificantes fosforados dentre outros. De maneira resumida, este termo define qualquer produto químico que não foi previamente incluído em programas nacionais ou internacionais de monitoramento, mas que tem sido

continuadamente introduzido no ambiente por meio de atividades antropogênicas. Estes contaminantes não são necessariamente produtos novos, mas seus destinos no ambiente e seus efeitos (eco)toxicológicos, até recentemente, não eram avaliados.

Existe uma estimativa que o consumo anual *per capita* de produtos farmacêuticos é de 15 g e em países industrializados este valor deve estar entre 50 e 150 g (ALDER et al., 2006; KÜMMERER, 2008).

A preocupação ambiental não é necessariamente o volume de produção de um fármaco, mas sua persistência no ambiente e atividade biológica como, por exemplo, alta toxidade e alto potencial para efeitos em funções biológicas. Além disto, a mistura de produtos farmacêuticos também pode ter ainda mais impacto negativo sobre a fauna e a flora aquáticas (KHETAN et al., 2007; VARGA et al., 2011).

3.2 Contaminação por fármacos

O descarte de esgotos sanitários *in natura* nos cursos de água tem sido foco de contaminação dos recursos hídricos por medicamentos e produtos de higiene e limpeza, visto que em muitas localidades há déficit de infraestrutura em saneamento. Outra fonte é o lançamento de efluentes de estações de tratamento de esgotos sanitários, uma vez que os fármacos são substâncias recalcitrantes aos processos convencionais de tratamento. Estes aspectos conferem a estes compostos xenobióticos riscos à saúde humana e ao ambiente aquático ainda não totalmente conhecidos (MELO et al., 2009).

Após a administração, os fármacos são absorvidos, distribuídos, parcialmente metabolizados e, finalmente excretados na forma original ou como metabólitos nas fezes ou dissolvidos na urina. Este processo ocorre tanto em humanos quanto em animais nos quais são utilizados fármacos veterinários. Outras formas de contaminação pelos fármacos são por meio de resíduos da indústria farmacêutica, aquicultura, eliminação de medicamentos não utilizados ou vencidos e de hospitais (TAMBOSI et al., 2010; KOT-WASIJ et al., 2007).

O mesmo pode ocorrer com substâncias de uso veterinário. Além disto, os fármacos veterinários podem entrar nos sistemas aquáticos em decorrência da aplicação de adubo em campos e, subsequente, lixiviação e também por aplicação direta na aquicultura (DAUGHTON et al., 1999).

Algumas rotas da contaminação por fármacos em ambientes aquáticos são mostradas na Figura 1.

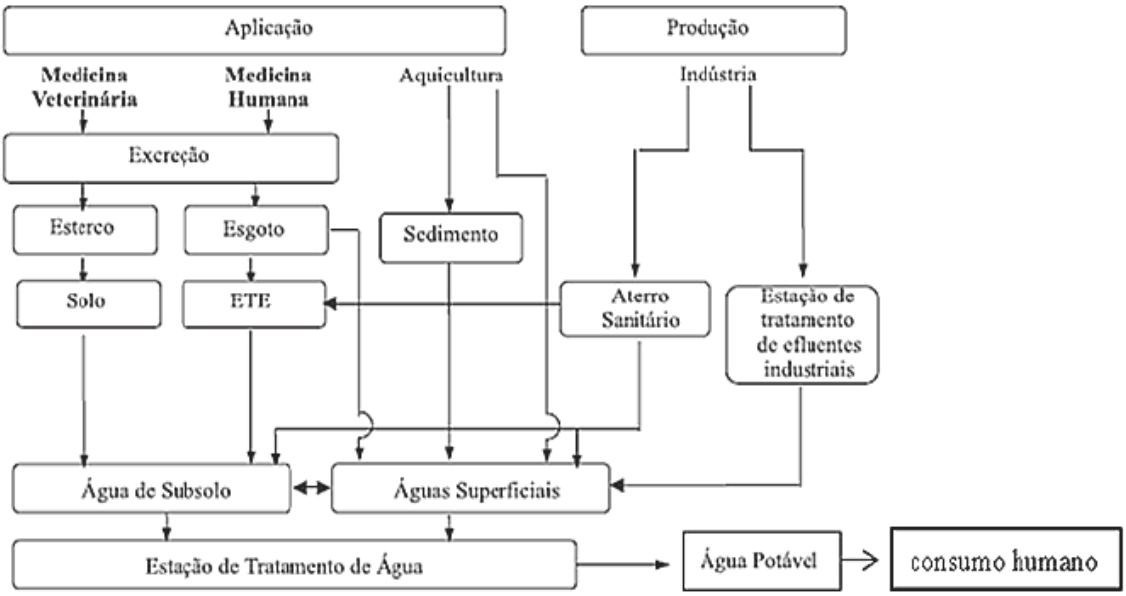


Figura 1: Rotas de contaminação de ambientes aquáticos por fármacos.

Fonte: BILA et al. (2003).

Os fármacos são degradados nas estações de tratamento de esgoto e são lançados nos corpos hídricos resultando na contaminação de rios, lagos, estuários e raramente em águas subterrâneas. Em alguns casos, o lodo gerado nos processos componentes das estações de tratamento de esgotos é lançado na agricultura, o que pode acarretar na contaminação do solo, águas superficiais e percolação para água subterrânea. No tratamento de esgoto, dois processos de eliminação são geralmente importantes: adsorção em sólidos suspensos (lodo de esgoto) e biodegradação. A adsorção depende das características do fármaco (hidrofobicidade e interações eletrostáticas). Dessa forma, conforme

características, o fármaco irá se agregar com partículas ou microorganismos (TAMBOSI, 2008).

3.3 Ácido Acetilsalicílico (AAS)

O Ácido Acetilsalicílico (AAS) é um fármaco do grupo dos AINE, utilizado como antiinflamatório, antipirético, analgésico e atiplaquetar (impedindo a formação de coágulos nas artérias). É comercializado como um pó branco cristalino, é pouco solúvel em água e facilmente solúvel em álcool. Esta substância foi sintetizada em laboratório no ano de 1860. No ano de 2006 foi o medicamento mais consumido no mundo e pesquisas indicam serem consumidos cerca de 80 milhões de AAS só nos Estados Unidos (PRADE, 2006). No Brasil, existem poucos estudos para avaliar o uso de AAS, mas eles têm sido realizados em nível hospitalar ou ambulatorial, com frequências de uso de AAS de 17,7% no caso da prevenção primária (evitar o surgimento de doenças) e até 98% na prevenção secundária (diagnóstico e tratamento precoce da doença) (ROCHA et al., 2010; ZANATI et al., 2009).

Ácido acetilsalicílico (aspirina) é um abundante PPCP, cerca de 40.000 toneladas são produzidas anualmente em todo o mundo. Foi classificada em 43º dentre 313 PPCPs selecionados com base no potencial risco ambiental. Na presença de água, o ácido acetilsalicílico se decompõe em ácidos salicílico e acético. Devido à facilidade desta transformação, o impacto ambiental do ácido acetilsalicílico é determinado principalmente pelos seus produtos de decomposição. Além de sua persistência ambiental da decomposição do ácido acetilsalicílico, o ácido salicílico se acumula devido ao seu uso em tratamentos de cuidados com a pele e como componente de alguns xampus (COOPER et al. 2008; FUSTER e SWEENY, 2011; SMITH et al. 2014; ARIF, 2015)

O ácido acetilsalicílico é rapidamente hidrolisado para o ácido salicílico, principal metabólito ativo com meia vida de 2,5 a 4 horas no corpo. A síntese do AAS é classificada como uma reação de esterificação, na qual o ácido é tratado como anidrido acético, resultando em ácido acético. A constante de dissociação ácida do AAS (pK_a), é de 3,5 a 25ºC e a constante de partição octanol-água

(pK_{wo}) é de 1,19. A fórmula estrutural do AAS é apresentada na Figura 2 (MESTRE et al., 2014; VANE e BOTTING, 2003; YU et al., 2015).

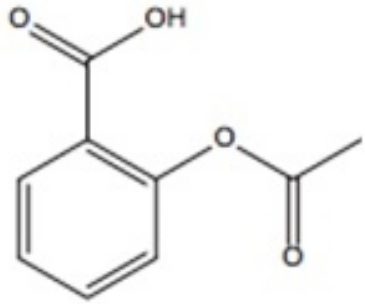


Figura 2: Fórmula estrutural do ácido acetilsalicílico

Fonte: RAKÍC et al. (2015)

Algumas propriedades e características do AAS são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas e características do ácido acetilsalicílico

Fórmula molecular	$C_9H_8O_4$
Número CAS	50-78-2
Massa molar	180,14 g. mol^{-1}
Densidade	1,39 g cm^{-3} (a 20°C)
Ponto de fusão	159°C
Solubilidade	0,00217 g. cm^{-3} (a 20ºC)

Fonte: SILVA (2013).

Fármacos com caráter ácido, como alguns AINEs (Ácido acetilsalicílico, ibuprofeno, fenoprofeno, cetoprofeno, naproxeno, diclofenaco, indometacina), como ácido clofíbrico, bezafibrato (pKa 3,6) e gemfibrozila ocorrem como íons em pH neutro, têm pouca tendência de adsorção no lodo e tem valores de pKa variando de 4,1 a 4,9. A redução de pH aumenta razoavelmente no processo de

adsorção. Em pH neutro, esses compostos farmacêuticos possuem carga negativa, e por isto, ocorrem principalmente na fase dissolvida no efluente. Para esses compostos, a sorção não parece ser relevante (BUSER et al., 1998; KÜMMERER et al., 1997).

De acordo com a ANVISA o ácido salicílico depois de hidrolisado é eliminado pelo metabolismo hepático, os metabólitos incluem o ácido salicilúrgico, o glicuronídeo salicilfenólico, o glicuronídeo salicilacílico, o ácido gentisico e ácido gentisúrico. No trabalho de Gedraide et al (2001), estudaram a síntese para a obtenção do ácido salicílico, reação entre fenóxido de sódio e salicilato de sódio em presença de gás carbônico e íons de hidrogênio. Como contaminantes deste produto, pode-se citar: metanol, ácido sulfúrico, resíduos de sulfato de sódio e salicilato de metila, caso a hidrólise seja incompleta.

3.4 Processos de tratamento de efluentes

Segundo Sperling (2008), a composição dos esgotos sanitários é de aproximadamente 99,9% de água e 0,1% de sólidos orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos, além de microrganismos. Dentre estes sólidos encontram-se os fármacos provenientes de excreção metabólica após uso humano ou animal (MELO et al., 2009).

Os resíduos de medicamentos são encaminhados com o esgoto bruto para as estações de tratamento de esgotos (ETE) nos quais são, submetidos a processos convencionais de tratamento. Contudo estes processos são baseados na degradação biológica dos contaminantes, o que não garante a remoção dos contaminantes por estes apresentarem ação biocida ou estruturas químicas complexas de difícil biodegradação. De fato, diversos autores mostram a presença deste contaminante em efluentes de ETE (CASTIGLIONI et al., 2006; PAIVA et al., 2011; GÓMEZ-PACHECO et al., 2012; RADJENOVIĆ et al., 2009).

No Brasil, o tratamento mais utilizado nas ETA é o chamado tratamento convencional, que envolve as etapas de clarificação (coagulação, floculação, decantação e filtração) e desinfecção. Apesar de tal tecnologia de tratamento conseguir adequar a água ao padrão de potabilidade em vigência, não se pode

afirmar que essa água esteja livre de micro contaminantes como os fármacos e os DE (desreguladores endócrinos). Diferentes trabalhos da literatura mostram o tratamento por clarificação como não é eficiente na remoção desses contaminantes (LIMA, 2013).

Neste caso, é necessário que técnicas mais avançadas de tratamento de água, tal qual a adsorção utilizando o carvão ativado, sejam utilizadas de modo complementar ao tratamento convencional (TAMBOSI, 2008).

No tratamento de esgoto, dois processos de eliminação são geralmente importantes: adsorção em sólidos suspensos (lodo de esgoto) e biodegradação. A adsorção depende das características do fármaco (hidrofobicidade e interações eletrostáticas). Dessa forma, conforme características, o fármaco irá se agregar com partículas ou microorganismos (TAMBOSI, 2008).

Kroberg et al. (2005) investigaram a ocorrência dos produtos farmacêuticos ácidos, Ibuprofeno, naproxeno, cetoproxeno, diclofenaco e Bezafibrato em estações de tratamento de esgoto na Finlândia com vazão afluente variável de 530 para 740000 $m^{3}{\cdot}d^{-1}$. Em cada estação o processo de tratamento consistiu na combinação de processos químicos e biológicos. As concentrações médias encontradas nas amostras do afluente das estações foram de 14,7 $\mu g.L^{-1}$ para ibuprofeno, 1,4 $\mu g.L^{-1}$ para naproxeno, 0,3 $\mu g.L^{-1}$ para cetoproxeno, 0,30 $\mu g.L^{-1}$ para diclofenaco e 0,50 $\mu g.L^{-1}$ para Bezafibrato. Nas amostras do efluente, autores verificaram remoção média de 98% de ibuprofeno, 81% de naproxeno, 78% de cetoproxeno, 25% de diclofenaco e 51% de bezafibrato.

Bouwer et al. (2006) avaliaram a presença de fármacos e antissépticos em estações de tratamentos de esgoto nos Estados Unidos compostas de processos anaeróbios durante 50 dias. Os autores observaram concentrações nas amostras de efluente, fenitoina 450 $ng.L^{-1}$ (remoção de 44%), ibuprofeno de 1900 $ng.L^{-1}$ (remoção de 87%), paracetamol 960 $ng.L^{-1}$ (remoção de 99%), naproxeno de 3200 $ng.L^{-1}$ (remoção de 88%), cetoproxeno 1200 $ng.L^{-1}$ (remoção de 77%), diclofenaco 110 $ng.L^{-1}$ (remoção de 18%), gemfibrozil de 410 $ng.L^{-1}$ (remoção de 68%), PCMX 400 $ng.L^{-1}$ (remoção de 80%), biphenylol 900 $ng.L^{-1}$ (remoção de 80%), cloropreno 750 $ng.L^{-1}$ (remoção de 73%), e triclosan 800b $ng.L^{-1}$ (remoção de 69%). Os autores concluíram que a biodegradação aeróbica apresentou bons resultados para remoção destes contaminantes.

No trabalho de Fedoroda et a. (2016), estudaram a ocorrência de três fármacos, (amantadina (AM), carboxilado de oseltamivir (CO), e zanamivir (ZA)), em efluentes de águas residuárias de duas estações de tratamento de efluentes suécas (Uppsala e Estocolmo) e a remoção dos mesmo pelo processo de ozonização. O contado de 3,5 h com 5,95 g de ozônio, levou a remoção completa dos três fármacos com degradação na seguinte ordem ZA>CO>AM.

Outros processos podem ser aplicados na remoção de fármacos em conjunto com as tecnologias convencionais, tais como fitotratamento (ZHANG et al., 2014), osmose reversa (KIMURA et al., 2004), volatilização (SUARES et al., 2008), fotodegradação (ANDREOZZI et al., 2003) e ozonização (HOLLENDER et al., 2009). Embora eficientes, estes processos não são utilizados em larga escala, devido a maiores custos e/ou dificuldades de implementação e operação nas estações de tratamento de maior escala.

Nas estações de tratamento com o sistema de lodos ativados convencional, a adsorção é o principal mecanismo na remoção de fármacos lipofílicos, como os estrógenos (FENT et al., 2006).

3.5 Adsorção

A adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluido, originando a transferência de massa da fase fluida (adsorvato) para a superfície do sólido (adsorvente). São duas as fases dentre as quais os constituintes se distribuem diferentemente, havendo tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície da outra (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é um fenômeno espontâneo que ocorre com a diminuição da energia livre superficial e, da desordem do sistema, ou seja, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia. Os átomos da superfície apresentam força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, o campo de elementos da rede não está balanceado na direção normal à superfície. Assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm dessa superfície. A

tendência a neutralizar esse tipo de ação, gera energia superficial, que é responsável pelo fenômeno da adsorção (CIOLA, 1981).

Alguns fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afetam sua adsorbabilidade (MEZZARI, 2002).

Além destes fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e consequentemente a adsorção é maior (FOUST, 1982).

3.5.1 Tipos de Adsorção

O processo de adsorção pode ocorrer por mecanismos físicos, químicos ou simultâneos sendo que a diferença entre estes mecanismos está na interação entre as moléculas do meio fluido com moléculas do meio sólido, regrado pelas forças que as unem, seja a fisissorção ou a quimissorção (RUTHVEN, 1984; CIOLA, 1981; CHEREMISINOFF e ELLERBUSCH, 1978).

De acordo com Ruthven (1997) e Foust et al. (1982) as forças intermoleculares de atração de moléculas na fase fluida e na superfície, são maiores que a força de interação entre as moléculas do fluido na adsorção física, que as moléculas do próprio fluido aderem à superfície do adsorvente, estabelecendo um equilíbrio entre o fluido adsorvido e o sobrenadante.

Ramalho (1983), concluiu que, as moléculas eram circundadas por outras moléculas similares no interior do sólido, e que estavam sujeitas ás forças de equilíbrio. Pelo fato das forças intermoleculares serem fortes, elas aprisionam moléculas de soluto com o qual o sólido está em contato, sem alterar a natureza química do adsorvato. A este fenômeno dá-se o nome de adsorção física.

Os dados da adsorção física podem ser expressos por meio de uma equação empírica, os modelos mais comuns incluem: Freundlich e Langmuir

(FOUST et al., 1982). Na literatura diversos autores propuseram modelos de ajuste de isotermas de sorção. Estes modelos são úteis no conhecimento das características dos produtos (PARK, et al., 2008). Além de Freundlich e Langmuir, o modelo de Sips, Tenkim, Langmuir-Freundlich, Redlich Peterson.

Segundo Ciola (1981), Ruthven (1997) e Foust et al. (1982) a adsorção química consiste em ligações químicas entre o adsorvente e adsorvato que envolvem rearranjos de elétrons do fluido com o sólido resultando na ligação química. O adsorvato tem alterações relacionadas à dissociação de fragmentos independentes formando radicais e átomos ligados ao adsorvente. Neste processo, esta adsorção de natureza química é irreversível e com maior grau de dificuldade de separar o adsorbato do adsorvente. Na Tabela 2 são apontadas as principais diferenças entre a adsorção física e química.

Tabela 2: Diferenças entre adsorção física e química

Adsorção Física	Adsorção Química
• Causadas por forças de van der Waals	• Causadas por forças eletrostáticas e ligações covalentes
• Não há transferência de elétrons	• Há transferência de elétrons
• Calor de adsorção de 2 – 6 $Kcal.mol^{-1}$	• Calor de adsorção de 10-200 $Kcal.mol^{-1}$
• Fenômeno geral para qualquer espécie	• Fenômeno específico e seletivo
• Camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	• Camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da adsorção.
• Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica	• Formação de monocamadas
• Ocorre somente abaixo da temperatura crítica	• Ocorre também em altas temperaturas
• Lenta ou rápida	• Instantânea
• Adsorvente quase não é afetado	• Adsorvente altamente modificado em sua superfície.

Fonte: Coutinho et al. (2001)

Além das diferenças entre a adsorção física e química, existem outros fatores que podem influenciar no processo de adsorção, tais como, pH, temperatura, estrutura dos materiais adsorventes e grau de solubilidade.

3.5.2 Fatores que influenciam na adsorção

A adsorção pode ser afetada por fatores, como o pH do meio, temperatura, estrutura do adsorvente e grau de solubilidade do soluto. A

estrutura do material adsorvente é o um fator determinante para definir o grau de adsorção, sendo esta determinada pela natureza e localização dos grupos funcionais, responsáveis pela adsorção. Compostos que apresentam diâmetros moleculares menores têm maior facilidade de adentrar para o interior do sólido, consequentemente aumentando a adsorção (SALAME; BANDOSZ, 2003; ZUIM, 2010; FOUST et al., 1982).

A estrutura e a natureza do sólido adsorvente são importantes, pois interferem em sua seletividade. Características como área específica e tamanho dos poros, são fatores que possuem maior grau de interferência na adsorção (SCHNEIDER, 2008; BONI, 2012). Os poros são classificados em função do seu diâmetro, como microporos, mesoporos ou macroporos de acordo com classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1985), Tabela 3.

Tabela 3: Classificação do diâmetro dos poros de acordo com – IUPAC (1985)

Tipo de poros	Diâmetro (Å)
Microporo	Φm < 20
Mesoporo	20 < Φm < 500
Macroporo	Φm > 500

Fonte: IUPAC (1985)

Os poros classificados como microporos, com diâmetro menor que 20 Å, contribuem para a maioria da área específica, proporcionando maior capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases, solventes comuns e alguns tipos de fármacos como cafeína, com dimensões de 10,6 Å x 8,5 Å (GALHETAS et al., 2014). Poros classificados como mesoporos, com diâmetro entre 20 – 500 Å, são importantes para adsorção de moléculas maiores como corantes e diversos medicamentos e proporcionam a maioria da área específica segundo Khalili et al. (2000). Os macroporos, com diâmetro

maior do que 500 Å, servem como função servir como meio de transporte para moléculas gasosas (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

Em um sólido estão presentes a área específica: externa, constituída pelos espaços existentes entre partículas e a interna, formada pela parede de sulcos, poros e cavidades mais porosos. A área específica interna representa a maior parte da área total dos adsorventes (TEIXEIRA et al., 2001).

Além do diâmetro dos poros e da área específica, a temperatura interfere nas relações de equilíbrio da adsorção, pois afeta a agitação molecular do sistema, interfere nas forças de atração e repulsão entre as moléculas na fase fluida e também entre o adsorvato e o adsorvente. O aumento da temperatura aumenta a energia vibracional da molécula adsorvida, possibilitando sua dessorção da superfície do material. Este processo é mais predominante na adsorção física, que ocorre em baixas temperaturas (COONEY, 1999; SCHIMMEL, 2008; DOGAN et al., 2006). Além disto, o aumento da temperatura pode influenciar positivamente ou negativamente na capacidade de adsorção.

Além de interferir na adsorção, a temperatura pode ser utilizada para identificar o mecanismo predominante no processo de adsorção por meio de dados de equilíbrio em diferentes temperaturas e obter as propriedades termodinâmicas (ΔG^o, ΔH^o, ΔS^o) (SCHIMMEL, 2008). As propriedades termodinâminas ΔG, ΔH, ΔS correspondem a energia de Gibbs, variação de entalpia e variação de entropia.

O pH da solução é um dos fatores chaves no controle da adsorção de compostos orgânicos, pois determina as interações eletrostáticas, afeta a carga superficial do adsorvente e o grau de ionização de diferentes compostos poluentes (QADA et al., 2006; BAGREEV et al., 2000). Mudanças no pH afetam o processo de adsorção por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente (MALL et al., 2006).

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é um índice de tendência para que uma superfície se torne positiva ou negativamente carregada em função do pH que é o requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula. O pH_{PCZ} do adsorvente, juntamente com o pH da solução, permite prever a carga superficial do adsorvente, sendo que, a carga será positiva, se $pH < pH_{PCZ}$ favorecendo a adsorção de ânions e será negativa se $pH > pH_{PCZ}$ favorecendo a adsorção de cátions (APPEL et al., 2003, MITTAL et al., 2006), Figura 3.

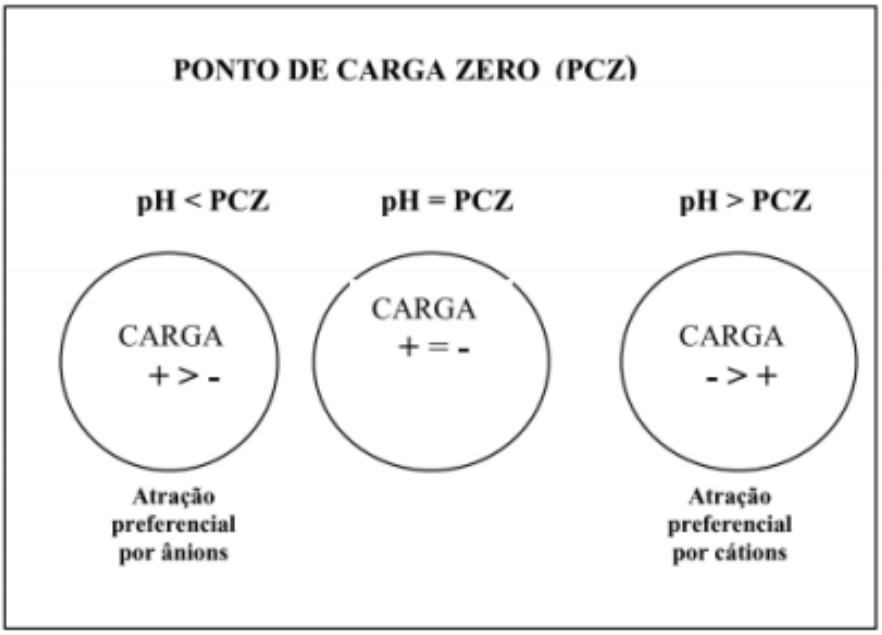


Figura 3: Cargas de superfície, PCZ

Fonte: Fernandes (2008)

De maneira geral, para que um processo seja eficiente é necessário utilizar adsorventes com características texturais e químicas específicas, pH e temperatura adequados para intensificar as interações ente os adsorventes e os adsorbatos. Além destas características, a velocidade de agitação e tempo de contato atuam na eficiência da adsorção (BANDOSZ e SALAME, 2003).

3.5.3 Carvão Ativado

O carvão ativado é um dos materiais adsorventes mais citados por Mestre et al. (2007), Marczewska et al (2017), Darweesh e Ahmed (2017), Tierney et al. (2017), Blaker et al. (2017), em trabalhos relacionados à adsorção, devido a seu custo relativamente baixo, sendo uma opção na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos da água. Este material possui área

superficial e porosidade elevada, tornando-o capacitado para a adsorção de gases e compostos dispersos ou dissolvidos em líquidos (OLIVEIRA et al., 2002).

A preparação do carvão ativado envolve dois passos principais: a carbonização da matéria-prima, a temperaturas inferiores a 800° C, em atmosfera inerte, e a ativação do produto carbonizado. O carvão ativado provém da pirólise e carbonização de materiais carbonáceos, como antracito, lignita, madeira, cascas e caroços de frutos, petróleo e polímeros sintéticos. Durante a pirólise, a fração volátil e substâncias de baixa massa molar são removidas (SUZUKL, 1990).

As principais matérias-primas para produção de carvão ativados são os compostos com altos teores de carbono, como por exemplo, ossos de animais, serragem, algas, turfa, casca de coco, casca de babaçu, restos de madeiras, caroço de frutas, carvões minerais, resíduos de petróleo, dentre outros materiais carbonáceos (KIM et al., 2001; EL-HENDAWY et al., 2001; SRINIVASAKANNAN e BACAR, 2004; CAPART et al., 2005; GARCIA et al., 2005; HAMMED e NJOKU, 2011).

Os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e o processo de fabricação utilizado (CLAUDINO, 2003). Na maioria dos casos, os carvões ativados são preparados através do tratamento com gases oxidantes de precursores carbonizados, ou por carbonização de materiais carbonosos, misturados com produtos químicos desidratantes, em condições adequadas para desenvolver porosidade (FERNANDES, 2005).

A etapa de ativação do carvão corresponde ao processo seguinte à carbonização e que consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, para aumentar a área superficial, distribuição dos poros, atividade química da superfície, resistência mecânica, de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação. A ativação do carvão pode ser realizada utilizando agentes químicos ou por meios físicos (FIGUEIREDO et al., 1999).

A ativação química é o processo que envolve a impregnação de agentes desidratantes/ativantes, como, por exemplo, hidróxido de potássio, cloreto de zinco, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, carbonato de potássio, sobre o material que ainda não foi carbonizado. Após a adição dos agentes é feito aquecimento do material a temperaturas na faixa 600 a 800 ºC,

seguida da remoção do reagente químico, expondo a estrutura porosa formada (ZABANIOTOU e AIOANNIDOU, 2006; GURSES et al., 2006).

No processo de ativação física, ou gaseificação, o material previamente pirolisado desenvolve uma estrutura porosa, aumentando sua área superficial pela ação de tratamento térmico a temperaturas elevadas entre 700 a 1100 ºC, sob fluxos de um gás oxidante, como por exemplo, vapor de água, CO_2 ou ar atmosférico que pode ser aplicado individualmente ou combinados (EL-HENDAWY et al., 2001; DALAI e AZARGOHAR, 2005; ISMADJI et al., 2008).

O desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e estrutura porosa. Embora as condições do processamento do carvão ativado possam ter influência na estrutura e propriedade do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor. Desta forma a produtividade e facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor (SOARES, 2001). As vantagens e desvantagens do processo de ativação do carvão são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Vantagens e desvantagens do processo de ativação

Tratamento	Vantagens	Desvantagens
Ácido	Aumento do grupo superficial ácido na superfície do carvão ativado e habilidade de ligações com íons metálicos	Diminuição da área específica BET e o volume dos poros, efeitos adversos na captura de compostos orgânicos
Básico	Aumento da captura de compostos orgânicos	Diminuição de captura de íons metálicos
Calor	Aumento da área específica e do volume dos poros	Diminuição de oxigênio dos grupos funcionais na superfície.
Impregnação extra de materiais	Aumento da capacidade de oxidação catalítica	Diminuição da área de superfície BET e do volume dos poros
Biossorção	Prolongamento da vida do carvão ativado por oxidação de compostos orgânicos antes que ocupem sítios ativos	Impedimento a difusão do adsorvato pela formação do biofilme

Fonte: Yin et al. (2007).

A funcionalização com substâncias ácidas é utilizada para oxidar a superfície porosa do carvão ativado à medida que aumenta a propriedade ácida e o aumento dos grupos funcionais ácidos (SHEN et al., 2008; BRAHNAGAR et al., 2013).

Na literatura técnica há trabalhos reportados sobre funcionalização de materiais adsorventes utilizados na adsorção, como, Baccar et al. (2012) analisaram a remoção de ibuprofeno, cetoprofeno, naproxeno e ciclofenato em carvão ativado de caroço de azeitona em soluções com diferentes pH. Os autores notaram eficiência de remoção do diclofenaco foi de 95% em pH de 2,01 70% do ibuprofeno em pH 4,12, 80% do diclofenaco e 30% do ibuprofeno em pH 8,61. Os autores justificaram as maiores remoções em pH ácidos aos valores de pKa e pH_{PCZ}, devido à carga negativa das superfícies que favorecem a repulsão eletrostática entre adsorvente e adsorvato.

Kyzas et al. (2015) analisaram a adsorção de pramipexole e dorzolamide em quatro tipos de carvões ativados com métodos de carbonização diferentes a partir de casca de batata (CB). Os carvões analisados pelos autores foram, carvão CB-HYP obtido com tratamento hidrotérmico e ativação química de KOH, carvão CB-PYR obtido por pirólise e ativação química com KOH e carvões funcionalizados com HNO_3 gerando CB-PYR-OX e CB-HYP-OX.

Os autores observaram que o carvão (CB-HYD-OX) apresentou capacidade de adsorção de 66 $mg.g^{-1}$ e 60 $mg.g^{-1}$ para pramipexol e a dorzolamida respectivamente, comparado a 56 $mg.g^{-1}$ e 52 $mg.g^{-1}$ verificadas para o carvão CB-PRY-OX. Os autores concluíram que os tipos de tratamentos e funcionalizações influenciaram na capacidade adsortiva do carvão.

Bautista-Toledo et al. (2005), estudaram a remoção de bisfenol A a partir dos carvões ativados (SorboNorit® 1240 W, 3-A-7472 (S) e Merck K27350518015 (M)). Os autores realizaram pré-tratamento para remoção da matéria inorgânica com HCl e prepararam outro carvão em laboratório á base de cascas de amêndoas (A).

O carvão S apresentou 6,1% de teor de cinzas e o carvão A de 0,1%. Após o tratamento com HCl o teor de cinzas do carvão S reduziu para 4,7% em comparação com 0,4 do carvão M. Os três tipos de carvões apresentaram isotermas do tipo I. Todos os três tipos de cavões ativados originais tinham uma grande área superficial, aproximadamente 1,225 $m^2.g^{-1}$, M<A<S, respectivamente. De acordo com valores do pH_{PCZ}, os autores obtiveram valor neutro para o carvão M enquanto valores básicos para os carvões S e A.

Os autores notaram adsorção máxima do bisfenol A em pH levemente básico (aproximadamente 8,2) e redução da remoção com o aumento do pH, justificada pelas interações eletrostáticas repulsivas estabelecidas entre adsorvente e adsorbato. Os autores avaliaram a adsorção do fármaco na presença de NaCl dissolvido no meio aquoso em duas concentrações diferentes. Em todas as concentrações de bisfenol A estudadas, a adsorção foi maior na presença de NaCl, isto é, quando a força iônica foi aumentada.

Os autores atribuíram este comportamento a um efeito de blindagem da carga de superfície que favoreceu a interação de dispersão adsorvato-adsorvente. A adsorção verificada para os três tipos de carvões foi de 129,6, 188,9 e 263 mg. g^{-1} de S, A e M, respectivamente.

3.5.4 Bagaço de cana-de-açúcar

Atualmente o bagaço de cana-de-açúcar é um dos subprotudos lignocelulósticos mais abundantes no Brasil (FONSECA, 2009). São produzidos cerca de 5 a 12 milhões de toneladas de bagaço de cana-de-açúcar (SILVA et al. 2007). Segundo dados da Companhia de Abastecimento (CONAB, 2016) a estimativa de produção de bagaço de cana na safra de 2016/2017 é de 694,5 mil toneladas.

O bagaço consiste em aproximadamente 50% de celulose e 25% de hemicelulose e lignina. Quimicamente, o bagaço contém cerca de 50% de α-celulose, 30% de pentosanos e 2,4% de cinzas (PANDEY et al. 2000).

O teor desses componentes varia bastante entre as diferentes amostras de bagaço, como características genotípicas da cana-de-açúcar, condições de cultivo, métodos de colheita e estocagem deste bagaço. (HAMES et al, 2003). O teor de celulose pode varias de 35,7 a 45,6 %, hemicelulose, de 25,2 a 27,4 % e de lignina de 19,1 a 24,4 % (ESTEVES, 2011; SIQUEIRA et al., 2013).

O bagaço pode conter cinzas, que chegam a 4 % da massa total, e extrativos, compostos estruturais, cujos teores podem variar de 4 a 9 % (CANILHA et al., 2011).

A bioadsorção tem recebido maior atenção por ser um processo de purificação em que materiais poluentes são removidos das soluções aquosas, através de adsorção por biomassas (SILVA; TARANTO, 2000). Muitos adsorventes não convencionais de baixo custo têm sido experimentados por muitos pesquisadores, destacando-se o bagaço de cana-de-açúcar, (NAMASIVAYAM et al., 2001).

O emprego de resíduos industriais e agrícolas no tratamento de efluentes líquidos, principalmente como materiais adsorventes alternativos e de baixo custo, é muitas vezes vantajoso, pois além de remover contaminantes de efluentes, reduz o impacto ambiental causado pela disposição do próprio resíduo (FAGUNDES, 2007). Esses resíduos são ricos em carbono, estão prontamente

disponíveis e passíveis de serem convertidos a carvão ativado (REIS; OLIVEIRA; ROCHA, 2005).

Os biosorventes de origem vegetal são constituídos basicamente celulose, lignina e hemicelulose, além destas possuem sítios adsortivos, tais como grupos carbonilas, carboxilas, aminas, e hidroxilas, apresentam alta área superficial e grandes poros, favorecendo a adsorção de fármacos e outros contaminantes (TARLEY, 2003).

Almeida (2016) avaliou a capacidade máxima adsortiva do bagaço de cana-de-açúcar na remoção de paracetamol. Os autores observaram que cada grama do adsorvente foi capaz de remover 0,191 mg de paracetamol.

3.6 Cinética de adsorção

Ao determinar a cinética da adsorção é possível obter a velocidade de remoção do soluto, que é dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental. Na cinética podem ser avaliados diversos parâmetros tais como pH, temperatura, concentração do adsorbato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorbato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção (ZOGORSKY et al., 1976).

WEBER e SMITH (1986) descrevem os fenômenos que ocorrem na cinética de adsorção como:

- Difusão das moléculas do seio da fase fluída para a região interfacial está relacionada com movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorvato) pelo seio da solução líquida para a camada limite ao redor da partícula sólida do adsorvente;
- Difusão das moléculas na superfície: corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa);
- Difusão das moléculas no interior dos poros: envolve o transporte do adsorvato pelos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular

por meio do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna);

- Ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente.

A quantidade adsorvida pelo adsorvente pode ser determinada a partir do balanço de massa proposto na Equação 1.

$$qt = (Co - Cf).\frac{V}{m} \quad (1)$$

Em que:
qt é a quantidade adsorvida no tempo t em ($mg.g^{-1}$);
Co é a concentração inicial do adborvato em ($mg.L^{-1}$);
Cf é a concentração final do adsorbato no tempo t em ($mg.L^{-1}$);
V é o volume da solução de adsorbato em Litros (L);
M é a massa de adsorvente em gramas (g).

Para melhor descrever tais influências na velocidade de adsorção há modelos matemáticos que podem ser utilizados nos processos de adsorção na fase líquida. Alguns destes modelos destacam-se pela facilidade de interpretação e pela simplicidade, como é o caso do modelo cinético de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intra-partícula (HO e MCKAY, 1999).

3.6.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

Dentre alguns dos modelos simples mais utilizados destacam-se aqueles que consideram que a cinética de adsorção é principalmente controlada pela difusão externa, como o de pseudo primeira-ordem e o de pseudo segunda-ordem o modelo de Lagergren (1898).

A velocidade de pseudo-primeira ordem de Lagergren é dada na Equação 2 (LAGERGREN, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Em que:

q_t= quantidade de íons adsorvidos (mg g^{-1}) em tempos diferentes;

q_e= quantidade de íons adsorvidos em equilíbrio (mg g^{-1}); e

k_1 = Constante do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Para obter a equação na forma linearizada, integra-se a Equação 2 de t=0 a t=t e de q_t = 0 a q_t= q_t. Reorganizando a equação obtida, tem-se a Equação 3.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

A equação de Lagergren pode ser expressa na forma linear como a Equação 4.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (4)$$

Em muitos casos, não é possível ajustar os dados para a faixa de tempo de contato pela equação de Lagergren, que é aplicável apenas para estágios inicias da adsorção (HO e MCKAY, 1999)

3.6.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

No modelo de pseudo-segunda ordem é considerado que o comportamento da adsorção é controlada por uma reação na qual há dependência da velocidade com o quadrado da concentração do reagente. Neste modelo é assumido que a quimiossorção pode ser a etapa de controle da velocidade dos processos de adsorção, expressa na Equação 5 (HO e MCKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Em que:

k_2 = Constante do modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($g.mg^{-1} min^{-1}$).

Integrando a Equação (5) de t = 0 a t = t e de q_t = 0 a $q_t = q_t$, é possível obter a forma linearizada apresentada na Equação 6.

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

Em que:

q_e= quantidade de íons adsorvidos (mg g^{-1}) no equilíbrio cinético de pseudo-segunda ordem.

O gráfico de $\frac{t}{qt}$ em função do tempo t possibilita determinar o valor de q_e e k_2 pelo coeficiente angular e linear da curva, respectivamente.

O modelo de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo segunda-ordem (HO e MCKAY, 1999), descrevem o comportamento do processo de adsorção. Peng et al. (2016), obtiveram melhor ajuste com o modelo de pseudo-segunda-ordem para caracterizar a adsorção do antibiótico ciprofloxacina. O mesmo foi verificado por Assumpção et al. (2014), para o

comportamento da adsorção do ácido acetilsalicílico e Fukahori et al. (2011) para a adsorção dos fármacos (sulfatiazol, sulfamerazina, sulfametizol, sulfametoxazol e sulfadimidina).

3.7 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração de adsorvato na fase fluida e a concentração de adsorvato no adsorvente a temperatura constante. No caso dos líquidos, a concentração do adsorvato na fase líquida é geralmente expressa em unidades de massa, e a concentração de adsorvato no adsorvente é dada pela massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente original (MCCABE et al., 1993).

A capacidade do carvão ativado em reter compostos orgânicos é mais comumente avaliada por isotermas de adsorção na fase líquida (ANIA et al., 2002). As isotermas de adsorção podem ser expressas por modelos de isotermas como as de Langmuir e de Freundlich.

As isotermas de Langmuir são observadas com frequência, ainda que as premissas da teoria de Langmuir não sejam cumpridas. As isotermas de Freundlich são típicas de superfície heterogêneas e são as mais frequentemente encontradas (CASTILLA, 2004).

Giles et al. (1960) classificaram as isotermas de adsorção em quatro classes principais (S, L, H, e C) de acordo com sua inclinação inicial e dividiram, cada classe, em quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4) baseados na forma das partes das curvas mais distantes da origem (Figura 4).

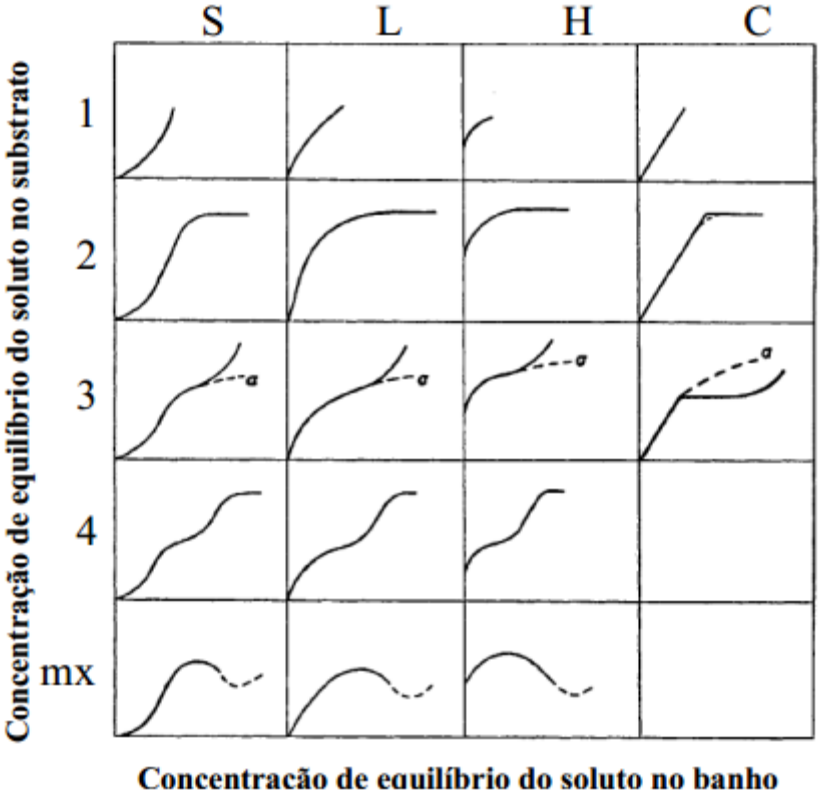


Figura 4 Classificação das isotermas

Fonte: Gilles et al. (1960).

As isotermas do tipo S ("*Spherical*") apresentam uma inclinação linear e convexa em relação à abcissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas chamadas de adsorção cooperativa.

As isotermas do tipo L (de Langmuir) possuem inclinação não linear e côncava em relação à abcissa. Neste caso, há diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

Isotermas do tipo H ("*High affinity*") tratam-se de um caso especial de curva do tipo L e são observadas quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido e as isotermas do tipo C ("*Constant partition*") correspondem a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear (FALONE e VIEIRA, 2004).

A isoterma do tipo V é muito semelhante à isoterma do tipo III, na faixa de P/P_0, isto pode ser atribuído pelas interações entre adsorvente-adsorvato

Assumpção et al. (2014) estudaram a adsorção de ácido acetilsalicílico em diferentes materiais adsorventes (SHU-Y, HZSM-5 e silicalite 1-zeólitos) e concluíram que a melhor descrição do processo de adsorção foi a isoterma do tipo I.

Datt (2012) analisou a adsorção dos fármacos ácido acetilsalicílico (aspirina) e 5-fluotouracil em zeólitos e sílica mesoporosa. As isotermas que se ajustaram melhor no processo de adsorção destes fármacos foi a do tipo I, para zeólitos, e tipo IV para a sílica mesoporosa.

3.7.1 Isotermas de Langmuir

O modelo de Langmuir assume uma energia de adsorção uniforme na superfície, sem interação entre as moléculas adsorvidas, além de ser constante em todos os sítios e ocorrer em monocamada (HAMDAOUI et al., 2007; DO, 1998).

Mediante a aplicação do modelo de Langmuir pode-se estimar a capacidade de adsorção em carvões e o tipo de interações adsorvato-adsorvente. Neste modelo, a atração entre o adsorvato e a superfície do adsorvente baseia-se principalmente em forças eletrostáticas ou de Van Der Waals, e ocorre em monocamada (LANGMUIR, 1918; HAMDAQUI et al., 2007). O modelo tem como base as seguintes premissas:

- A adsorção ocorre em lugares específicos da superfície do adsorvente;
- Cada molécula ocupa um centro ativo impedindo a adsorção de outra molécula neste centro, e sem que existam interações entre as moléculas adsorvidas em locais adjacentes;
- A energia de adsorção é igual para todos os centros de adsorção.

A equação geral do modelo é apresentada pela Equação 7 (LANGMUIR, 1918).

$$q_{eq} = \frac{q_{max} C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

Em que:

q_{eq} = a quantidade de íon adsorvida em equilíbrio com solução por unidade de massa (g de adsorvato g de adsorvente^{-1});

q_{max} = a quantidade máxima de íon adsorvida em solução por unidade de massa para formar uma monocamada completa de adsorção (g de adsorvato g de adsorvente^{-1});

k_L = a constante da isoterma de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção (L.mg^{-1});

C_{eq} = a concentração do adsorvente na fase líquida não adsorvida em equilíbrio (g L^{-1}).

Os parâmetros k_L e q_{max} são determinados a partir de dados experimentais. O parâmetro k_L representa a razão entre a taxa de adsorção e dessorção e valores altos para este parâmetro indicam grande afinidade dos íons pelos sítios ativos do adsorvente.

Mestre et al. (2007) analisaram o processo de adsorção do fármaco ibuprofeno em carvões ativados. Os dados de adsorção de equilíbrio mostraram que o processo adsortivo se ajusta no modelo de adsorção de Langmuir.

Melillo et al. (2004), estudaram a adsorção também do fármaco ibuprofeno em cinco diferentes carvões ativados produzidos a partir de resina de fenol-formaldeído (Mastro) e um carvão ativado Norit® 1240 W RBX (Asdorba®300C). Os autores interpretaram que os dados experimentais se ajustaram no modelo de isoterma de Langmuir, para todos os adsorventes.

3.7.2 Isotermas de Freundlich

O modelo de Freundlich é uma descrição empírica da relação entre a adsorção de um adsorvato e sua concentração de equilíbrio na fase líquida. Neste modelo é considerada a existência de uma estrutura característica em

multicamadas que não prevê a saturação da superfície (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006; TAVARES et al., 2003).

Neste modelo é considerado que o sólido é heterogêneo e sua função é uma equação exponencial que considera que o aumento da concentração do adsorvato em solução leva ao aumento da concentração de adsorvato na superfície do material adsorvente (HAMDAQUI et al., 2007) é expressa na Equação 8.

$$q_{eq} = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

Em que:

q_{eq} = a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (g de adsorvato g de adsorvente^{-1});

C_e = a concentração no fluido, k_F e $1/n$ são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (CIOLA, 1981).

Quando $1/n < 1$, a isoterma é favorável à remoção do adsorvato inicialmente em solução e é, muitas vezes, mais adequada para adsorção de líquidos (McCABE, et al. 1993).

Mestre et al. (2009) avaliaram a adsorção do fármaco ibuprofeno em vários tipos de carvões ativados, preparados a partir de pó de cortiça e dois carvões ativados comerciais, para fins de comparação. Todos os carvões apresentaram um ajuste de dados no modelo matemático de Langmuir, exceto os carvões LS (comercial) e LSN (comercial e funcionalizado com ácido nítrico) que se ajustaram no modelo matemático de Freundlich.

3.7.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich

A combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich deu origem ao modelo de Langmuir-Freundlich, também conhecido como modelo de Sips, representado pela Equação 9 (SIPS, 1950).

$$q_e = \frac{q_{máx}\,(K_{lf}C_e)^n}{1+(K_{lf}C_e)^n} \qquad (9)$$

Em que k_{lf} é a constante de adsorção de Langmuir-Freundlich ($L.mg^{-1}$), *qmax* a capacidade máxima de adsorção ($mg.g^{-1}$) e n o parâmetro de heterogeneidade.

Segundo Debrassi et al. (2011) este modelo, quando em baixas concentrações, segue o comportamento característico do modelo de Freundlich, considerando a adsorção em multicamadas, enquanto que em altas concentrações segue o modelo de Langmuir, considerando a existência de um ponto de saturação. Quando o valor do parâmetro de heterogeneidade é 1, o modelo assume a equação de Langmuir; para $n>1$, considera-se uma cooperatividade positiva e quando $0<n<1$ se espera uma cooperatividade negativa de adsorção.

3.7.5 Estudos com adsorção do Ácido Acetilsalicílico (AAS)

Na Tabela 5 são apresentados alguns resultados de estudos com adsorção do AAS em diferentes tipos de materiais adsorventes e suas respectivas referências.

Tabela 5: Estudos de adsorção do Ácido Acetilsalicílico em diferentes materiais adsorventes

Autores	Fármaco estudado	Material adsorvente	Cinética de adsorção	Isoterma de adsorção
Teo et al. (2016)	Ácido acetilsalicílico	Óxido de ferro-silício, mesoporoso MCM-41	Pseudo-primeira ordem	Langmuir
Fu et al. (2015)	Ácido acetilsalicílico	Resina polimerizada pós-reticulada (PDMPA)	Pseudo-Segunda ordem	Langmuir e Freundlich
Rakic et al. (2015)	Ácido acetilsalicílico e paracetamol	Polímeros nanocompostos N-CNT/ ß-CD e FE/ N-CNT/ ß -CD	Segunda-ordem Elovich	Langmuir e Freundlich
Mphahlele et al. (2015)	Ácido acetilsalicílico e paracetamol	Polímeros nanocompostos N-CNT/ ß-CD e FE/ N-CNT/ ß -CD	Segunda-ordem Elovich	Langmuir e Freundlich
Assumpção et al. (2014)	Ácido Acetilsalicílico	HUS-Y, HZMS-5, silicalite 1-zeólitos; SiMCM-41(sílica mesoporosa)	Pseudo segunda-ordem	HZSM-5, HUS-Y, silicalite -1 isoterma Tipo I. SiMCM-41 (A2) isoterma Tipo IV, histerese H2, SiMCM-41 (A1) Tipo II.
Datt (2012)	Ácido Acetilsalicílico e 5-fluororacilo	Zeólitos e Sílica mesporosa	-	Isoterma Tipo I (zeólitos) e isoterma Tipo IV (sílica mesoporosa)
Beninati et al. (2009)	Ácido Acetilsalicílico e Paracetamol	Carvões Ativados comerciais e homólogos tratados termicamente	-	Langmuir
Otero et al. (2004)	Ácido salicílico	Filtrasorb F400 (carvão ativado) e SP206 e SP207 (resinas poliméricas não iônicas)	Modelo de força de condução linear- velocidade de primeira ordem	Nitta

Teo et al (2016) analisaram a adsorção de ácido acetilsalicílico através de compostos de α- Fe_2O_3 / MCM-41 preparados por métodos hidrotérmicos e de impregnação. O composto preparado pelo método hidrotérmico manteve a estrutura apesar de reduzir a área superficial, isto não interferiu no processo de adsorção do ácido acetilsalicílico, mas a capacidade de adsorção do mesmo pode ser aumentada significativamente pela presença de α- Fe_2O_3. Os dados foram ajustados ao modelo de Langmuir, sugerindo que a adsorção no equilíbrio do ácido acetilsalicílico ocorre em monocamadas.

Fu et al. (2015) sintetizaram uma resina pós-reticulada (PDMPA) com estrutura porosa como material adsorvente na remoção do ácido acetilsalicílico. O mecanismo de adsorção atingiu o equilíbrio em 80 min e os dados ajustados para o modelo de pseudo-segunda ordem. A capacidade de adsorção do ácido acetilsalicílico nesta resina foi de 190 $mg.g^{-1}$, e o adsorvente pode ser regenerado através de uma solução de NaOH mais etanol.

Rakic et al. (2015) avaliaram a eficiência de remoção do ácido acetilsalicílico, e diclofenaco em carvões ativados com diferentes tamanhos de áreas superficiais. A capacidade de adsorção dos fármacos por grama de adsorvente foi de 0,1 e 0,4 $mmol.g^{-1}$. Os autores enfatizam a importância do conhecimento de parâmetros como a estrutura das moléculas (adsorvato) e as características químicas e texturais dos adsorventes, além de métodos de modificação química a modo de melhorar a eficiência da adsorção.

Mphahlele et al. (2015) utilizaram nanocompostos de N-CNT/ ß-CD e FE/ N-CNT/ ß –CD como material adsorvente na remoção de ácido acetilsalicílico e paracetamol. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção foi maior no nanocomposto com presença de Fe.

Assumpção et al. (2014) observaram que os adsorventes utilizados no estudo foram adequados para a adsorção de ácido acetilsalicílico. Entre os zeótitos, o HUS-Y adsorveu grandes quantidades de AAS, devido sua maior área superficial especifica e volume, mas em relação a área disponível foi o menos eficiente. Silicalite-1, foi o adsorvente que obteve a menor eficiência de adsorção, possivelmente a ausência de alumínio e poros.

Otero et al. (2004), observaram que o carvão ativado Filtrasorb F400 tem maior capacidade de adsorção de ácido salicílico quando comparado com os adsorventes poliméricos *Sephabeads* SP207 e SP206. A temperatura é o fator

que afeta o equilíbrio de adsorção e a capacidade adsortiva de ácido salicílico em todos os adsorventes. A maneira que a temperatura aumenta, diminui a adsorção, especialmente para os adsorventes poliméricos.

3.8 Dessorção

A dessorção é o fator crucial que influencia fortemente o valor prático (industrial, prático, tecnoeconômico) do processo de adsorção. Se um adsorvente não apresentar uma capacidade de dessorção eficiente, não pode ser utilizado em aplicações industriais concebidas e ainda como material em adsorvedores industriais. Por outro lado, a elevada eficiência de dessorção de um material pode assegurar o seu potencial uso em modos de regeneração / reutilização. A dessorção é o cerne do significado geral de "reuso" ou "regeneração" (KYZAS et al., 2014).

Guo et al. (2011) destacaram algumas vantagens e desvantagens do processo de dessorção/regeneração de carvões por solventes. Entre as vantagens destacaram-se: 1) o processo pode recuperar facilmente substâncias; 2) a reativação do sólido sorvente pode ser realizada na mesma torre de sorção/regeneração; 3) facilidade de aplicação prática e 4) menos perda de massa de carvão. As desvantagens foram elencadas: 1) o solvente muitas vezes pode fazer vários poluentes se tornarem dessorvidos; 2) a regeneração não é completa devido aos poros do carvão estarem ocupados por ar, afetando a taxa de recuperação e 3) necessidade de recuperação do solvente.

Leng e Pinto (1996) concluíram que o modo com que o adsorvente se acopla com o adsorvato é um fator significante no processo de dessorção. Em comparação com a fisissorção, o processo de quimissorção dificulta a regeneração e pode reduzir a vida útil do carvão ativado. Com isto a reversibilidade da adsorção torna-se dependente de ligações iônicas ou covalentes, Van der Waals ou interação dipolo-dipolo entre a superfície do material adsorvente e moléculas do adsorvato (IP et al., 2009).

Pesquisadores têm investigado os métodos de regeneração de carvão ativado, tais como regeneração térmica: pirólise, pirólise-gaseificação e

gaseificação direta (SABIO *et al.*, 2004), regeneração por irradiação de micro-ondas (LIU et al. 2007), regeneração oxidativa por via úmida (SHENDE e MAHAJANI, 2002), regeneração química (JAIN *et al.*, 2010; LU *et al.*, 2011), regeneração eletroquímica (WENG & HSU, 2008), regeneração fotoquímica regeneração química (JAIN *et al.*, 2010; LU *et al.*, 2011), regeneração eletroquímica (WENG & HSU, 2008).

3.8.1 Cinética de Dessorção

3.8.1.1 Modelo cinético de dessorção pseudo-primeira ordem

O modelo mais utilizado para descrever a cinética do processo de dessorção é o de pseudo-primeira ordem, que pode ser representado pela Equação 10 (TSENG et al., 2009):

$$\frac{dq_{tds}}{d_t} = -k_{1d}(q_{tds} - q_{ed}) \quad (10)$$

Em que k_{1d} é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, q_{ed} e q_{tds} são as quantidades de fase sólida do composto adsorvido no adsorvente no equilíbrio e do adsorvente em qualquer instante *t*.

Integrando a Equação 10, com a condição inicial *qta* = q0d em t = 0, tem-se a seguinte equação não linear:

$$q_{tds} = (q_{0d} - q_{ed})e^{-k_{1d}t} + q_{ed} \quad (11)$$

O k_{1d} e q_{ed} podem ser obtidos pelo gráfico de q_{td} versus *t* , com ajuste não linear.

3.8.1.2 Modelo cinético de dessorção pseudo-segunda ordem

A equação de pseudo-segunda ordem segundo Tseng et al. (2009) é expressa pela Equação 12:

$$\frac{dq_{tds}}{d_t} = -k_{2d}(q_{tds} - q_d)^2 \quad (12)$$

Em que q_{td} e q_{ed} e *t* tem o mesmo significado que na expressão para o modelo pseudo-primeira ordem, k_{2d} assume a constante de velocidade do modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Integrando esta Equação, em condições de *qta* = q0d em t = 0, têm-se:

$$q_{tds} = q_{ed} + \frac{(q_{0d} - q_{ed})}{1 + (q_{0d} - q_{ed})k_{2d}t} \quad (13)$$

Então, O k_{2d} e q_{ed} podem ser obtidos pelo gráfico de q_{ta} versus *t* , com ajuste não linear.

3.9 Estudos termodinâmicos

O estudo termodinâmico fundamenta-se na determinação das grandezas e variações de entalpia (ΔHº), entropia (ΔSº) e de energia livre de Gibbs (ΔGº) (ARAUJO, et al. 2009).

Bauman (1972) define que a termodinâmica trata do fluxo de energia em condições de equilíbrio ou próximas das de equilíbrio e das propriedades associadas aos estados de equilíbrio da matéria. O cálculo dos três parâmetros termodinâmicos, variação de entalpia (ΔH°), da energia livre de Gibbs (ΔG°) e

da entropia (ΔS°) é importante porque permite saber se o processo é favorável ou não do ponto de vista termodinâmico e se a adsorção ocorre com absorção ou liberação de energia.

A variação da energia livre padrão (ΔGº) é calculada pela Equação 14, após a determinação da constante de equilíbrio pela Equação 15 (THINAKARAN, et al. 2008).

$$\Delta G° = -RT\,lnK_d \tag{14}$$

$$K_d = \frac{q_{eq}}{C_e} \tag{15}$$

Em que:

R = constante dos gases (8,314.10^{-3} J mol^{-1} K^{-1});

T = temperatura (K);

K_d = constante de equilíbrio termodinâmico;

q_{eq} = concentração de equilíbrio do íon no adsorvente (mg L^{-1});

C_e = concentração de equilíbrio do íon na solução (mg L^{-1}).

Os valores da constante de equilíbrio para cada temperatura são dispostos no gráfico *ln* (K_d) x *1/T*, e, desta forma, pode-se determinar os valores de ΔHº e ΔSº, pela inclinação e pela interseção da reta com o eixo das ordenadas conforme apresentado na Equação 16.

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R} \tag{16}$$

Em que:

T = temperatura do sistema (K);

R = constante universal dos gases (8,314 x 10^{-3} kJ mol^{-1} K^{-1}).

O valor do ΔG indica uma espontaneidade do processo de adsorção. A natureza da reação é descrita pela entalpia, sendo endotérmica ou exotérmica. No processo endotérmico a adsorção do componente aumenta com a diminuição da temperatura, enquanto que no processo exotérmico ocorre o inverso (SHARMA et al., 2009; CAMBUIM, 2009; NAMASIVAYAM; KAVITHA, 2002; DAI, 1998).

Valores de ΔH > 0 indicam reações de natureza endotérmica e valores de ΔH < 0 incidam valores de natureza exotérmicas.

Guedidi et al. (2013) concluíram que os carvões ativados AC700N_2, AC[H_2O_2] US, e AC apresentaram valores de ΔG ° = -1,1, -7,3 e -4,5 em pH = 3 na adsorção de ibuprofeno indicando processo de fisissorção espontânea, com reações endotérmicas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Adsorventes

Os adsorventes utilizados foram carvão modelo Norit® 1240 W, fabricado pela NORIT e obtido através de doação da empresa *Veolia Water Solutions*, e o bagaço de cana-de-açúcar, obtido por comerciantes locais de Curitiba.

Os materiais foram testados *in natura* (CAN) e somente o bagaço da cana-de-açúcar foi carbonizado a 800º C.

4.1.2. Adsorvato

Nos experimentos foi utilizado o Ácido Acetilsalicílico adquirido da empresa Sigma-Aldrich, com pureza maior de 99%. As soluções foram preparadas com concentração de 50 $mg.L^{-1}$ de AAS, 100 mL de solução PA de metanol e água deionizada.

Foram realizados testes sem o componente metanol (PA), porém foi observado que o mesmo não interferia no processo de adsorção, mas aumentava o grau de solubilidade do ácido acetilsalicílico.

Na Figura 5 são apresentadas as etapas da metodologia em fluxograma, para melhor compreensão.

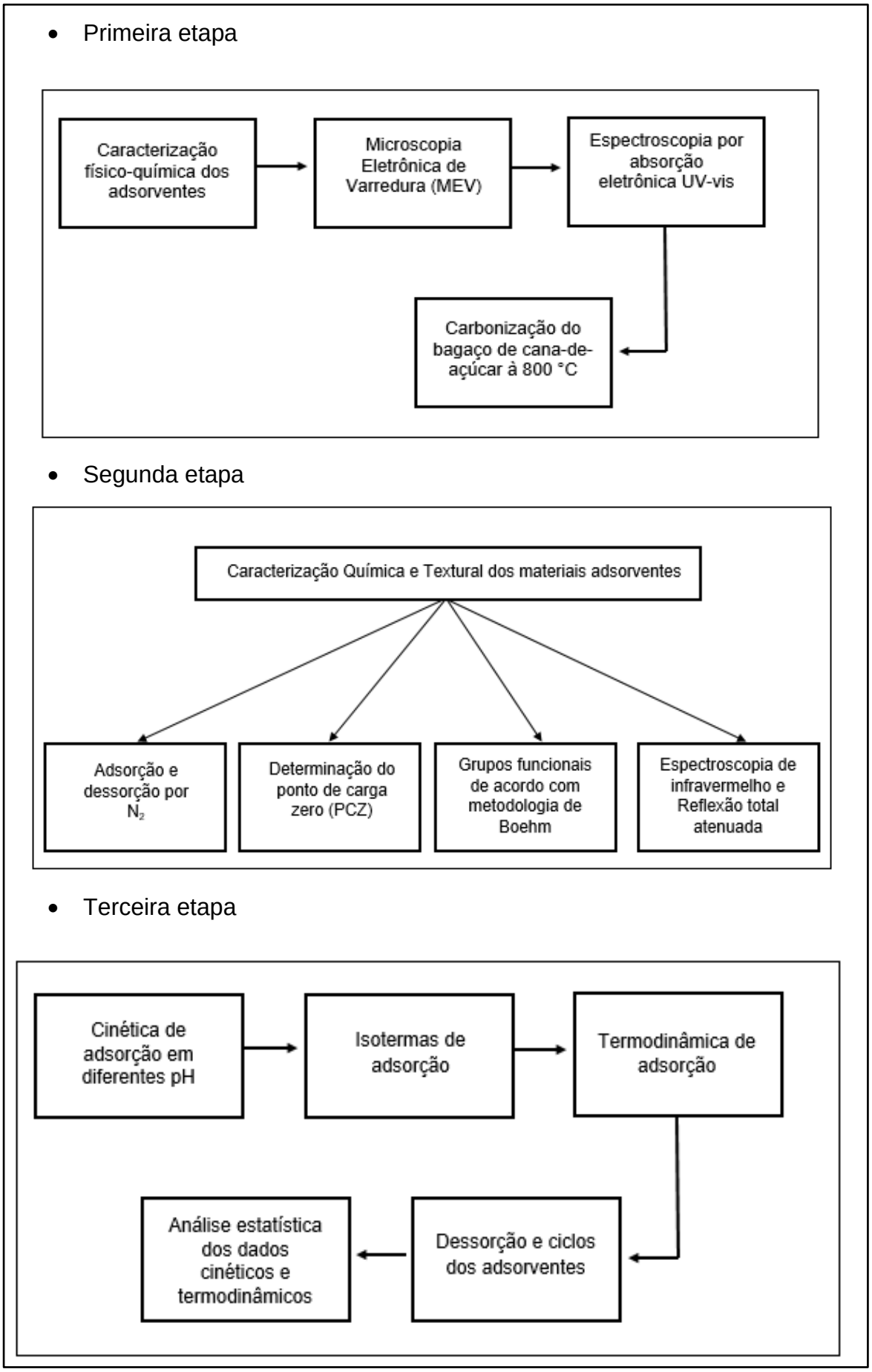


Figura 5: Fluxograma da metodologia aplicada.

4.2. Caracterização físico-química dos materiais adsorventes

A caracterização físico-química dos materiais adsorventes foi realizada a fim de correlacionar as características de cada material com sua capacidade adsortiva para o ácido acetilsalicílico.

Nesta caracterização foram determinados pH, massa específica real, teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, distribuição granulométrica e a morfologia através da visualização da partícula com MEV.

4.2.1 Pré-tratamento dos materiais adsorventes

O carvão ativado e o bagaço de cana-de açúcar foram moídos em moinho de facas de marca Macro, modelo MSSL-032 e peneirados em peneiras de marca BERTEL utilizando fração entre 70 e 100 *mesh*, com diâmetro médio de 0,1795 mm.

Para obter as dimensões desejadas de forma homogênea o carvão ativado passou por moinho de panela de marca Dialmática modelo HSM100, em seguida peneirado em peneiras BERTEL de 70 e 100 *mesh* que corresponde a 0,210 mm e 0,149 mm.

4.2.2 pH

A determinação do pH dos materiais adsorventes foi realizada em triplicatas de acordo com a metodologia adaptada a norma ASTM D 3838-80 (1999) adaptada. Inicialmente foi pesado 10 g de cada material e colocados em contato com 100 mL de água deionizada, as lavagens foram realizadas com troca de água de 24 h até a estabilização, indicando que todas as impurezas foram removidas, posteriormente o pH foi medido através do pHmetro de marca

EVEN, modelo PHS-3E previamente calibrado com soluções tampão de 4,0 e 7,0.

Após a lavagem, o adsorvente foi seco em estufa a 60 °C durante 24 h, e armazenados em béqueres colocados no dessecador para posterior utilização.

4.2.3 Massa específica real

Para a determinação da massa específica real dos materiais adsorventes, foi utilizado o equipamento Multipicnômetro de Hélio Quantachrome, modelo MVP-D160-E. No equipamento foi utilizado gás hélio 5.0 (pureza 99,999%) a 20 ºC com leitura máxima de pressão de 20 Pa e diâmetro máximo da célula de 50 mm. O ensaio foi realizado com base na metodologia adaptada da ASTM D6226-05 para plástico.

As amostras de carvão ativado e bagaço de cana-de açúcar foram secos em estufa a 105 ºC e 60 ºC e pesados 17,58 g e 5,28 g respectivamente na câmara de maior volume. Antes de realizar as leituras foi feita a purga (passagem do gás pela câmara para eliminar outros gases presentes) durante 5 min. Leitura com precisão de ± 0,001 Pa, seguindo Equação 17.

$$\rho = \frac{m_{amostra}}{V_{amostra}} = \frac{m_{amostra}}{V_{cel} - V_{ref} \cdot \left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)} \quad (17)$$

Em que:

ρ = massa específica (g.cm³)

$m_{amostra}$ = Massa da amostra (g)

$V_{amostra}$ = Volume da amostra (g)

V_{cel} = Volume da célula/câmara do equipamento = 149,4351 (cm³)

V_{ref} = Volume de referência da expansão do gás = 88,34923 (cm³)

P_1 = Pressão inicial (kPa)

P_2 = Pressão final (kPa)

4.2.4 Teor de Umidade

A determinação do teor de umidade dos materiais adsorventes foi realizada em triplicata de acordo com metodologia descrita na norma ASTM D 2867 (2004) – secagem em estufa.

Nesta norma é estabelecida a pesagem de 1 a 2 g do material quando este passar em peneira de nº 50 (abertura de 48*mesh* ou 0,3 mm segundo ABNT/ASTM) e de 5 a 10 g quando não passar por esta abertura de malha da peneira.

Foram pesadas massas de 2 g para o carvão ativado e bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, em cadinhos previamente tarados em balança analítica Shimadzu, modelo AUY220, e anotadas as massas dos cadinhos, dos adsorventes (amostras) e do conjunto cadinho + amostra. Na sequência os cadinhos contendo as amostras dos adsorventes foram colocados em estufa a 150 ± 5 ºC em período de 3 h. Após este tempo, as amostras foram retiradas da estufa e resfriadas em dessecador com sílica gel até a temperatura ambiente para determinação de suas massas. A determinação foi do teor de umidade foi calculada a partir da Equação 18.

$$TU(\%) = \frac{(C-D)}{(C-B)} * 100 \qquad (18)$$

Em que:

TU = Teor de umidade (%);

B = Massa do recipiente (g);

C = Massa do recipiente com a amostra original (g);

D = Massa do recipiente com a amostra seca (g).

4.2.5 Teor de material volátil

A determinação do teor de material volátil dos materiais adsorventes foi realizada em triplicata seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM D 5832-98 (2003). Nesta norma é avaliada a porcentagem de material volátil, exclusivos do vapor de água, presentes nos materiais adsorventes, que são liberados sob condições específicas.

Para determinação deste parâmetro, primeiramente foi verificado o teor de umidade, com determinação da massa de um cadinho pesado em balança analítica Shimadzu, modelo AUY220, previamente calcinado em mufla ZEZIMAQ, modelo 2000.G a temperatura de 950ºC durante 30 min. Em seguida foi adicionado ao cadinho tarado, aproximadamente 1 g das amostras dos adsorventes. O conjunto cadinho + amostra foi colocado na mufla a 950 ± (-25) ºC por 7 min. Após este tempo, o cadinho foi resfriado em dessecador de sílica gel até atingir a temperatura ambiente para determinação da massa. A porcentagem da perda de peso foi calculada pela Equação 19.

$$Perda\ de\ peso\ (\%) = \frac{C-D}{C-B} * 100 \qquad (19)$$

Em que:

B = massa do cadinho (g);

C = massa do cadinho com amostra do material (g);

D = massa do cadinho com amostra sem materiais voláteis (g).

O teor de material volátil foi determinado pela Equação 20.

$$VM = E - F \qquad (20)$$

Em que:

VM = teor de material volátil contido na amostra (%);

E = perda de peso (%)

F = teor de umidade (%)

4.2.6 Teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas dos materiais adsorventes foi realizada de acordo com a adaptação dos procedimentos descritos na norma ASTM 2866-94 (adaptada), em triplicata.

O procedimento foi calcinar quatro cadinhos na mufla da marca ZEZIMAQ, modelo 2000.G a temperatura de 650 ± (-25) ºC durante uma hora. Em seguida, os cadinhos foram colocados em dessecadores de sílica gel até atingirem a temperatura ambiente e determinada suas massas em balança analítica de marca Shimadzu, modelo AUY220. Concomitantemente, massas de aproximadamente 3 g dos materiais adsorventes foram secas em estufa a 150 ± (-5) ºC por 3 h, e em seguidas transferidas para dessecadores que fosse atingida a temperatura ambiente.

Depois de resfriadas, massas de aproximadamente 1 g de cada amostra dos materiais suporte provenientes da estufa foram pesadas nos cadinhos. Os cadinhos foram, então, levados novamente para mufla a 650 ± (-25) ºC durante 8 h para carbonização das amostras. Após este tempo, os cadinhos foram transferidos para o dessecador até que fosse atingida a temperatura ambiente e, posteriormente, foram determinadas suas massas de acordo com a Equação 21.

$$Teor\ de\ cinzas\ (\%) = \frac{massa\ de\ sólidos\ restantes}{massa\ inicial\ da\ amostra} * 100 \qquad (21)$$

4.2.7 Granulometria

A granulometria dos materiais adsorventes, foram realizadas seguindo os procedimentos da NBR NM 248 (2003) com a pesagem de 100 g de cada material adsorvente e posterior secagem em estufa a 105-110 ºC durante 3 h. As amostras foram acondicionadas em um conjunto de peneiras, da marca BERTEL, em ordem crescente de diâmetro nominal de aberturas da malha (Tabela 6) e este por sua vez foi afixado em peneirador eletrogravimétrico de marca CONTENCE durante 3 min de agitação. Após este período, as peneiras foram retiradas cuidadosamente para remoção dos materiais adsorventes retidos em cada peneira para posterior determinação das massas destes materiais retidos.

O ensaio granulométrico foi repetido com o auxílio de um pincel para desfazer os aglomerados do material adsorvente.

Com determinação destas massas foi possível realizar o cálculo da porcentagem retida acumulada e do módulo de finura e posteriormente plotar a curva granulométrica.

Tabela 6: Série de peneiras de abertura norma

Mesh	Abertura (mm)
-	4,8
-	2,4
4	1,2
8	0,6
14	0,425
28	0,3
48	0,15
100	0,075
200	0,045

Fonte: Autoria própria.

O módulo de finura (MF) foi calculado a partir da porcentagem acumulada em massa do agregado nas peneiras de série normal da NBR 248 (2003), dividida por 100. Este módulo é comumente utilizado para avaliar de forma quantitativa a finura dos grãos, pois varia com a curva granulométrica.

O módulo de finura é um número proporcional à área compreendida sobre a curva granulométrica e costuma ser um parâmetro para classificação de agregados e depende, portanto dos diâmetros dos grãos e suas distribuições (fundamentação).

4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na etapa da caracterização físico-química foi realizado o MEV nos materiais adsorventes *in natura* previamente secos em estufa durante 3 h.

O procedimento consistiu na fixação dos materiais adsorventes nos tubos *stubs* com fitas adesivas de dupla face de carbono, que em seguida foram metalizadas no metalizador *Quorum*, modelo Q150RES. Posteriormente as amostras foram observadas no microscópio Zeiss modelo EVO/MAI 15 para reprodução de imagens com aproximação de 1kx, (100 vezes) e 2 kx, (200 vezes), respectivamente.

As análises foram realizadas no Laboratório do Departamento Acadêmico de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Curitiba, sede Centro.

4.3 Espectroscopia por absorção eletrônica no UV-VIS

Os espectros eletrônicos de absorção UV-VIS das soluções do ácido acetilsalicílico foram obtidos no Laboratório de Saneamento do Departamento Acadêmico de Contrução Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná câmpus Curitiba, sede Ecoville. A cubeta de quartzo utilizada possui 1 cm de caminho ótico.

A varredura do comprimento de onda de ácido acetilsalicílico foi realizada de 0 a 400 nm dependendo do pH a ser lido no espectrofotômetro HACH, modelo DR 5000.

Para determinar a absorbância máxima, foi preparada solução de ácido acetilsalicílico com concentração de 50 $mg.L^{-1}$ e sete soluções com diferentes concentrações de AAS (4 – 50 $mg.L^{-1}$) para cada pH (2,0; 3,5; pH_{pcz} do adsorvente e 10,0) para obtenção da equação da reta de calibração a partir do gráfico concentração de ácido acetilsalicílico *versus* absorbância de cada concentração.

4.3.1 Carbonização do bagaço de cana-de-açúcar

No processo de carbonização foram pesados 10 g do bagaço de cana-de-açúcar em cadinhos e colocados em mufla de marca ZEZIMAQ, modelo 2000.G a 800 ºC durante 7 min. Em seguida os cadinhos foram mantidos em dessecadores até atingirem a temperatura ambiente para posterior utilização (SEIXAS et al., 2016).

Depois de resfriado, o bagaço de cana-de-açúcar foi macerado manualmente com auxílio de um graal e pistilo, a fim de obter o menor diâmetro do material. Este procedimento foi realizado, no Laboratório de Saneamento da Universidade Tecnológica Federal do Paraná câmpus Curitiba, sede Ecoville.

4.4. Caracterização Química e Textural dos Adsorventes

Antes e após a funcionalização dos materiais adsorventes foram caracterizados a fim de determinar a área superficial, tamanho de poros e natureza química dos adsorventes, das técnicas de adsorção de N_2, ponto de carga zero (PCZ), Análise de Boehm, Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Reflexão Total Atenua (ATR),e Brunauer-Emmett-Teller (BET).

4.4.1. Adsorção de N_2

As medidas de adsorção/dessorção de N_2 foram realizadas no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM) num Analisador de Estrutura ASAP 2020, Micromeritrics, EUA, a 77 K com N_2 líquido.

A partir da isoterma de N_2 foi possível calcular as propriedades texturais do carvão ativado e do bagaço de cana-de-açúcar in natura e carbonizado a 800 ºC que incluem área específica (A_{BET}) pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), distribuição do volume de poros e o diâmetro médio dos poros pelo método de Barrett – Joyner - Halenda (BJH), volume de microporos ($V_{\alpha Total}$) pelo método *t-plot*, volume total dos poros (V_{Total}) pelo volume de N_2 adsorvido a pressão relativa (P/P_0) de 0,95 e a curva de distribuição do tamanho de poros através do método da Teoria Funcional de Densidade (TFD).

O volume de mesoporos (V_{Meso}) foi calculado como diferença entre V_{Total} e $V_{\alpha Total}$ o volume de ultramicroporos ($V_{\alpha Ultra}$) pelo método *AlphaS* e o volume de supermicroporos ($V_{\alpha Super}$) pela diferença entre o $V_{\alpha Total}$ e $V_{\alpha Ultra}$.

4.4.2. Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O procedimento para determinação do PCZ foi baseado no trabalho de Park e Regalbuto (1995) com o preparo de uma solução de 0,1 mol.L^{-1} do sal de NaCl, a qual é igualmente adicionada em volumes iguais em 11 frascos de erlenmeyer de 50 mL. Em cada um dos frascos de erlenmeyer, ajusta-se o pH da solução para 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12, utilizando soluções de 0,1 mol.L^{1} de HCl e 0,1 mol.L^{-1} de NaOH.

Após o ajuste do pH das soluções, adicionam-se 20 mL de cada solução em erlenmeyer e, em seguida, acrescentou-se 0,10 g da amostra de carvão ativado Norit®1240 W, bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carbonizado a 800 ºC. Em seguida, os tubos foram mantidos sob agitação na Incubadora SHAKER SL222 marca SOLAB, a 150 rpm e temperatura controlada de 25 ºC durante 24

h. Após deste período, as soluções são filtradas com o auxílio de papel de filtro quantitativo de faixa azul, e posteriormente é feita determinação do pH final em um pHmetro marca EVEN, modelo PHS-3E. Todo o procedimento foi realizado em triplicata.

O gráfico do pH final da solução *versus* pH inicial é possível visualizar uma região com uma determinada faixa de pH final constante, denominado, portanto, como o pH_{PCZ}.

4.4.3. Determinação dos grupos funcionais de acordo com o método de Boehm

A identificação dos grupos funcionais por técnicas titulométricas foi possível a partir do desenvolvimento do método de Boehm em 1994. Os grupos carboxílicos são neutralizados por bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$). Os grupos carboxílicos e lactônicos são neutralizados pelo bicarbonato de sódio (Na_2CO_3) e o hidróxido de sódio (NaOH), por sua vez, neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos (BOEHM, 2002).

Para obtenção dos grupos ácidos, amostras (0,50 g) de carvão ativado Norit®1240 W e bagaço de cana-de-açúcar in natura e carbonizados foram pesadas em balança analítica digital de marca Shimadzu, modelo AUY220 e acondicionadas em frascos de erlenmeyer de 250 mL.

Uma duplicata foi analisada adicionando-se 50 mL de solução padronizada de NaOH (0,1 N), para cada amostra. Uma segunda duplicata foi analisada adicionando-se 50 mL de solução padronizada de Na_2CO_3 (0,1 N). Uma terceira duplicata foi analisada adicionando-se 50 mL de solução padronizada de $NaHCO_3$ (0,1 N). Para todos os ensaios foi realizado também o desconto do branco.

Os erlenmeyers foram hermeticamente fechados e agitados em incubadora Shaker SL222 marca SOLAB durante 24 h. Posteriormente, cada amostra foi filtrada em papel filtro quantitativo faixa azul e alíquotas de 10 mL do sobrenadante foram coletadas separadamente.

Para cada alíquota de 10 mL de NaOH, foram adicionados 15 mL da solução de HCl (0,1 N) e o indicador fenolftaleína, titulando-as por retorno com

a solução de NaOH (0,1 N). Para as alíquotas de 10 mL de Na_2CO_3 e de $NaHCO_3$, foram adicionadas 15 mL e 20 mL de HCl, respectivamente, e o indicador fenolftaleína. Ambas foram submetidas a aquecimento, até início de ebulição. Depois de resfriadas, as alíquotas foram tituladas com a solução padrão de NaOH (0,1 N). Testes em branco, com os materiais adsorventes, também foram realizados de acordo com a mesma metodologia. Os resultados foram expressos em mEq g^{-1}, descontando-se os resultados obtidos nos brancos.

A quantidade de grupos carboxílicos foi determinada por meio da titulação da alíquota de $NaHCO_3$. A quantidade de grupos lactônicos foi determinada pela diferença entre a quantidade de grupos encontrados no resultado da titulação de Na_2CO_3 e $NaHCO_3$. A quantidade de grupos fenólicos foi calculada por meio da diferença dos grupos encontrados na titulação de NaOH e Na_2CO_3.

Na Equação 22 é apresentada a aplicação deste conceito para obtenção dos valores dos grupos fenólicos.

$$mEq = V_T . N_b (V_{am} - V_b)/V_{al} \quad (22)$$

Em que:

V_b e V_{am} = volume da solução padrão de NaOH (0,1 N) gasto nas titulações do volume do branco e do volume da amostra (mL);

V_T = volume total da solução de HCl, NaOH, $NaHCO_3$ ou Na_2CO_3 (mL);

V_{al} = volume da alíquota do filtrado (mL);

N_b = concentração da solução de NaOH (mEqg L^{-1})

Procedimento semelhante ao da obtenção dos grupos ácidos superficiais foi utilizado na determinação dos grupos básicos, porém as amostras de carvão e o bagaço de cana-de-açúcar foram mantidas em contato com a solução de HCl (0,1 N). Após a filtração, uma alíquota de 10 mL foi retirada e a fenolftaleína foi adicionada, seguida de titulação com solução padrão de NaOH (0,1 N).

Para calcular a quantidade de grupos básicos, foi utilizada a Equação 22, porém, os termos dentro dos parênteses são invertidos (V_b - V_{am}).

4.4.4. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi realizada nas amostras de carvão Norit® 1240 W *in natura* e bagaço de cana-de-açúcar carbonizado a 800 ºC. Este experimento para o carvão ativado foi executado no Laboratório de Engenharia de Alimentos, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Campo Mourão com um espectrofotômetro marca FTIR Shimadzu, modelo Affinity-1. Para o bagaço de cana-de-açúcar carbonizado o experimento foi realizado no Laboratório de Espectroscopia do Departamento Acadêmico de Química e Biologia, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Ecoville com o espectrofotômetro de marca Varian modelo 640-IR.

Para os ensaios, as amostras foram previamente secas em estufa por período de 12 h, a 100 ºC e posteriormente, foram trituradas e misturadas com KBr para a confecção da pastilha, na proporção de 0,5% de adsorvente por 99,5% de KBr. O espectro de leitura de comprimento de onda de transmitância variou na faixa de 400-4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1}.

4.4.5. Reflexão Total Atenuada (ATR)

A reflexão total atenuada foi realizada nas amostras de bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, e saturada com o adsorvato AAS. O experimento foi realizado no Laboratório de Espectroscopia do Departamento Acadêmico de Química e Biologia, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Ecoville com o espectrofotômetro de marca Varian modelo 640-IR. As amostras do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* foram secas em estufa por um período de 24 h, a uma temperatura de 60 ºC para posteriormente serem lidas em um comprimento de onda na faixa de 400-4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1}.

4.5 Cinética de adsorção

Os experimentos cinéticos foram conduzidos em batelada a temperatura de 25 ± (-3) °C. As amostras dos adsorventes foram previamente pesadas e acondicionadas em frascos de erlenmeyer de 50 mL, nos quais foi adicionada solução de ácido acetilsalicílico com concentração de 50 $mg.L^{-1}$, de acordo com Ferreira (2015). Os frascos eram fechados para evitar contaminação e agitados em uma Incubadora Shaker SL222 marca SOLAB a 150 rpm durante 8 h.

Nos ensaios cinéticos foi variado o tempo de contato entre os adsorventes e a solução contendo ácido acetilsalicílico. Após o contato, alíquotas de 20 mL das soluções foram retiradas e filtradas em papel filtro quantitativo de faixa azul. O clarificado de todas as amostras foi analisado em UV-VIS com comprimento de onda de melhor absorbância respectivamente.

As amostras foram preparadas em triplicata e uma amostra sem material adsorvente foi analisada (branco) para minimizar interferência nas leituras.

4.5.1. Experimentos Cinéticos com diferentes valores de pH

Neste procedimento 20 mL de solução de ácido acetilsalicílico com 10 mg dos adsorventes foram adicionados em erlenmeyers e mantiveram-se sob agitação na Incubadora Shaker SL222, marca SOLAB com 150 rpm na temperatura constante de 25 ºC ± (-3) ºC por diferentes tempos de contato de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 e 480 minutos.

O pH das soluções de ácido acetilsalicílico foram inicialmente ajustados em quatro diferentes valores, sendo: $pH < pH_{PCZ}$, pH= pKa de AAS, $pH = pH_{PCZ}$, $pH > pH_{PCZ}$., com objetivo de avaliar a influência deste parâmetro. Após cada ensaio as amostras foram filtradas e o clarificado analisado no espectrofotômetro UV-Vis.

A quantidade de adsorvato retida no clarificado foi estimada por meio de um balanço de massa, conforme apresentado na Equação 23.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_a)V}{M} \quad (23)$$

Em que:

q_t é a quantidade adsorvida no tempo *t* (mg g^{-1});
C_0 e C_t = correspondem a concentração de paracetamol na fase líquida inicial e no tempo *t,* respectivamente (mg L^{-1});
V = volume da solução (L);
M = massa (g) de sorvente.

As curvas cinéticas foram obtidas a partir de gráficos de q_{eq} em função do tempo. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 4) e pseudo-segunda ordem (Equação 6) de Lagergren utilizando o *software* Origin® 8.5.1 para identificar o mecanismo de controle do processo de adsorção.

A remoção do AAS foi calculada para os materiais adsorventes pela Equação 24.

$$Re\ (\%) = \frac{Co - Ct}{Co} \quad (24)$$

Em que:
C_o = concentração inicial de adsorvato no tempo t (mg.L^{-1});
C_t = concentração de adsorvato no tempo t (mg.L^{-1})
Re = eficiência de remoção (%).

4.6. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas a partir da adição de diferentes massas dos adsorventes *in natura* (5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 22, 30,40, 50,

60, 70, 80 e 90 mg) em 20 mL da solução de ácido acetilsalicílico em concentrações iniciais fixas de 50 mg L^{-1}. A temperatura de 25±3 ºC e o ajuste do pH foram mantidas, assim como nos ensaios cinéticos.

Os ensaios foram realizados em triplicata até o tempo de equilíbrio determinado pelo ensaio cinético. Após este intervalo de tempo as amostras foram filtradas e as concentrações do clarificado foram determinadas por espectrofotometria de UV-VIS.

A quantidade de ácido acetilsalicílico adsorvida foi estimada pela Equação 1 e as isotermas de adsorção foram obtidas a partir da construção das curvas de q_{eq} em função de C_{eq}. Os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich foram ajustados aos pontos experimentais utilizando o *software* Origin® 8.5.1.

4.7 Ensaios de Dessorção

4.7.1 Preparação do carvão ativado e bagaço de cana-de-açúcar carbonizados

Antes de iniciar os ensaios de dessorção, os materiais adsorventes foram saturados com o ácido acetilsalicílico, no qual 0,02 g de adsorvente foram adicionados em 24 erlenmeyers contendo 40 mL da solução de AAS com concentração entre 46 a 48 mg.g^{-1}. Os erlenmeyers foram colocados na incubadora shaker com agitação de 80 rpm, 23 ºC, durante 240 min, até que o equilíbrio dos materiais fosse atingido. Os ensaios foram realizados em duplicata. Em seguida, a solução foi filtrada em papel filtro quantitativo, e os materiais adsorventes foram colocados em estufa de recirculação de ar a 50 ºC para secagem. A concentração da solução foi determinada por meio da leitura da absorbância, em espectrofotômetro, em seguida, a quantidade do fármaco adsorvido (q_{ae}) foi determinada pela Equação 25:

$$q_{ea} = \frac{(C_0 - C_{ea}).V}{M} \quad (25)$$

Em que *C0* é a concentração inicial de fármaco na fase líquida (mg/L), *Ce* a concentração de fármaco na fase líquida no equilíbrio (mg/L), *V* o volume da solução (L) e *M* a massa de carvão ativado (g).

4.7.2 Cinética de Dessorção

Para os ensaios de dessorção foram utilizados como agentes regenerantes a água deionizada e metanol 50% (v/v).

O ensaio cinético de dessorção foi realizado adicionando-se 0,1 g de material adsorvente saturado com 20 mL da solução regenerante, em frascos de 50 mL. Estes foram mantidos em agitação na incubadora shaker em 80 rpm a 23 ºC, durante 8 h. Cada frasco foi retirado em intervalos de tempos (5, 10,15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210, 240, 300, 360, 480) e filtrados em papel filtro quantitativo. A concentração de cada amostra foi determinada por meio do espectrofotômetro, no determinado comprimento de onda. A quantidade adsorvida q_{td} (mg.g^{-1}), em cada instante *t* foi determinada pela Equação 26:

$$q_{td} = \frac{C_{td}V_r}{M_s} \qquad (26)$$

em que *Ctd* é a concentração de fármaco dessorvido na fase fluida em qualquer instante t (mg/L), *Vr* é o volume de solução regenerante (L) e *Ms* é a massa de carvão saturado utilizado (g).

Para que os ajustes dos modelos cinéticos fossem possíveis, foi necessário determinar a concentração do fármaco na fase sólida no instante t, q_{tds} (mg.g^{-1}), a partir de:

$$q_{tds} = q_{ea} - q_{td} \qquad (27)$$

Em que q_{ea} é a quantidade adsorvida do fármaco no material adsorvente (mg.g^{-1}) e q_{td} a quantidade de fármaco dessorvido no adsorvente (mg.g^{-1})

Os dados foram ajustados de acordo com os modelos cinéticos de dessorção, descritos nas Equações 11 e 13.

4.7.3 Ciclos de adsorção/dessorção em batelada

Os ciclos de adsorção e dessorção foram realizados com objetivo de analisar o comportamento dos materiais adsorventes (carvão ativado e bagaço de cana-de-açúcar carbonizados). O primeiro ciclo de adsorção, foi realizado de acordo com o item 4.7.1 e os ciclos de dessorção foram realizados com a melhor condição obtida pela cinética de cada material adsorvente.

Para dessorção com o agente regenerante (água deionizada), adicionou-se 0,02 g do material adsorvente saturado em 40 mL de água deionizada, em erlenmeyers de 125 mL. Estes foram colocados em agitação de 80 rpm, durante 180 min, até que o equilíbrio fosse atingido (até o material adsorvente não liberar mais adsorvato no meio), a temperatura ambiente de 23 ºC. Após este tempo, a solução foi filtrada em papel filtro quantitativo e o material adsorvente retido no filtro foi seco em estufa de recirculação a 50 ºC, até massa constante.

Posteriormente a este processo, o material adsorvente foi utilizado para realizar o próximo ciclo de adsorção/dessorção. A quantidade adsorvida foi calculada pela Equação 26 e a quantidade dessorvida pela Equação 27. A porcentagem de dessorção foi calculada por:

$$Pd = \frac{q_{ed}}{q_{ea}} \, x \, 100 \qquad (28)$$

4.8 Termodinâmica de Adsorção

A partir dos melhores resultados de pH encontrados para cada amostra dos adsorventes com e sem tratamento foram realizados os ensaios para a determinação das isotermas (item 4.6) nas temperaturas de 35, 45 e 55 °C.

Os parâmetros termodinâmicos energia livre de Gibbs padrão (ΔG^o), entalpia padrão (ΔH^o) e entropia padrão (ΔS^o) foram calculados de acordo com as Equações 16 e 17.

4.9 Análise Estatística

O programa utilizado para análise estatística dos dados foi o R, este têm uma linguagem e um ambiente para computação estatística e gráfica. O R fornece uma grande variedade de ferramentas de análise estatística (modelagem linear e não-linear, testes estatísticos clássicos, análise de séries temporais) e técnicas gráficas.

Na análise preliminar, foram feitas análises estatísticas básicas da base de dados (mínimo, máximo, mediana, desvio padrão, primeiro e terceiro quartis), com objetivo de verificar a existência de dados decorrentes de uma possível falha de medição. A representação gráfica de todas estas medidas de dispersão e posição foram analisadas por meio de técnicas como o *Boxplot*.

Os dados foram analisados por meio da técnica de correlação de Pearson a fim de verificar uma possível correlação entres os dados, conhecido como “r”. Este coeficiente é interpretado como uma medida de associação linear entre duas variáveis e foi utilizado para análise preliminar a fim de avaliar a viabilidade de utilizar uma metodologia de maior poder preditivo (BUSSAB e MORETTIN, 1987).

O coeficiente de correlação é sempre um número entre -1 e +1. Quando o valor de r for igual a zero, pode-se dizer que não existe dependência linear entre as variáveis. Valores positivos de r, significa que a medida que x aumenta, y também aumenta, para valor de r negativos, á medida que x cresce, y

decresce. (MAGALHÃES e LIMA, 2005). A correlação de Pearson é o resultado da covariância entre duas variáveis X e Y dividido pelo desvio padrão, representada pela seguinte equação:

$$\rho = corr(X,Y) = Cov\frac{X,Y}{\sigma_X \sigma_Y} \quad (29)$$

Em muitas situações, além do interesse de saber se existe relação entre duas variáveis, deseja-se estabelecer uma relação de causalidade. Isto é, busca-se quantificar qual é a mudança observada em uma das variáveis ao variar os valores da outra (MAGALHÃES e LIMA, 2008). Portanto, utilizou-se o modelo de regressão linear múltipla, a fim de avaliar a correlação, podendo ser uma análise complementar ao coeficiente de Person. (FLORES; MUNIZ; 2016).

A regressão linear é um método estatístico que estabelece uma relação entre uma variável resposta Y e outras variáveis independentes X. A regressão linear simples considera uma única variável regressora ou preditora X e uma variável dependente Y. Na presença de mais variáveis independentes, o mesmo modelo pode ser utilizado na forma de vetor considerando-se k regressores e tem-se assim, o modelo de regressão linear múltipla (CHARNET, 2008).

De forma geral uma variável resposta Y pode estar associada a k variáveis independente (regressoras) X_1, ..., X_n, e sendo assim a equação geral de um modelo de regressão linear múltipla (MRLM), pode ser expressa pela Equação 29:

$$y = \beta 0 + \beta 1x1 + \beta 1x1 + \cdots + \beta kxk + \varepsilon \quad (29)$$

$$y = ß_0 + \sum_{j=1}^{k} ßjx_{ij} + \varepsilon \quad (30)$$

A validade do modelo foi avaliada por testes específicos que permitem concluir se a correlação linear é válida, juntamente com as hipóteses de que os coeficientes do modelo escolhido são significativos. O programa R utiliza por padrão o teste estatístico paramétrico F e coeficiente de determinação (R^2).

Testes de hipóteses F individuais para os coeficientes da regressão são fundamentais para se determinar se cada variável explicativa é importante para o modelo de regressão, uma vez que o modelo pode ser mais eficaz com a inclusão ou com a exclusão de novas variáveis, (MAGALHÃES e SILVA, 2005) Equação 31.

$$\begin{cases} H_0: ß_J = 0 \\ H_1: ß_J \neq 0 \end{cases} ; j = 0,1 \dots, p$$

A suposição de normalidade pode também ser verificada de outras formas, por meio de métodos gráficos (histograma dos resíduos) ou testes não paramétricos como Shapiro Wilk, representada pela Equação 32 e 33.

$$W = \frac{b^2}{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2} \tag{32}$$

Em que x_j são os valores da amostra ordenados ($x_{(1)}$ é menor). A constante b é determinada pela seguinte Equação:

$$b = \begin{cases} \sum_{i=1}^{n/2} a_{(n-i+1}(x_{(n-i+1)} - x_{(i)}) \text{ , se } n \text{ é } par \\ \sum_{i=n}^{\frac{n+1}{2}} a_{(n-i+1)} . (x_{(n-i+1)} - x_i) \text{ se } n \text{ é } impar \end{cases} \tag{33}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e as discussões sobre o comportamento do adsorbato em diferentes pH, caracterização físico química e textural dos adsorventes (Norit® 1240 W, bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carbonizado a 800 ºC) utilizando as técnicas MEV, BET, FTIR, análise elementar, adsorção e dessorção de N_2, pH de ponto de carga zero, titulação de Boehm, estudos cinéticos e isotermas de adsorção.

5.1 Adsorvato

5.1.1 Análise do adsorvato

Os valores do comprimento de onda *versus* a absorbância foram obtidos a partir do ajuste linear de curvas analíticas preparadas para cada diferente valor de pH estudado. Estes ajustes resultaram em diferentes equações das retas e coeficientes de correlação (R^2) de acordo com a Lei de Lambert-Beer. As curvas analíticas para pH 2,0, 3,5, pH= pH_{PCZ} e 10,0 são apresentadas na Figura 6.

Com as curvas analíticas foi possível calcular as concentrações das diferentes soluções a partir da absorbância medida (Equação 34).

$$y = ax + b \tag{34}$$

Em que:

y = absorbância medida;

x = concentração da solução ($mg.L^{-1}$).

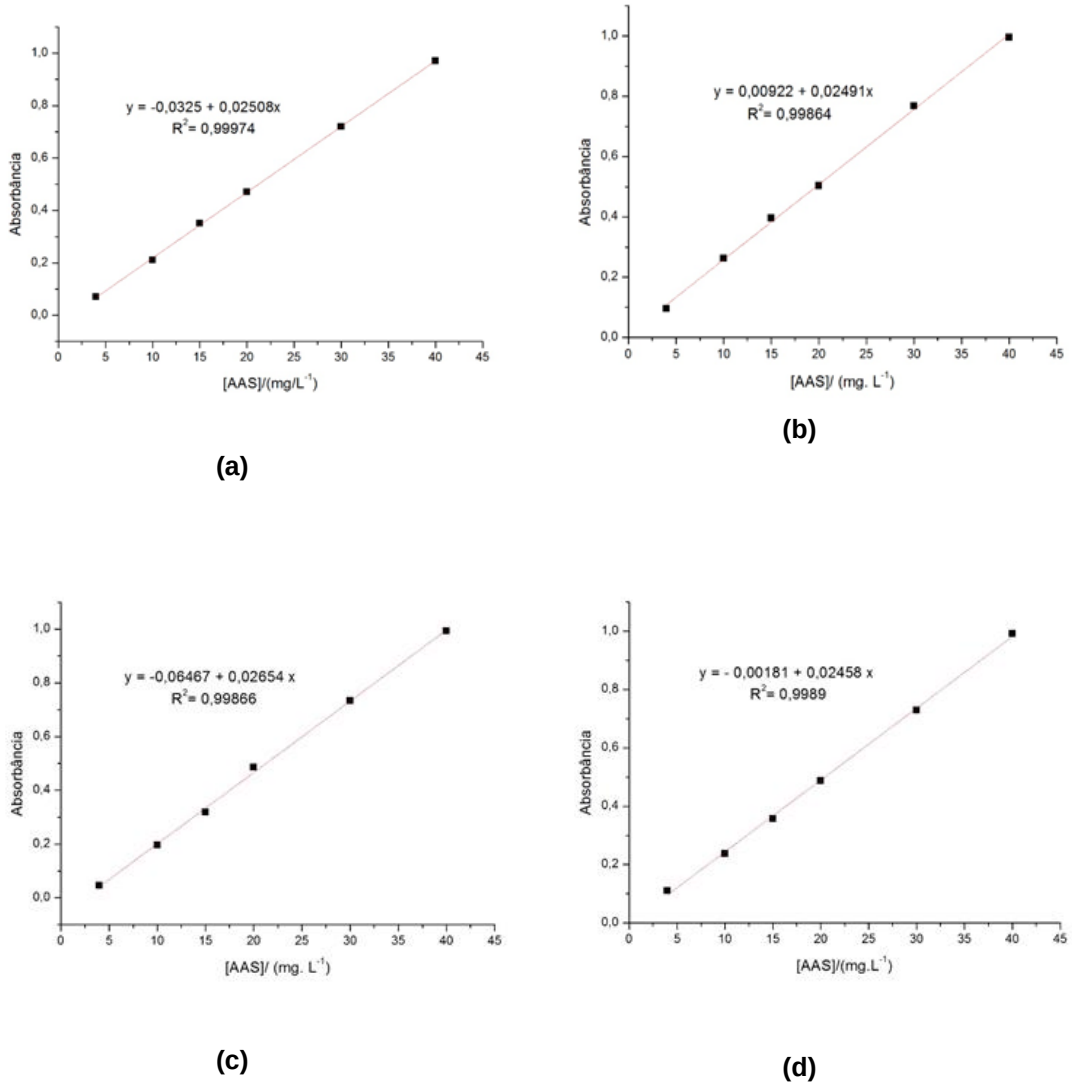


Figura 6: Curva analítica da absorbância pela concentração da solução aquosa do AAS em pH: a) 2,0; b) 3,5; c) 7,2 e d) 10,0

Fonte: Autoria própria.

Pode-se verificar a linearidade obtida pela reta entre a concentração do AAS e a absorbância, que resultou nos valores de coeficiente de correlação linear (R^2) de 0,99974, 0,99864, 0,99866 e 0,9989 para os valores de pH 2,0; 3,5; 7,2 e 10,0, respectivamente.

A absorbância máxima do ácido acetilsalicílico corresponde ao comprimento de onda de 238 nm para pH 2,0, 3,5 e 10,0 e 233 nm para pH 7,2. Outros valores são encontrados na literatura de 275 nm (MEDINA, CÓRDOVA,

MOLINA-DIAZ, 1999) em condições básicas, 223 nm (LIMA, 2016; SUN et al., 2011), 230 nm (MASTRAGOSTINO et al., 2008) e 270 nm (DRESSMAN; KIEHM, 2008) para o ácido acetilsalicílico em condições ácidas.

Sena e Poppi (2004) verificaram absorbância máxima de 229 nm para solução aquosa contendo ácido acetilsalicílico em pH 2,0 e valores inferiores a este para soluções com valores de pH mais elevados, valores também observados para este trabalho. Os autores notaram valor máximo de absorbância definido em pH 5,0 e atribuíram este fato à ionização do AAS para acetilsalicilato de íons, cujo pKa é de 3,5.

5.2 Caracterização física e química dos materiais adsorventes

Na Tabela 7 são apresentados os resultados médios e os valores de desvio padrão da caracterização físico-química de amostras do carvão ativado Norit® 1240 W e do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*.

Tabela 7: Resultados da caracterização físico-química dos materiais adsorventes

Parâmetros	Nº amostras	Carvão ativado Norit®1240 W	Bagaço de cana-de-açúcar *in natura*
pH	3	6,6 (0,5)*	7,3 (0,5)*
Massa específica real ($N.m^2$)	3	0,052	0,180
Teor de umidade (%)	3	49 (0,08)*	13,95 (0,13)*
Teor de material volátil (%)	3	54,52 (1,53)*	98,86 (1,06)*
Teor de cinzas (%)	3	1,19 (0,07)*	1,42 (0,07)*

Legenda: *Valores entre parênteses correspondem aos valores de desvio padrão

De acordo com Bansal e Goyal (2005) a superfície dos materiais adsorventes, com caráter ácido ou básico pode determinar suas propriedades adsortivas. Valix et al. (2004) afirmaram que as propriedades mais básicas tornam os adsorventes adequados para o processo de adsorção.

Como é possível observar na Tabela 7 os valores do pH do carvão ativado e do bagaço de cana-de-açúcar resultaram caráter levemente ácido e caráter básico, respectivamente. Resultados similares foram verificados por Baettker (2015) com pH 6,7 (0,08) para o mesmo carvão ativado.

Valix et al. (2004) obtiveram valores de pH entre 6,4 e 7,4 para carvões vegetais do bagaço de cana de açúcar ativados de formas diferentes, concluindo que a superfície destes adsorventes é fracamente ácida ou básica.

Kalderis et al. (2009) notaram valores inferiores de pH para dois tipos de carvões vegetais de casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar de 5,3 e 5,9, respectivamente.

Na determinação da massa específica real definida na NBR NM 23 (2001) são considerados o tamanho da área e o volume dos poros. Esta análise tem maior exatidão devido à penetração do gás hélio nos poros do material adsorvente. Neste trabalho foram obtidos valores de massa específica real do carvão ativado e do bagaço de cana-de-açúcar de 0,052 e 0,180 Pa, ou $N.m^2$, respectivamente.

A remoção da umidade dos materiais adsorventes é fundamental para o processo de adsorção. As moléculas de água ocupam a superfície ativa do sólido, reduzindo a área de contato entre adsorvente e adsorvato. O teor de umidade médio obtido neste trabalho foi 49 % para o carvão ativado Norit® 1240 W, valor similar encontrado por Baettker (2015).

Para o bagaço de cana-de-açúcar o valor médio verificado de 13,95% foi inferior aos valores obtidos para o mesmo material por Vieira (2012) de 46,16% e Ernesto (2009) na faixa de 72,63 a 78,31% para diferentes espécies de cana-de-açúcar. Este valor resultou também superior ao verificado por Kalderis et al. (2008) de 4,2%.

O bagaço de cana-de-açúcar *in natura* apresenta aproximadamente 50% de umidade, e pode haver alterações neste teor em função da umidade relativa do ar (PETROBRÁS, 1982; ERNESTO, 2009).

Além do teor de umidade também foram determinados os teores de material volátil, sendo de 54,52% para o carvão ativado Norit® 1240W. Este resultado foi simular ao notado por Baettker (2015) de 51% para o mesmo material.

Para o bagaço de cana-de-açúcar este parâmetro resultou de 98,86%, o que pode indicar menor área superficial, conforme reportado por Gontijo (1996). De acordo com este autor, o teor de material volátil é diretamente afetado pela área superficial específica e pela distribuição dos poros, e geralmente valores elevados de material volátil indicam baixos valores de área específica. Valores similares foram obtidos por Vieira (2012) com 98,59%. E valores próximos encontrados por Jenkins et al. (1998) de 85,61%, Rocha, Pérez e Cortez (2004) de 79,7% e Paula (2011) de 82,3% para bagaço de cana-de-açúcar.

De acordo com Brandão (2006) com a análise do teor de cinzas é possível obter uma indicação da presença de matéria orgânica, pois as substâncias voláteis são eliminadas pelo calor resultante do aquecimento à temperatura elevada e a matéria orgânica é transformada em CO_2, H_2O e outros componentes.

Neste trabalho o teor de cinzas encontrado para o carvão ativado Norit® 1240 W foi de 1,19%, inferior aos reportados por Baettker (2015) de 5,89% para o mesmo material e Zago (2010) para o carvão ativado pulverizado de madeira (*Pinus elliottii*) de 3,10%.

Vieira (2012) obteve 0,94% de teor de cinzas para bagaço da cana-de-açúcar, e este valor foi próximo ao verificado neste trabalho para o mesmo material *in natura* de 1,42 % e inferior ao trabalho de Varma e Mondal (2017) de 3,1%.

Os materiais adsorventes avaliados neste trabalho têm valores de teor de cinzas inferiores ao recomendado por Jaguaribe et al. (2005) de até 15% para comercialização de carvões ativados comerciais.

Neste trabalho também foi realizada a caracterização granulométrica para determinar o tamanho das partículas dos materiais adsorventes, uma vez que esta característica pode interferir no processo de adsorção.

Nas Figuras 7, 8, 9 e 10 são apresentados os gráficos da distribuição granulométrica dos materiais adsorventes nos ensaios de peneiramento, conforme descrito na norma NBR NM 248 (2003).

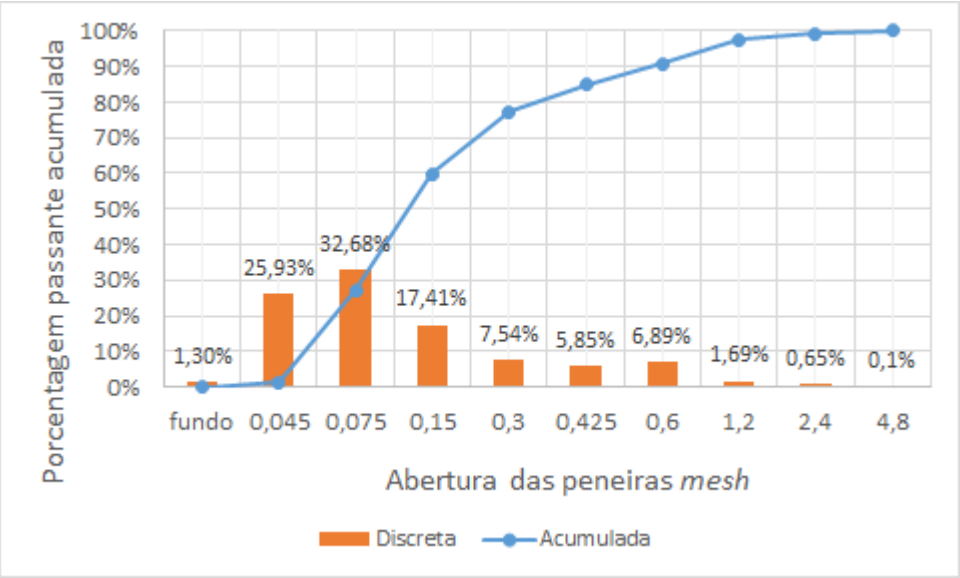


Figura 7:Curva de distribuição granulométrica do carvão ativado Norit® 1240 W

Fonte: Autoria própria.

A partir das curvas granulométricas é possível observar que o carvão ativado Norit® 1240 W apresenta distribuição granulométrica densa, sendo que 58,61% do material encontra-se na faixa de distribuição do tamanho de 0,045 a 0,075 mm e 76,02% tem diâmetro inferior a 0,3 mm.

Fernandes (2010) obteve granulometria de 0,25 mm para carvão ativado comercial e carvão de endocarpo de dois tipos de carvão ativado e Baettker (2015) obteve 0,8 mm para o mesmo carvão.

Neste trabalho o módulo de finura (MF) resultou em 5,8. Em geral, quanto menor for o MF, maior será o número de grãos por unidade de volume e consequentemente, maior será a área superficial destes grãos. Baettker (2015) obteve 2,98 para o mesmo carvão ativado.

Na Figura 9 é apresentado o gráfico da comparação da distribuição granulométrica realizada com o auxílio do pincel para desintegrar os aglomerados.

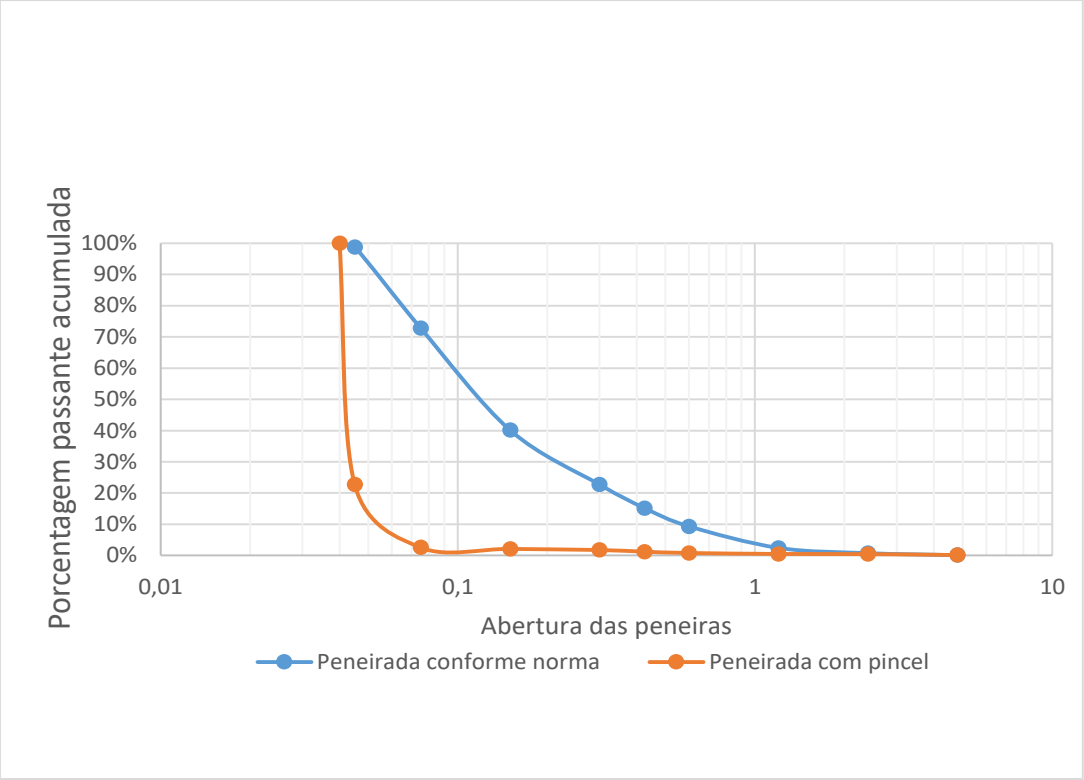


Figura 8:Curva comparativa da distribuição granulométrica do carvão ativado Norit ® 1240 W.

Na Figura 8 é possível verificar a diferença entre as curvas de distribuição obtidas com os ensaios granulométricos. No ensaio, com a desintegração dos aglomerados, aproximadamente 80% do material adsorvente passou pela peneira de abertura 0,045 mm.

Como o carvão ativado é um material fino, não foi possível avaliar de forma precisa sua granulometria devido à formação destes aglomerados no ensaio de peneiramento da NBR NM 248 (2003). Portanto o ensaio com pincel foi realizado como complementação ao ensaio anterior devido à formação destes aglomerados, que serão desintegrados na solução estudada.

Na Figura 9 é apresentado o gráfico da comparação da distribuição granulométrica realizada com o auxílio do pincel para desintegrar os aglomerados.

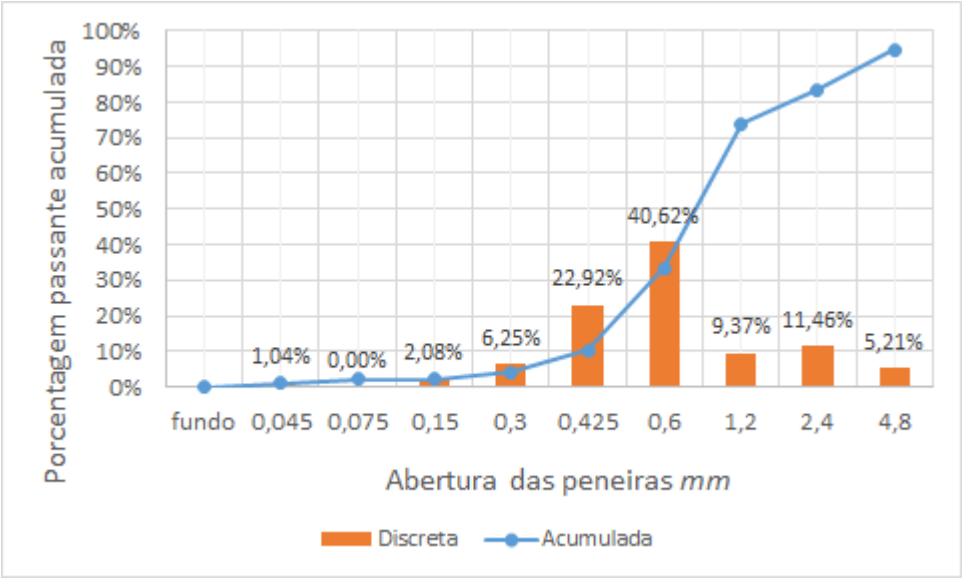


Figura 9:Curva granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar in natura

Na Figura 9 é possível observar a curva granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar in natura. Deste material, aproximadamente 63,54% têm diâmetro entre 0,425 e 0,6 *mm* e 26,04% têm diâmetro entre 1,2 a 4,8 *mesh.* Apenas 9,44% do material contém diâmetro menor igual a 0,3 *mesh* e 1,04% do bagaço da cana-de-açúcar ficou retido na peneira com abertura 0,045 *mesh*.

Na Figura 10 é apresentado o gráfico da granulométrica realizada com o adsorvente bagaço de cana-de-açúcar.

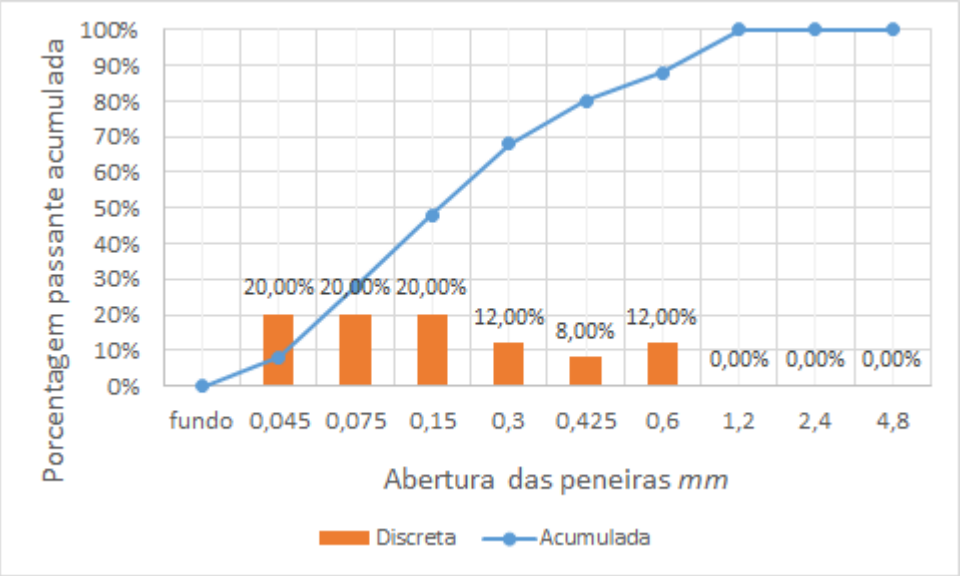


Figura 10: Curva granulométrica do bagaço de cana-de-açúcar carbonizada a 800 ºC

Na Figura 10 observa-se que 100% do material adsorvente proveniente do bagaço de cana-de-açúcar carbonizada passou pelas peneiras de aberturas 1,2 a 4,8 *mesh* e 60% do material têm diâmetro entre 0,045 a 0,15 mm.

5.2.1 Morfologia de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 11 são representadas as micrografias obtidas a partir da análise de miscroscopia eletrônica para o carvão ativado Norit® 1240 W e do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado.

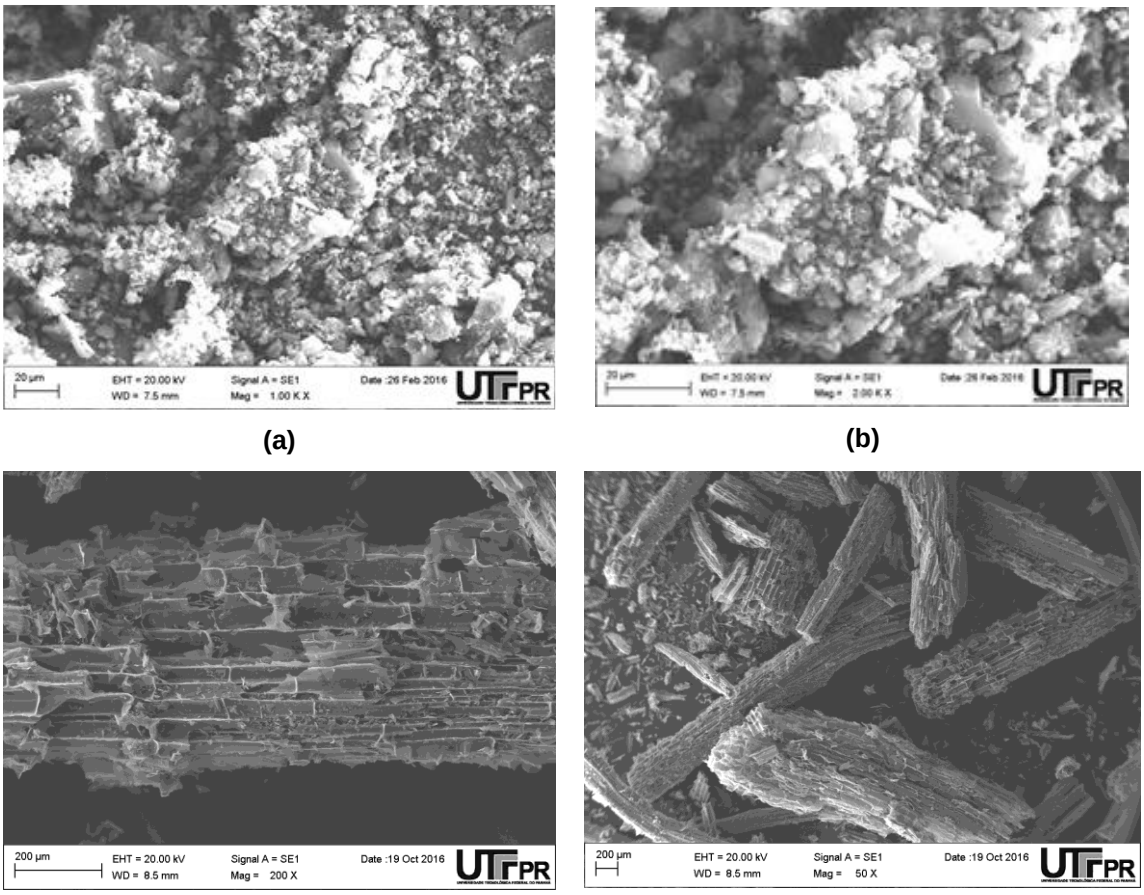


Figura 11: Fotomicrografias do carvão ativado Norit® 1240 W: (a) aumento de 100 X; (b) aumento de 200 X; e do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado: (c) aumento de 200 X; (d) aumento de 50 X.

O objetivo da MEV foi caracterizar o material adsorvente morfologicamente a fim de conhecer sua superfície. Foi verificada que a estrutura do carvão ativado constituída por poros de maior tamanho, assim como observado por Baettker (2015) para o mesmo tipo de carvão ativado.

Machado et al. (2015) observaram superfície heterogênea dividida em partes lisas e rugosas nas partículas de carvão ativado Norit® 1240 W e Claudino (2003) notou grande porosidade em partículas de carvão ativado Norit® PK 3-5.

Nas amostras do bagaço de cana-de açúcar carbonizado a 800 ºC foram verificadas estrutura fibrosa, irregular e com células parenquimáticas dispostas longitudinalmente. Segundo Martins et al. (2012) o desenvolvimento de poros na estrutura fibrosa ocorre quando o bagaço de cana-de-açúcar é submetido ao processo de carbonização.

Gonçalves et al. (2006) observaram características similares quanto às irregularidades das fibras de bagaço de cana-de-açúcar carbonizado.

Na Figura 12 são representadas as micrografias de energia dispersiva do carvão ativado Norit® 1240 W e do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado.

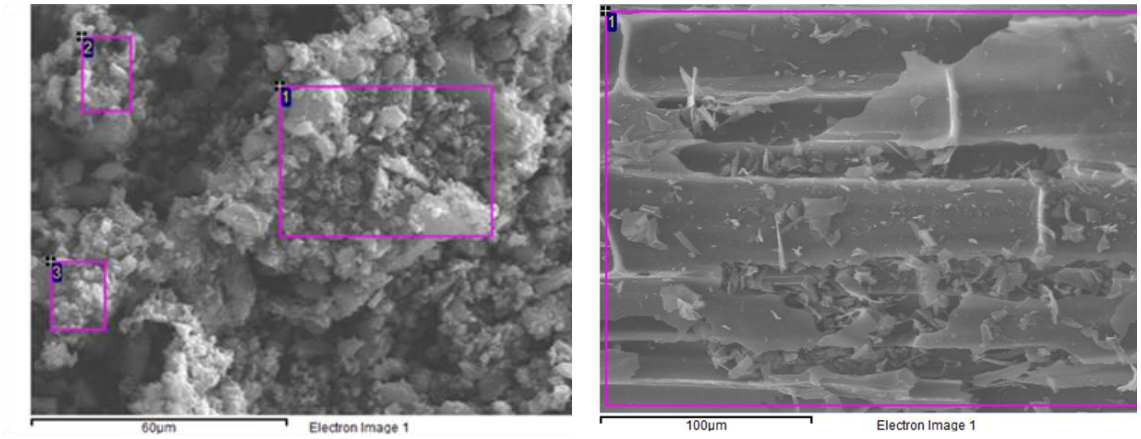


Figura 12: Fotomicrografias de energia dispersiva do carvão ativado Norit® 1240 W e bagaço de cana-de-açúcar.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados da análise elementar do carvão Norit® 1240 W e bagaço de cana-de-açúcar, por meio do espectro de energia dispersiva (EDS).

Tabela 8: Análise elementar do carvão ativado Norit®, bagaço de cana-de-açúcar carbonizado.

Amostra	Nº de amostras	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Enxofre (%)	Silício (%)	Potássio (%)
CAN	3	93,56	6,18	0,26	-	-
BCC	3	83,89	13,65	-	0,70	1,77

Legenda: CAN – carvão ativado Norit® 1240W; BCC – bagaço de cana-de-açúcar carbonizado.

A presença de heteroátomos pode interferir na interação entre o fármaco e a superfície do carvão ativado (FIGUEREDO, 2012). Neste trabalho, foi possível notar maior porcentagem de carbono e de oxigênio e menor porcentagem de enxofre nas amostras. Valores similares foram obtidos por Fernandes (2005) com 89% do composto carbono e 8,68% de oxigênio para carvão ativado Norit® CGC 8-30 por análise elementar e Couto Junior (2014) com 85,17% de carbono e 10,87% de oxigênio para material adsorvente similar.

Além destes compostos, Machado et al. (2015) observaram picos de baixa intensidade de alguns metais (Fe, Al, Si e Cd) por espectro de energia dispersiva para material adsorvente similar. Neste trabalho estes picos não foram detectados no carvão ativado Norit® 1240 W, mas foram detectados no bagaço de cana-de-açúcar carbonizado, 0,70 e 1,77% de silício e potássio, respectivamente. Fredericci (2012) explica que estes componentes (silício e potássio) são provenientes do solo e com a queima, resultam nas cinzas dos elementos inorgânicos que compõem as fibras.

Bonassa et al. (2016) verificaram percentuais de 3,03% e 7,2% de silício e potássio, respectivamente, e 60,29% de carbono e 25,52% de oxigênio em amostras de bagaço de cana-de açúcar carbonizadas.

Segundo Zhou et al. (2015), grupos de resíduos agrícolas têm sido utilizados nos últimos anos para sintetizar carvões ativados pelo seu alto teor de carbono e baixos níveis de compostos inorgânicos. A presença de heteroátomos na composição do adsorvente, interferem na interação entre p fármaco e a superfície do mesmo (FIGUEREDO, 2012).

5.3 Caracterização química e textural do carvão ativado

5.3.1 Adsorção e dessorção de N_2

Na Figura 13 é apresentada a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 para a amostra de carvão ativado Norit® 1240 W.

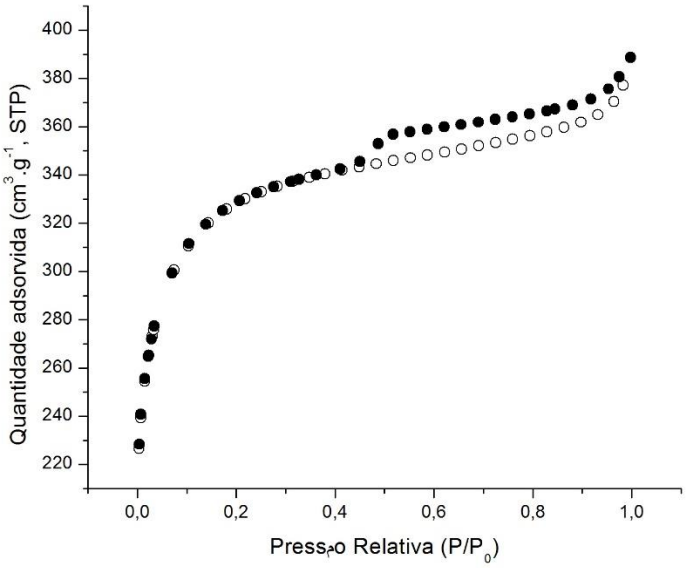


Figura 13: Isotermas de (●) adsorção e (○) dessorção de N_2 do carvão ativado Norit® 1240 W.

Fonte: Autoria própria.

Semelhante à morfologia, a área superficial e a porosidade do material adsortivo podem ser associadas à sua eficiência para remoção de poluentes. A acessibilidade das moléculas de adsorvente aos poros do adsorvente está diretamente relacionada ao tamanho e forma dos poros (GUO et al., 2008).

É possível notar pela Figura 13 que as isotermas são do tipo I (IUPAC) para a amostra do carvão ativado, com histerese do tipo H4, caracterizando material microporoso com distribuição dos poros estreita e do tipo fenda. O platô

correspondente não se apresenta completamente na horizontal, implicando que a microporosidade está associada com pequena mesoporosidade (GREGG; SING, 1982). Observa-se também que o "*loop*" da histerese é pequeno indicando que somente uma porção pequena de mesoporos está presente nos sólidos (ROUQUEROL et al., 1999).

Outros autores também verificaram isotermas do tipo I com histerese tipo H4 para diversos adsorventes e adsorbatos como Liang et al. (2017) que notaram a presença de microporos e pequenos ciclos de histerese H4 em amostras de carvão ativado à base de asfalto na adsorção de etano e etileno; e Lima (2015) e Ferreira (2015) na adsorção de ácido acetilsalicílico e paracetamol com carvões ativados de casca de coco de dendê e casca de coco de babaçu e dendê, respectivamente.

Clark (2010) e Gerçel et al. (2007) definiram a adsorção do tipo I, quando a mesma é limitada a poucas camadas moleculares devido aos poros serem estreitos. Segundo estes autores este tipo de isoterma tem característica de sólidos microporosos com superfície externa pequena, favorecendo o processo de quimissorção. Os autores também ressaltaram que algumas adsorções físicas, como as de carvões ativados, também estão em conformidade com este tipo de isoterma.

Gao et al. (2015) obtiveram classificação isotermas tipo IV e ciclo de histerese do tipo H_2, de acordo com a classificação da IUPAC, em amostras de carvão mesoporoso na adsorção e dessorção de fenofibrato, celecoxib e carvediol.

Aguiar (2012) classificou as isotermas de adsorção e dessorção como tipo I e sem a presença de histerese para o Norit® 1240 W, ou seja, o material é composto de microporos, e o tamanho destes poros é um pouco maior do que o diâmetro do adsorbato. Além disto, o autor notou que a baixas pressões relativas ocorre considerável adsorção de gás, indicando a presença de microporos na composição deste adsorvente.

Nas Figuras 14 e 15 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para a amostra de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carbonizado.

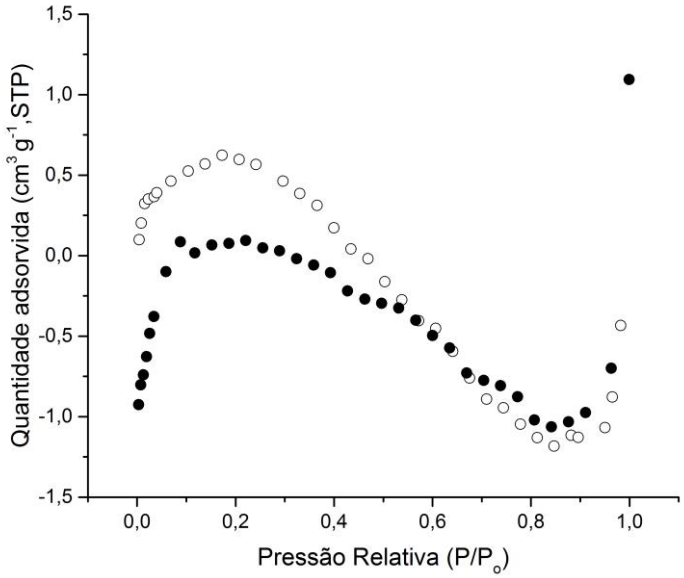


Figura 14: Isotermas de (●) adsorção e (○) dessorção de N_2 do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*.

Fonte: Autoria própria.

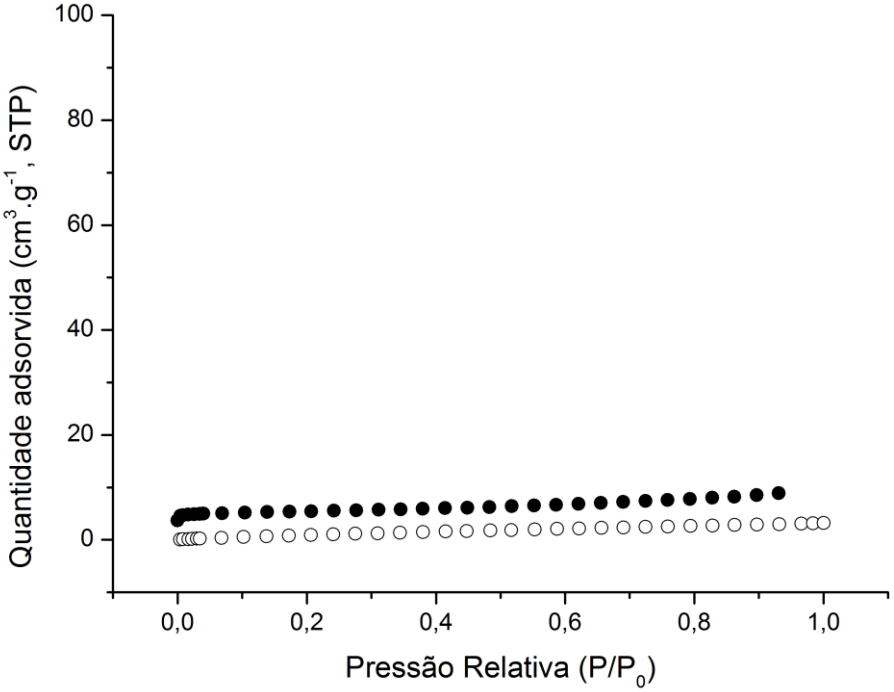


Figura 15: Isotermas de (●) adsorção e (○) dessorção de N_2 do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado.

Nas Figuras 14 e 15 é possível observar certa irregularidade da isoterma de adsorção/dessorção, o que também pode ser visto nas micrografias (Figura 11 e 12), nas quais o bagaço de cana-de-açúcar apresentou irregularidade porosa.

Este comportamento também foi verificado por Bonassa et al. (2016) que justificaram esta irregularidade no comportamento da isoterma de amostras de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar ao fenômeno de condensação capilar. Com histerese irregular, os autores não puderam classificar as isotermas de adsorção/dessorção do material com base nas especificações da IUPAC.

Subramanian et al. (2013) estudaram a utilização das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente e suporte de catalizados para remoção de COV (compostos orgânicos voláteis). Primeiro nome completo e depois a sigla entre ( ). A adsorção/dessorção do material apresentou classificação do tipo I, de acordo com IUPAC, com pequeno ciclo de histerese acima do valor da pressão relativa > 0,4, indicando presença de microporos e mesoporos.

Na Tabela 9 são apresentadas as propriedades texturais do carvão ativado e do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carbonizado.

Tabela 9: Propriedades texturais do CAN, BCN e BCC.

Amostra	A_{BET}*	V_{Total}**	V_{Meso}**	Método α_s **			$D_{médio}$ poro (Å)
				$V_{\alpha Total}$	$V_{\alpha Ultra}$	$V_{\alpha Super}$	
CAN	1023,65	0,59	0,23	0,36	0,20	0,16	14,8
BCN	2,0286	-	-	-	-	-	33,3
BCC	-	-	-	-	-	-	-

Legenda: * $m^2\ g^{-1}$; ** $cm^3\ g^{-1}$; CAN: Carvão ativado Norit® 1240 W; BCN**:** Bagaço de cana-de-açúcar *in natura*; BCC: Bagaço de cana-de-açúcar carbonizado; $\mathbf{A_{BET}}$**:** Área específica BET; $\mathbf{V_{Total}}$**:** Volume total dos poros; $\mathbf{V_{Meso}}$**:** Volume de mesoporos; $\mathbf{V_{\alpha Total}}$**:** Volume de microporos; $\mathbf{V_{\alpha Ultra}}$**:** Volume de ultramicroporos; $\mathbf{V_{\alpha Super}}$**:** Volume de supermicroporos.

O valor da área superficial específica recomendado para o processo de adsorção com carvões ativados comerciais é de no mínimo 500 $m^2.g^{-1}$

(DROSTE, 1997). Neste trabalho foi obtida área superficial de 1023,65 $m^2.g^{-1}$ para o carvão ativado pelo método do BET, e segundo Norit (2007) 1100 $m^2.g^{-1}$ de acordo com as características gerais fornecidas pelo fabricante.

Alguns autores reportam valores de área superficial tais como no trabalho de Couto Junior (2014) de 1045 $m^2.g^{-1}$, Baettker (2015) de 1111,8 $m^2.g^{-1}$ e Machado et al. (2015) de 971,8 $m^2.g^{-1}$. Bezerra (2010) obteve área superficial específica BET de 1013 $m^2.g^{-1}$ para o carvão Norit® PK-35, Putra et al. (2009) de 1092,95 $m^2.g^{-1}$ para o carvão ativado Norit® ROW 0,8 SUPRA e Aguiar (2012) de 688 $m^2.g^{-1}$ para o mesmo material adsorvente *in natura*.

O valor da área superficial específica para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* foi de 2,0286 m^2 g^{-1}, superior a faixa de valores reportada por Zhang et al. (2011) de 0,58 a 0,66 m^2 g^{-1} para diferentes diâmetros de partículas de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e Ribeiro et al. (2011) de 1,49 m^2 g^{-1} para o mesmo material adsorvente.

Os valores de microporos e mesoporos e área superficial específica não foram identificados este método para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e para o bagaço de cana-de-açúcar carbonizado, o equipamento não conseguiu ajuste dos dados. Isto foi observado principalmente na Figura 15, onde a área do adsorvente foi próxima de zero.

Na Figura 16 é apresentada a distribuição dos tamanhos dos poros segundo o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (GREGG e SING, 1982), no qual é considerado que a pressão relativa inicial é próxima a unidade e que todos os poros de forma cilíndrica são preenchidos pelo fluido, favorecendo o cálculo dos mesoporos e microporos a partir da isoterma de dessorção.

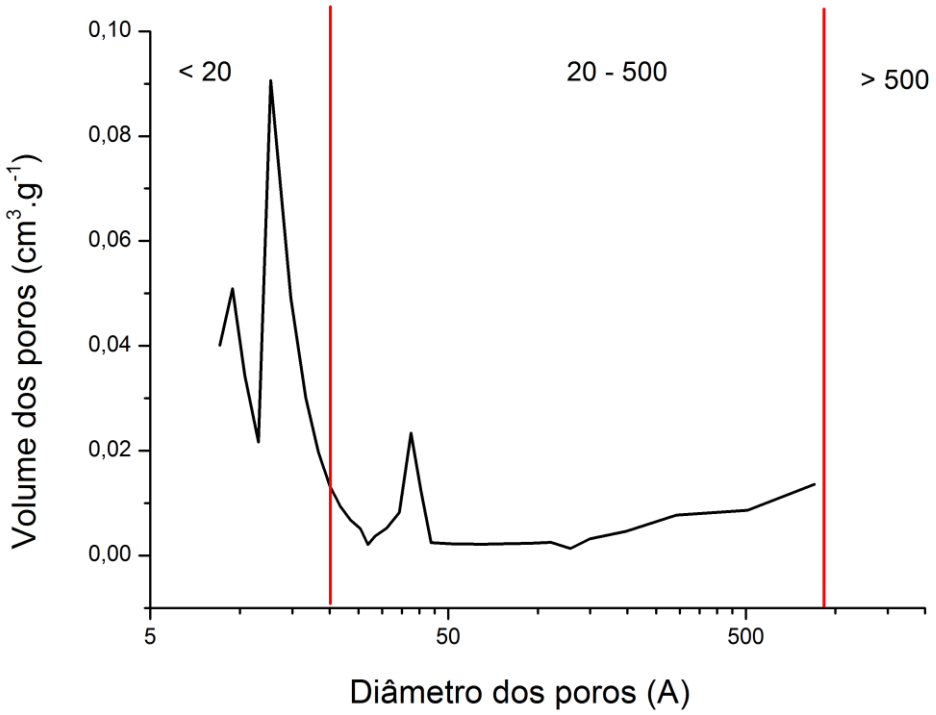


Figura 16: Distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado Norit® 1240 W

Fonte: Autoria própria.

Com os resultados da Figura 16 é possível observar que este material adsorvente possui maior microporosidade em sua estrutura, pois a maior quantidade de poros está na faixa de 5 a 20 Å, o que está de acordo com os valores do diâmetro médio e do $V\alpha_{Total}$ apresentados na Tabela 9.

Ainda de acordo com os resultados desta Figura 16, é possível fazer uma análise detalhada da distribuição dos poros, e notar que o carvão ativado Norit® 1240 W apresenta maior distribuição de microporos, ou seja, está de acordo com os resultados obtidos pelo método α_s.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9 o carvão ativado Norit® 1240 W é um material essencialmente microporoso e que tem contribuição significativa do volume de microporos quando comparada à quantidade de volume de mesoporos. Segundo Couto Junior (2014), os materiais que possuem características microporosas tem desenvolvimento considerável do volume correspondente aos supermicroporos, sendo este mais acentuado quando comparado ao volume de ultramicroporos.

O valor estimado do volume de mesoporos foi de 0,23 $cm^3.g^{-1}$, o que pode indicar a existência de alguma mesoporosidade na estrutura do carvão, mas que se encontra pouco desenvolvida. Este valor é similar aos verificados por Machado et al. (2015) e Couto Junior (2014) de 0,25 $cm^3.g^{-1}$ e 0,18 $cm^3.g^{-1}$, respectivamente, ao caracterizarem o carvão Norit® 1240 W.

De acordo com Mestre et al. (2007), Ruiz et al. (2010), Couto Jr et al. (2014) e Ferreira (2015), a quantidade adsorvida de fármacos é diretamente proporcional ao volume de microporos do material adsorvente e portanto a maior microporosidade pode facilitar na adsorção das moléculas do AAS nos poros deste carvão.

5.2.2 Método do Boehm e pH_{pcz}

De acordo com Boehm (2002) os grupos básicos são neutralizados por HCl e os grupos ácidos (carboxílicos, lactônicos e fenólicos) são neutralizados por $NaHCO_3$, Na_2CO_3 e NaOH, respectivamente. A acidez destes últimos é maior para os grupos carboxílicos, intermediária para os grupos lactônicos e fraca para os grupos fenólicos.

Os resultados do método de Boehm e do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Grupos básicos, carboxílicos, lactônicos, fenólicos e pH_{PCZ} do carvão carvão ativado Norit® 1240 W, bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carbonizado.

Adsorventes	Boehm				
	Grupos Ácidos			Grupos Básicos (Total)	
	Carboxílicos ($mEq.g^{-1}$)	Lactônicos ($mEq.g^{-1}$)	Fenólicos ($mEq.g^{-1}$)	Básicos ($mEq.g^{-1}$)	$pH_{(PCZ)}$
Carvão ativado	0,004 (0)	0,006 (0,001)	0,014 (0,005)	0,008 (0,005)	7,2
Bagaço de cana-de-açúcar in natura	0,000	0,000	0,000	0,000	5,9
Bagaço de cana-de-açúcar 800ºC	0,000	0,000	0,000	0,000	7,0

De maneira geral, para o carvão ativado Norit® 1240 W, os grupos estudados pelo método de Boehm foram identificados com pouca sensibilidade, o que sugere duas hipóteses: (a) o carvão ativado possui poucos grupos superficiais de caráter ácido e/ou (b) a metodologia do Boehm utilizada para detectar estes grupos ácidos não foi eficiente.

Mezzari (2002) verificou 3548,90 $mEq.g^{-1}$ de ácidos carboxílicos, 28,85 $mEq.g^{-1}$ de fenóis e carbonilas e nenhuma lactôna no carvão ativado Norit® PK-35, ou seja, valores superiores aos observados para o carvão ativado Norit® 1240 W deste trabalho.

Valores similares foram obtidos por Tambosi (2008) de 0,08 $mEq.g^{-1}$ de grupos funcionais básicos totais, 0,02 $mEq.g^{-1}$ de grupos carboxílicos, 0,009 $mEq.g^{-1}$ de lactônas e 0,017 $mEq.g^{1}$ de fenóis em carvão ativado Norit® 830 pelo método do BET.

Os valores de pH_{PCZ} obtidos para o carvão ativado e bagaço de cana-de-açúcar carbonizado foram de 7,2 e 7,0, respectivamente, indicando grupos superficiais neutros. Com valores superiores a este valor a superfície do material adsorvente reúne cargas negativas e com valores inferiores a este valor, concentram-se cargas positivas (MENÉNDEZ-DIAZ et al., 2006).

Giusto (2015) obteve pH_{PCZ} de 8,57 na caracterização de fuligem de bagaço de cana-de-açúcar ativado em alta temperatura, ou seja, a ativação

promoveu aumento de pH e valores próximos aos carvões ativados comerciais. Segundo dados reportados na literatura, os valores de pH_{PCZ} para carvões ativados comerciais podem variar de 6 a 10, dependendo do material de origem e processo de ativação utilizado (KOSMULSKI, 2009; AL-AOH et al., 2013; ANOOP KRISHNAN; SREEJALEKSHMI; BAIJU, 2011).

Segundo Kubilay et al. (2007) a presença de íons de H^+ e OH^- na solução pode alterar os potenciais de cargas superficiais do adsorvente. Os grupos funcionais na superfície estarão na forma desprotonada pela presença de OH^- na solução se o pH da solução for inferior ao pH_{PCZ} e na forma protonada pela presença de íons H^+ se o pH da solução for superior ao pH_{PCZ}.

Seixas (2016) observou caráter ácido em solução contendo bagaço de cana-de-açúcar carbonizados a temperatura inferior a 700 ºC caráter alcalino para temperaturas superiores a 700 ºC e aumento do pH_{PCZ} de 5,73 (400 ºC) para 10,23 (800 ºC).

Suzuki (1990) explica que o caráter básico observado nos carvões é devido à presença de moléculas de éter cíclico em sua superfície, e que estes agrupamentos são formados quando o processo é realizado em altas temperaturas.

Na literatura é possível verificar a diferença nos valores do pH_{PCZ} para os carvões ativados Norit® 1240 W como reportado por Mezzari (2002) com pH_{PCZ} de 9,12 para o carvão Norit® PK-35. Tambosi (2008) com pH_{PCZ} de 10,2 para o carvão ativado Norit® 830, Putra et al. (2009) com pH_{PCZ} 4,91 para o carvão ativado Norit Row 0,8 Supra e Couto Junior (2014) com pH_{PCZ} de 6,6 para o carvão ativado Norit® 1240 W, o que dificulta a comparação entre os resultados obtidos.

Machado et al. (2015) concluíram que o carvão ativado Norit® 1240 W possui dois pontos isoelétricos, sendo pH de 7,11, valor aproximado do carvão ativado deste estudo e pH de 10,02.

Pela metodologia de Boehm não foi possível detectar os grupos funcionais para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carbonizado, uma vez que os dados calculados foram negativos, comprovando a inexistência ou pouca sensibilidade destes grupos.

5.2.3 Espectroscopias no infravermelho (FTIR)

Os espectros obtidos na região do infravermelho são apresentados nas Figuras 17, 18 e 19 para o carvão ativado Norit® 1240 W, bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e bagaço de cana-de-açúcar carbonizado a 800 ºC, respectivamente.

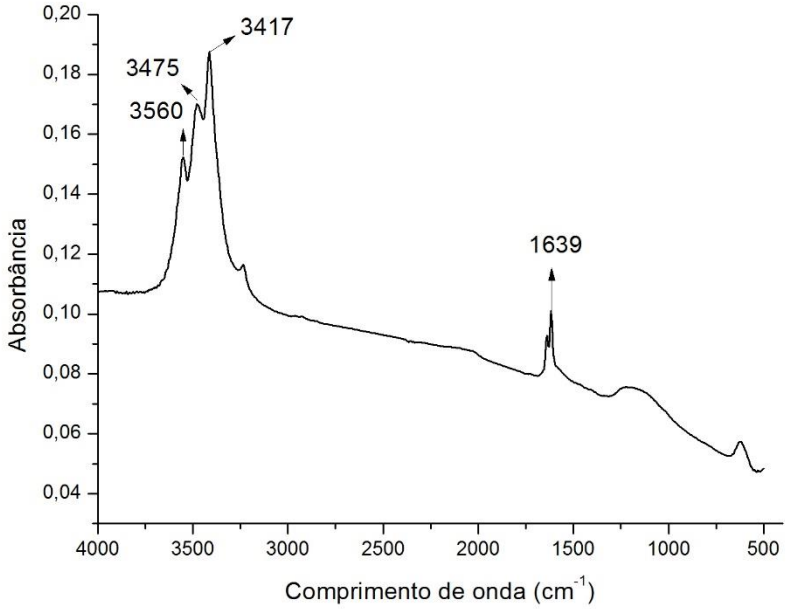


Figura 17: Espectroscopia de infravermelho do carvão ativado Norit® 1240 W

Fonte: Autoria própria.

No espectro do carvão ativado Norit® 1240 W, foram observadas as bandas 1639 cm^{-1}, referente ao estiramento vibracional C=O e N-H de amidas segundo indicado por Ramos et al. (2009); e as bandas na faixa de 3475 a 3417 cm^{-1} que indicam a presença de ligações N-H relacionadas ao grupo funcional amida, de acordo com Lopes e Fascio (2004).

Em amostras do carvão ativado Norit® 1240 W, Machado et al. (2015), Silverstein e Bassler (2006) e Pimentel et al. (2006) observaram estiramento da ligação O-H de grupos fenólicos ou ácidos carboxílicos entre 3400-3500 cm^{-1},

grupo carbonila na banda em torno de 1700 cm^{-1}, e vibrações C=O dos carboxilatos, provenientes de matéria orgânica e/ou ácidos anidritos e lactonas no pico de 1639 cm^{-1}.

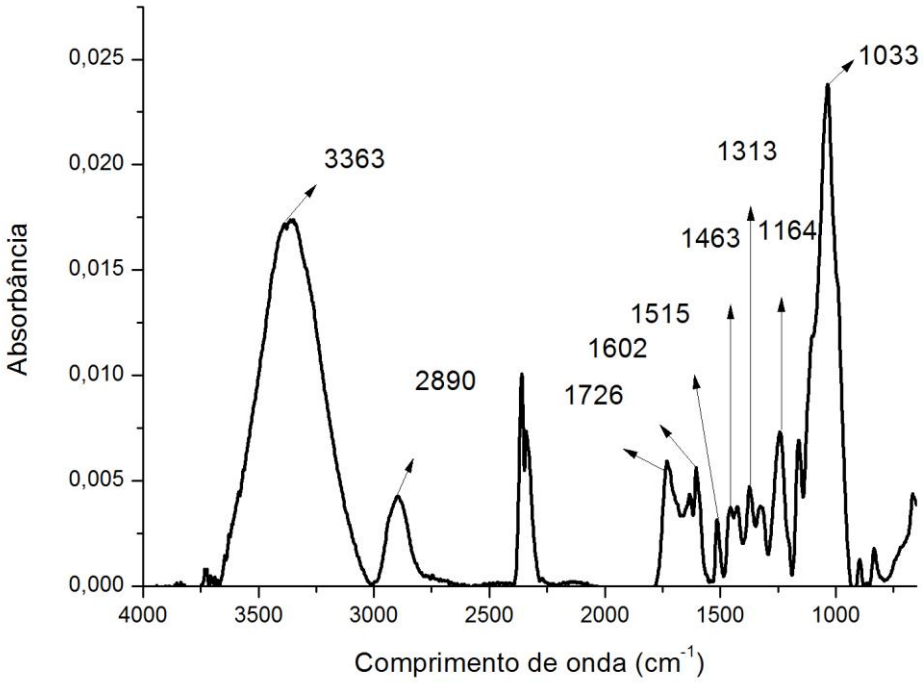


Figura 18: Espectroscopia de infravermelho do bagaço da cana-de-açúcar *in natura*

Fonte: Autoria própria.

O espectro do BCA *in natura* apresentou bandas similares com os espectros encontrados na literatura. Na Figura 18 é possível notar a banda 3363 cm^{-1} que indica a existência de grupos O-H relacionados à presença de celulose na amostra (SILVA; OLIVEIRA, 2012).

Além da banda foi observado pico de 2890 cm^{-1} que pode ser atribuído ao estiramento vibracional do grupo $C\text{-}H_n$ (alifático + aromático) presente na lignina e o pico na faixa de 1602 cm^{-1} a 1726 cm^{-1}, devido aos grupos carboxílicos presentes na lignina e na hemicelulose (GARG et al., 2007).

Na Figura 18 também podem ser notadas a banda 1515 cm^{-1}, que indica ligações entre C-O e ligações aromáticas entre carbonos, a banda 1463 cm^{-1} que

expressa a ligação angular simples entre C-H, e o intervalo de 1243 a 1164 cm^{1} referente às vibrações C-O que abrangem aos éteres e álcoois, confirmando a presença de lignina na estrutura do bagaço de cana-de-açúcar.

A banda 1033 cm^{-1}, relacionada às vibrações C-O de éteres e álcoois também foi verificada, o que pode indicar possível oxidação parcial destes grupos funcionais (BILBA; OUENSANGA, 1996; GARD et al., 2007).

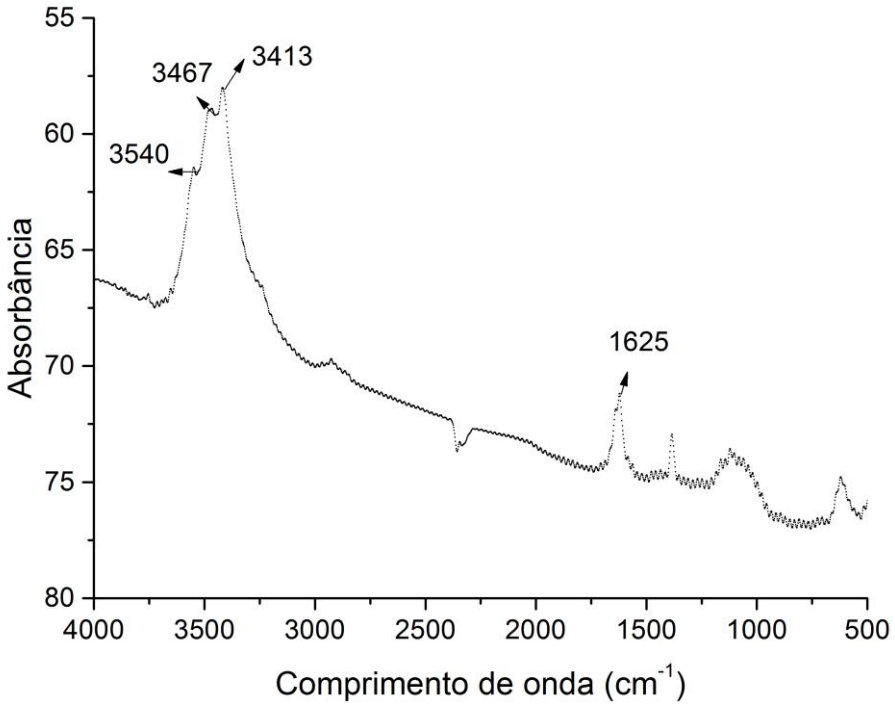


Figura 19: Espectroscopia de infravermelho do bagaço da cana-de-açúcar carbonizado a 800 ºC.

O espectro na região do infravermelho do BCC entre as bandas de 3000-3600 cm^{-1} é característico de estreitamento de OH de acordo com Yang et al. (2007). Nota-se estiramento de ligação O-H de grupos fenólicos ou ácidos carboxílicos entre 3400-3500 cm^{-1}, característica observada também nas amostras do carvão ativado, como comentado por Machado et al. (2015), Silverstein e Bassler (2006) e Xiao et al. (2012).

As bandas largas correspondentes a 3413 cm^{-1}, presentes na amostra do BCC são devido a vibrações de estiramento OH de álcoois, fenóis e ácidos

carboxílicos. Na Figura 19 é possível notar a banda 1675 cm^{-1}, associada ao estiramento que pode ser atribuído a ligações de C=C do esqueleto aromático da estrutura da lignina (ERNESTO, 2009).

5.4 Adsorção do Ácido Acetilsalicílico

Os estudos de adsorção do ácido acetilsalicílico foram realizados para verificar a maior capacidade de adsorção do carvão ativado Norit® 1240 W, bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carbonizado a 800 ºC. As etapas que envolvem esta parte do trabalho correspondem à obtenção do tempo de equilíbrio e a construção das isotermas de adsorção destes adsorventes.

O processo de adsorção com carvões ativados apresenta um comportamento de cinética de adsorção similar para diferentes tipos de adsorvatos. Para a maior parte de adsorvatos estudados, a adsorção de íons em carvões é geralmente rápida no tempo inicial de contato, seguida de diminuição da velocidade da reação, estagnando com o aumento do tempo do processo (WANG e ZHU, 2007).

Segundo Couto Júnior (2014) a dessorção ocorre quando no processo de adsorção, o carvão ativado é utilizado até que o mesmo seja saturado e perca sua capacidade de remoção. Uma vez saturado é necessário substituí-lo ou recuperá-lo para retomar a capacidade de adsorção.

5.4.1 Determinação do tempo de equilíbrio e efeito do pH na solução

Esta etapa foi realizada para determinar o tempo de contato necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção do carvão ativado Norit® 1240 W, bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carbonizada com a solução nos diferentes valores de pH 2,0, 3,5, 7,2 e 10.

Os valores do pH foram variados para que ocorresse alteração química da superfície do carvão pela dissociação dos grupos funcionais de superfície. A

superfície do adsorvente será carregada positivamente para a solução com $pH<pH_{PCZ}$ e negativamente para a solução com $pH>pH_{PCZ}$, uma vez que a funcionalidade dissociará liberando prótons, deixando a superfície do carvão carregada negativamente (MENÉNDEZ-DIAZ et al., 2006; COUTO JUNIOR, 2014).

Com isto pode haver repulsão ou atração eletrostática para um determinado pH entre a superfície do carvão e as espécies do ácido acetilsalicílico.

O pH inicial da solução do adsorvente desempenha papel importante na capacidade de adsorção do adsorvente, se o mecanismo de adsorção for a atração eletrostática ou complexação. Por outro lado, o principal mecanismo de adsorção é realizado principalmente por interações π- π e de van der Waals (RIBAS et al., 2014).

Os ensaios cinéticos de adsorção com o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* apresentaram resultados que não foram possíveis de ajustarem-se no modelo matemático de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren, conforme pode ser verificado nos gráficos do Apêndice I.

Na Figura 20 são apresentados o comportamento da adsorção do AAS no carvão ativado Norit® 1240 W em diferentes valores de pH.

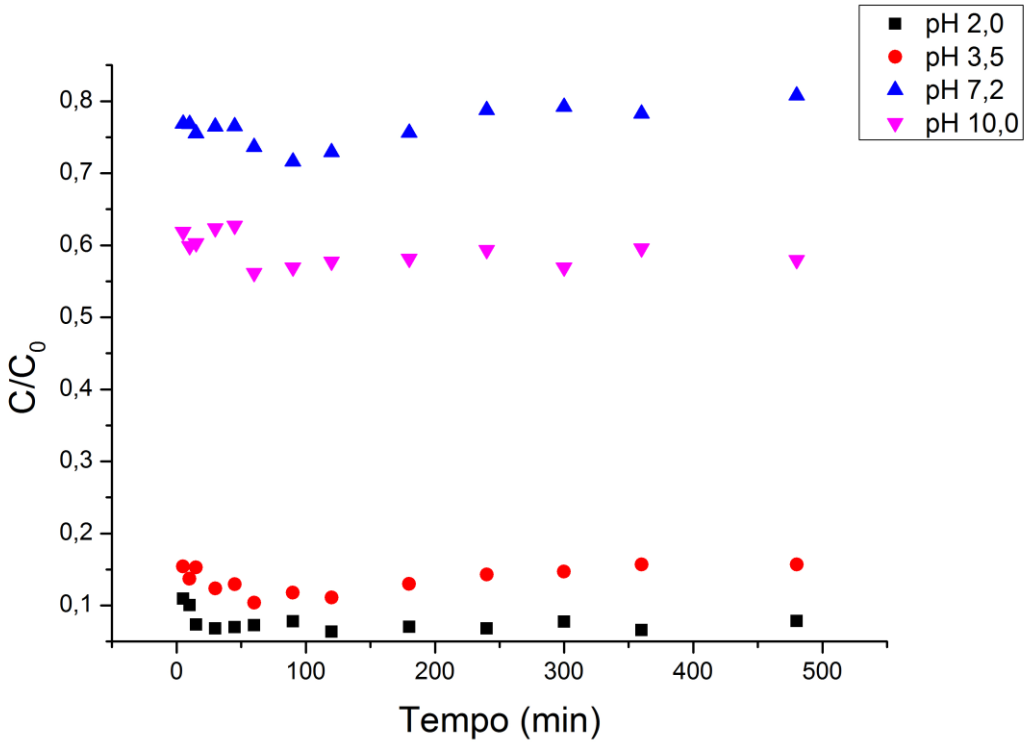


Figura 20: Tempo de equilíbrio de adsorção do ácido acetilsalicílico em diferentes pH.

Fonte: Autoria própria.

Na representação do processo de adsorção, observa-se que a adsorção é mais rápida nos 100 primeiros minutos e o tempo de equilíbrio de aproximadamente 120 minutos para todos os ensaios. A partir deste tempo a quantidade adsorvida aumenta lentamente na solução com pH 7,2 e 10,0 e se mantém estável na solução com pH 2,0 e 3,5.

Além disto verificou-se para todas as amostras que não houve remoção total das moléculas do ácido acetilsalicílico pelo carvão ativado Norit® 1240 W mas notou-se que a concentração restante é baixa 0,10 $mg.L^{-1}$ para pH ácido e 0,67 $mg.L^{-1}$ para pH neutro e básico após duas horas.

De acordo com a Figura 20 é possível verificar a influência do pH no processo de adsorção do AAS, pois a eficiência de remoção do AAS diminuiu com o aumento do pH de 7,2 e 10,0. A remoção do AAS pelo carvão ativado variou de 18,89 a 92,88 $mg.g^{-1}$. Esta influência foi observada por Lima (2016) na remoção de AAS e Couto Junior (2014) e Ferreira (2015) na remoção de paracetamol.

Segundo Couto Junior (2014) e Mestre et al. (2011) o aumento do pH prejudica a remoção do fármaco paracetamol pelo fato de estar relacionado com a especiação da molécula do adsorbato. Em pH 10,0 as moléculas se apresentam na forma desprotonada, enquanto que em pH ácido na forma protonada. Para os ensaios com o AAS, também foi possível verificar este comportamento.

Na Figura 21 e 22 são apresentados os comportamentos da adsorção do AAS no bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carbonizado, respectivamente, em diferentes valores de pH.

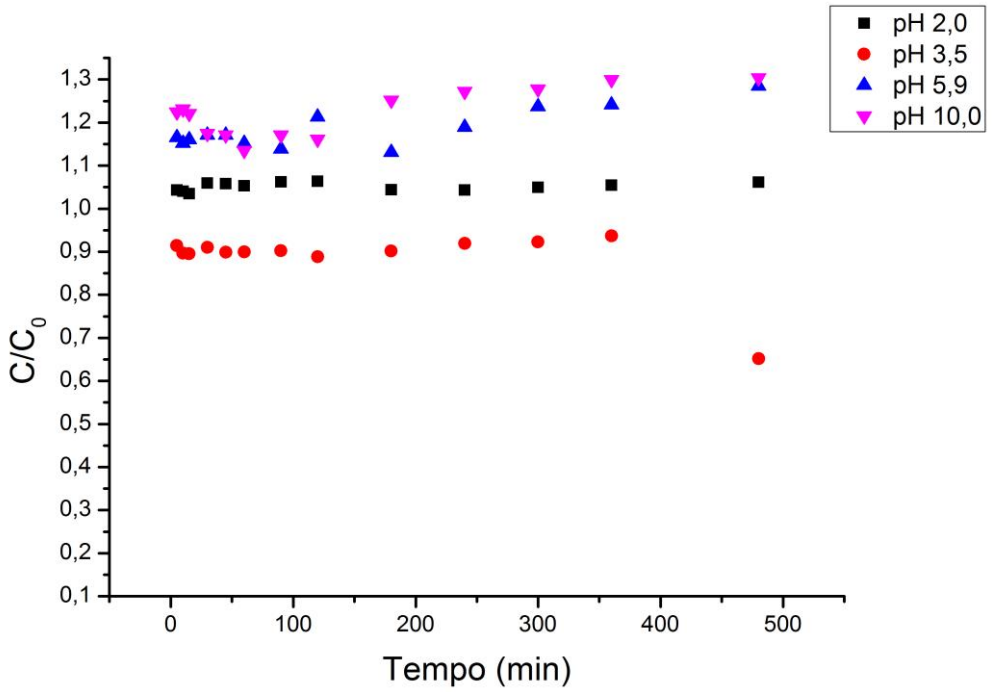


Figura 21: Tempo de equilíbrio de adsorção do ácido acetilsalicílico em bagaço de cana-de-açúcar in natura em diferentes pH.

Fonte: Autoria própria.

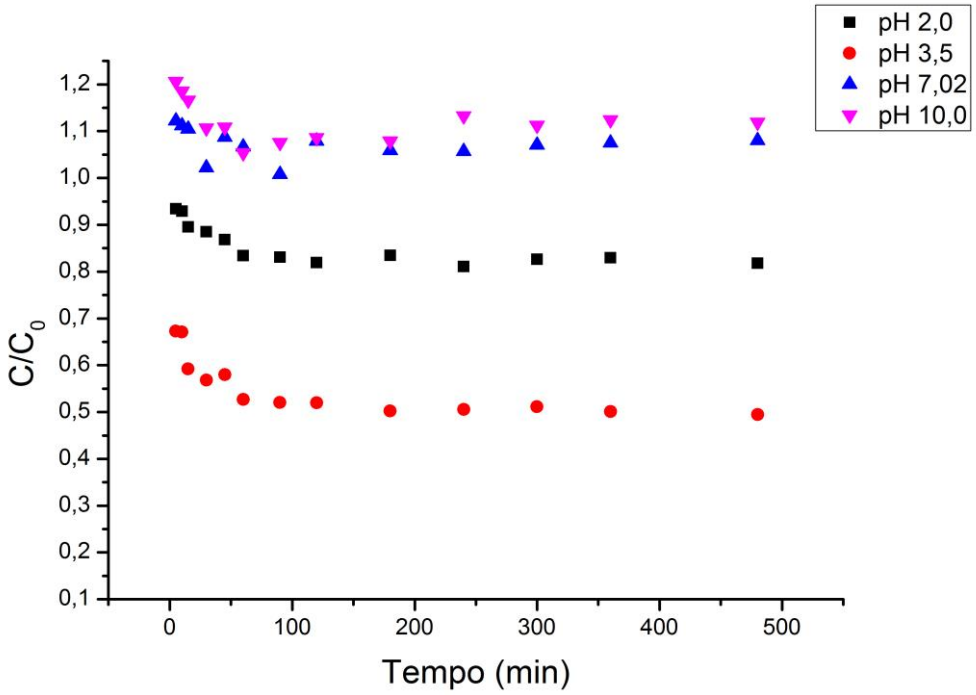


Figura 22: Tempo de equilíbrio de adsorção do ácido acetilsalicílico em bagaço de cana-de-açúcar carbonizada em diferentes pH.

Fonte: Autoria própria.

Nas Figuras 21 e 22 foram apresentados o processo de adsorção de ácido acetilsalicílico nos adsorventes *in natura* e carbonizado. Foi possível verificar que este processo entra em equilíbrio em 120 e 150 min nos ensaios de adsorção com bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carbonizado, respectivamente. A concentração do AAS aumenta levemente para pH neutro e básico, e se mantém estável para valores de pH ácidos. Este comportamento também foi verificado nos ensaios adsortivos utilizando o carvão ativado.

Silva (2015) obteve o tempo de equilíbrio de aproximadamente 120 min nos ensaios de adsorção de ampicilina, amoxicilina, cefalexina e ciprofloxacina em bagaço de cana-de-açúcar modificado com NaOH e ácido nítrico. A autora observou também que o aumento do pH, diminuiu a porcentagem de remoção destes fármacos.

Foi possível observar que nos ensaios com pH = pKa = 3,5, apresentaram menor concentração do AAS ao final de 480 min, para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carbonizado. Isto não foi observado nos ensaios com pH 2,0,

nos quais a concentração manteve-se na média do equilíbrio, e em pH 5,9 e 7,02 (PCZ) e 10,0, nos quais a concentração final aumentou levemente. O fato pode ser explicado pela especiação da molécula de AAS e as características da porosidade do material.

Hafshejani et al. (2016) estudaram a adsorção de nitrato em bagaço de cana-de-açúcar modificado com epicloridrina, N-dimetilformamida, etilenodiamina e trimetilamina. Os autores observaram comportamento similar a este trabalho, o aumento de pH diminuiu a adsorção de nitrato, devido á maior competição entre os íons nitrato e hidróxido pelos poros na superfície do adsorvente. Segundo estes autores, em pH inferior ao pHpcz a superfície do bagaço de cana-de-açúcar modificada tem cargas positivas devido às reações de protonação, que aumentam a atração eletrostática entre a superfície do adsorvente e o nitrato carregado negativamente.

Ferreira et al. (2015) avaliaram a adsorção do corante cristal violeta (CV) em bagaço de cana-de-açúcar modificado com ácido meldrum (SMA). Os autores observaram o efeito do pH contrário aos dos demais estudos citados, com aumento da capacidade de adsorção do SMA em função do aumento do pH. Para valores de pH < 4, os autores notaram protonação dos grupos carboxililatos na superfície do SMA, diminuindo a adsorção do CV. Em pH > 4, os autores verificaram aumento na capacidade de adsorção devido a forte atração eletrostática entre os grupos carboxilatos carregados negativamente na superfície do adsorvente, e moléculas de CV protonadas. Deste modo, o pH = 7,0 foi considerado ótimo para a adsorção deste corante.

5.4.2 Cinética de adsorção do carvão ativado *in natura*

Os resultados experimentais foram ajustados de acordo com a equação cinética de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898) e a equação de pseudo-segunda ordem (Ho & Mckay, 1999).

Na Figura 23 são apresentados os gráficos da adsorção do ácido acetilsalicílico para o carvão ativado Norit® 1240 W *in natura* (CAN) com

variação do pH e os ajustes dos dados experimentais pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

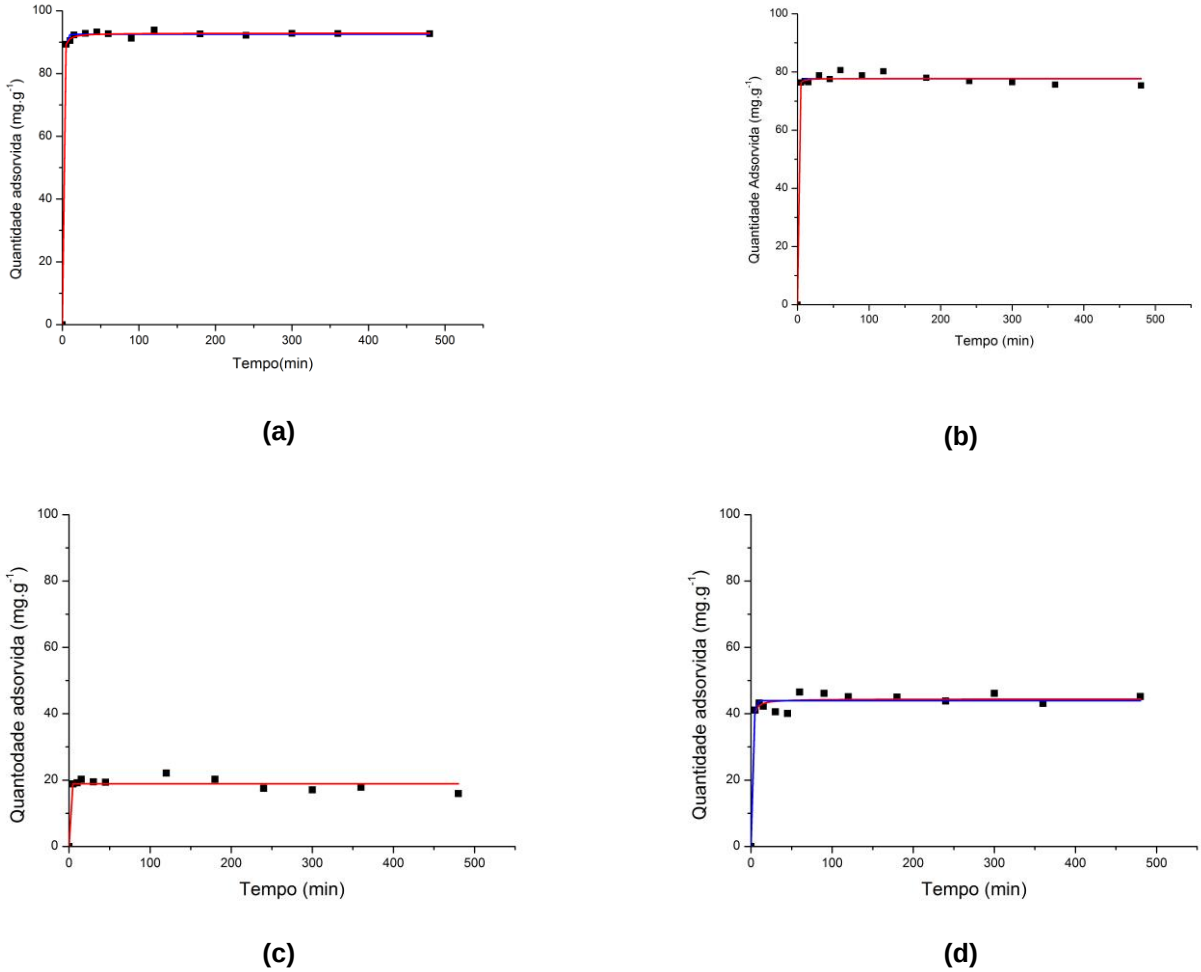


Figura 23: Cinética de adsorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado Norit® 1240 W no pH a) 2,0; b) 3,5; c) 7,2; d) 10,0 (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e (▪) dados experimentais).

Fonte: Autoria própria.

Nota-se que a adsorção de ácido acetilsalicílico em carvão ativado Norit® 1240 W é mais rápida nos estágios iniciais do processo, indicando alta afinidade do sorvente pelo sorvato. Isto ocorre pelo fato do carvão ativado possuir grande quantidade de sítios ativos vazios para o processo de adsorção, que com o decorrer do tempo, é reduzida, diminuindo a velocidade da reação (MESTRE et al., 2007; RIGOBELLO, 2012).

O processo de adsorção ocorre logo nos estágios iniciais, indicando o ajuste dos dados experimentais tanto no modelo cinético de pseudo-primeira ordem quanto no de pseudo-segunda ordem.

Na Tabela 11 são apresentados os valores dos coeficientes de correlação e dos parâmetros cinéticos obtidos para os ensaios realizados com pH de 2,0, 3,5, 7,2 e 10,0.

Tabela 11: Parâmetros cinéticos da adsorção de ácido acetilsalicílico em carvão ativado Norit® 1240 W in natura

Amostra	pH	Pseudo-primeira ordem		
		q_{eq} (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2
CAN	2,0	92,49	0,664	0,9989
	3,5	77,66	0,812	0,9938
	7,2	18,89	1,272	0,9085
	10,0	43,95	0,540	0,9700
Amostra	**pH**	**Pseudo-segunda ordem**		
		q_{eq} (mg g^{-1})	k_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})	R^2
CAN	2,0	92,88	0,054	0,9990
	3,5	77,80	0,147	0,9930
	7,2	18,89	-5,27E^4	0,9085
	10,0	44,45	0,046	0,9740

Pelos resultados apresentados na Tabela 11, observa-se pequena diferença no ajuste dos dados experimentais da adsorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado Norit® 1240 W pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Mesmo com esta pequena diferença, o melhor ajuste dos dados experimentais foi verificado para o modelo de pseudo-segunda ordem, com maiores valores de quantidade adsorvida e do coeficiente de correlação (R^2), independentemente do valor do pH da solução. Isto indica que o processo de quimissorção é mais favorável e ocorre por interações eletrostáticas entre as regiões com potencial negativo da molécula do AAS com grupos funcionais presentes no carvão ativado.

Couto Jr. (2014) analisou a eficiência de remoção do paracetamol em carvão ativado Norit® 1240 W para a cinética de adsorção de pseudo-segunda

ordem de k_2 de 0,00162 $g.mg^{-1}.min^{-1}$ para pH 3, k_2 de 0,001131 $g.mg^{-1}.min^{-1}$ para pH 5,7 e k_2 de 0,00102$g.mg^{-1}.min^{-1}$ para pH 10, com valores de R^2 de 0,9956, 0,9973 e 0,9940, respectivamente.

O autor explica ainda que o carvão ativado Norit® 1240 W têm maior velocidade inicial, e que portanto quanto maior for a velocidade, menor é o tempo necessário para reter metade do ácido acetilsalicílico que será adsorvido no equilíbrio. Nos ensaios cinéticos com valores de pH 3,0, 5,7, e 10 o autor obteve valores de $q_{eq,\ cal}$ = 197,37, 193,90 e 177,0 $mg.g^{-1}$.

Tambosi (2008) estudou a remoção dos antiinflamatórios não esteróides acetaminofeno, cetoprofeno e naproxeno e dos antibióticos rixitromicina, sulfametoxazol e trimetoprima em carvão ativado granular Norit® 830 GAC. O autor observou que o processo de adsorção ocorreu nos primeiros 30 minutos e que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem melhor ajustou os dados experimentais, com R^2 na faixa de 0,9916 a 0,9992, k_2 de 0,06 a 1,31 $g.mg^{1}.min^{-1}$ e q_e de 1,48 a 12,02 $mg.g^{-1}$.

Lima (2015) verificou a adsorção de ácido acetilsalicílico em carvão ativado de casca de coco de dendê sem funcionalização e em valores de pH de 2,0, 6,5 e 10. De acordo com o autor os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem com valores de R^2 de 0,96, 0,97 e 0,98, k_2 0,0006, 0,001 e 0,01 $g.mg^{-1}.min^{-1}$ e q_e de 64,92, 19,97 e 13,66 $mg.g^{-1}$, respectivamente.

5.4.3 Cinética do bagaço de cana-de-açúcar in natura e carbonizado

Os ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (HO & MCKAY, 1999) não foram possíveis de serem realizados para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* por não apresentarem dados quantitativos de adsorção Os gráficos do comportamento da adsorção de AAS, podem ser observados no Apêndice A.

Na Figura 24 são apresentados os gráficos da adsorção do ácido acetilsalicílico para bagaço de cana-de-açúcar carbonizado a 800 ºC, com

variação do pH e os ajustes dos dados experimentais pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

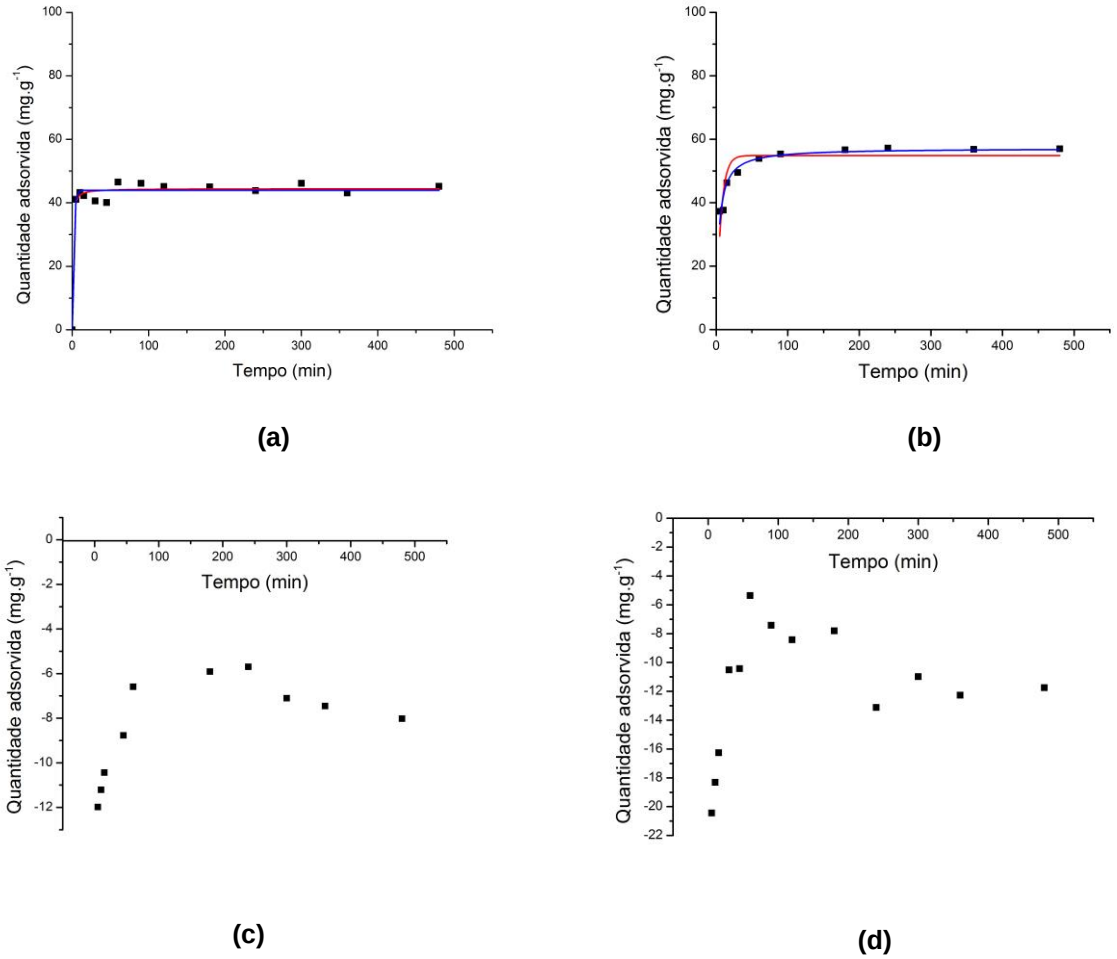


Figura 24: Cinética de adsorção do ácido acetilsalicílico em bagaço de cana-de-açúcar carbonizado a 800 ºC no pH a) 2,0; b) 3,5 (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem e (▪) dados experimentais), c) e d) sem ajuste cinético.

Fonte: Autoria própria.

Na literatura há carência de trabalhos que reportam o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e/ou apenas carbonizados como adsorventes para a adsorção de fármacos. Os trabalhos reportam com mais frequência a utilização do bagaço da cana-de-açúcar modificados na adsorção de íons metais, corantes têxteis, pesticidas, óleos, dentre outros adsorvatos.

Na Figura 24 é possível notar que a adsorção do ácido acetilsalicílico no BCC ocorre em aproximadamente em 150 minutos. O processo de adsorção

neste adsorvente foi mais lento quando comparado com o do carvão ativado, o que pode estar associado às características da superfície, com área superficial (386,60 $m^2.g^{-1}$) e sua baixa interação com o AAS.

Tao et al. (2015) avaliaram a adsorção de íons de chumbo em solução aquosa com pH 4, em bagaço de cana-de-açúcar modificado com NaOH e pirólise e em bagaço de cana-de-açúcar modificado com ácido nítrico. A medida que os sítios de adsorção de superfície foram saturados, a taxa de adsorção foi reduzida atingindo o equilíbrio em aproximadamente 90 min. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem com R^2 de 0,99 e os valore de k_2 0,09413 mg min^{-1}.

Gupta et al. (2002) analisaram o processo de adsorção dos pesticidas malatião e lidano em cinzas de bagaço de cana-de-açúcar tratadas com peróxido de hidrogênio e lavados com água, ácidos diluídos e bases, em faixa de pH de 6,0 a 9,0. Os autores observaram que a adsorção dos pesticidas aumentou com o aumento do tempo de contato e atingiu o equilíbrio após 60 min e a capacidade máxima de adsorção destes pesticidas foi observada em pH 6,0 com remoção de 98%.

Mestre et al. (2009) realizaram estudos de adsorção em carvões comerciais para remoção de ibuprofeno e observaram valores superiores de remoção para estes adsorventes quando comparados com adsorventes derivados de resíduos. Os autores atribuíram este comportamento à presença de poros de transporte (mesoporos) na estrutura dos carvões.

O ajuste dos dados experimentais obtidos em BCC aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foi realizado apenas para os ensaios com pH mais ácidos, devido à repulsão entre a superfície do BCC e o AAS e a desprotonação da molécula de AAS pela presença de íons OH^- nos ensaios com pH de caráter básico.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados dos coeficientes de correlação e dos parâmetros cinéticos para os ensaios realizados com pH de 2,0 e 3,5.

Tabela 12: Parâmetros cinéticos da adsorção de ácido acetilsalicílico em bagaço de cana-de-açúcar carbonizado a 800 ºC

Amostra	pH	Pseudo-primeira ordem		
		q_{eq} (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2
BCC	2,0	17,16	0,004	0,875
	3,5	54,85	0,154	0,715
Amostra	**pH**	**Pseudo-segunda ordem**		
		q_{eq} (mg g^{-1})	k_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})	R^2
BCC	2,0	18,92	0,030	0,942
	3,5	57,15	0,004	0,921

De acordo com os resultados expressos na Tabela 12, os dados experimentais da adsorção de ácido acetilsalicílico em bagaço de cana-de-açúcar carbonizado se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem com coeficiente de correlação (R^2) de 0,94 e 0,92 em pH 2,0 e 3,5, respectivamente.

As maiores quantidades adsorvidas de AAS foram verificadas no pH = pKa = 3,5 com 57,15 mg.g^{-1} no ajuste cinético do modelo de pseudo-segunda ordem e de 54,85 mg.g^{-1} no ajuste cinético do modelo de pseudo-primeira ordem.

Ribeiro et al. (2008) obtiveram adsorção de 0,1205 mg.g^{-1} de paracetamol com bagaço de cana-de-açúcar sem tratamento prévio, em solução com pH 7,0. De acordo com os autores, a quantidade adsorvida está associada com a matriz porosa do bagaço de cana-de-açúcar que permite a maior penetração e permanência do paracetamol na superfície do adsorvente.

Silva (2015) avaliou a adsorção dos fármacos ampilicilina, amoxicilina, cefalexina e ciprofloxacina em solução aquosa contendo bagaço de cana-de-açúcar, funcionalizado com ácido e base, em pH 6,0. O autor obteve melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo de pseudo-segunda ordem com R^2 de 0,988, 0,989, 0,997 e 0,999, respectivamente.

Para o mesmo trabalho, a autora obteve valores de k_2 para ampilicilina, amoxicilina, cefalexina e ciprofloxacina de 3,17x10^{-3}, 9,83x10^{-4}, 1,33x10^{-3} e 2,68x10^{-3} g.mg^{-1}.min^{-1}, valores menores em relação aos encontrados neste

trabalho de 0,03 $g.mg^{-1}.min^{-1}$ em pH 2,0 e 0,004 $g.mg^{-1}.min^{-1}$ em pH 3,5. Para a máxima quantidade adsorvida foram encontrados 11,87, 35,29, 29,12 e 34,87 $mg.g^{-1}$ em pH de 6,0. Os valores reportados neste trabalho da quantidade máxima adsorvida de ácido acetilsalicílico em pH 2 e 3,5 foram 18,92 e 57,15 mg g^{-1} respectivamente.

Rattanachueskul et al. (2017) obtiveram tempo de equilíbrio em 5 h no estudo da adsorção de tetracilina em bagaço de cana-de-açúcar ativado termicamente e modificado com lavagem de NaOH, impregnação com ferro e secagem. Os autores verificaram melhor ajuste dos dados pelo modelo de pseudo-segunda ordem com coeficiente de correlação (R^2) de 0,999, q_t de 28,14 $mg.g^{-1}$ e k_2 de $7,52x10^{-4}$ $g.mg^{-1}.min^{-1}$. Os autores justificaram as maiores taxas em comparação àquelas relatadas na literatura à estrutura macroporosa do adsorvente que permite rápida difusão das moléculas de tetracilina para os sítios ativos.

Ferreira et al. (2015) estudaram a adsorção do bagaço de cana-de-açúcar modificado com ácido meldrum na remoção de corante cristal violeta. A cinética de adsorção foi melhor ajustada no modelo matemático de pseudo-segunda ordem com R^2 de 0,93, q de 552,7 $mg.g^{-1}$ e k_2 de $8,2x10^{-5}$ $g.mg^{-1}.min^{-1}$. Os autores verificaram satisfatória descrição do modelo quanto à adsorção do corante no adsorvente e atribuíram a quimissorção como o mecanismo de controle entre as moléculas do adsorvente e do adsorvato.

5.5 Isoterma de adsorção ácido acetilsalicílico

5.5.1 Isoterma de adsorção para o carvão ativado Norit® 1240 W *in natura*

As isotermas de adsorção descrevem o equilíbrio entre a quantidade de ácido acetilsalicílico adsorvida no carvão ativado Norit® 1240 W em $mg.g^{-1}$ e a quantidade de ácido acetilsalicílico na solução $mg.L^{-1}$ a temperatura constante, conforme demonstrado na Figura 25.

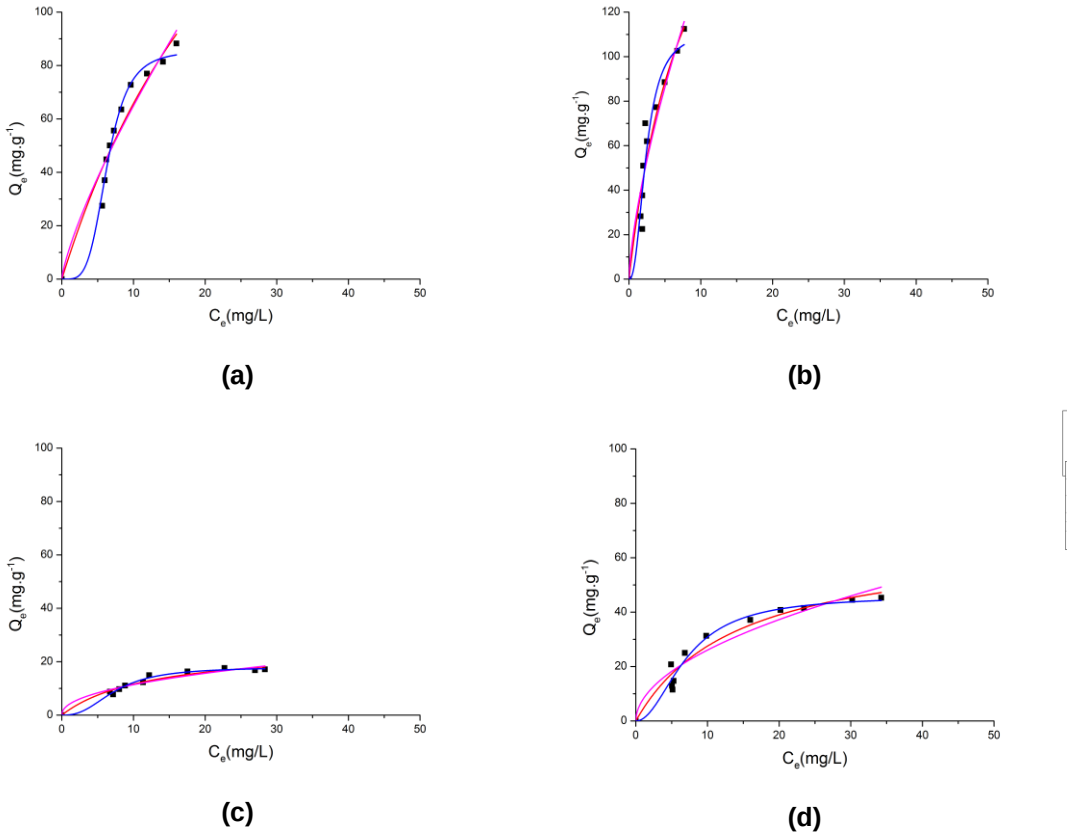


Figura 25: Isotermas de adsorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado Norit® 1240 W nos modelos de Langmuir (—), Freundlich (—) e Langmuir-Freundlich (—) em pH a) 2,0; b) 3,5; c) 7,2; d) 10,0

Fonte: Autoria própria

De acordo com a Figura 25, nota-se que o comportamento das isotermas de adsorção para os valores de pH estudados é favorável e a inclinação inicial pode ser classificada como sendo do tipo L_2, segundo Giles et al. (1960) e tipo I(b) favorável, segundo a IUPAC (2015). Esta associação é uma característica de material adsorvente microporoso, podendo ser relacionada com as reações da adsorção envolvendo interações cooperativas, como condensação capilar ou de múltiplas camadas (CHOMA e JARONIED, 2006; THEMMES et al., 2015).

Couto Junior (2014) verificou comportamento similar das isotermas para carvão ativado Norit® 1240 W com paracetamol, tipo L de acordo com Giles et al. (1960) e tipo I de acordo com a IUPAC (1965). Ferreira (2015) também classificou as isotermas de adsorção de paracetamol em carvão ativado *in natura* como tipo I de acordo com Giles et al. (1960).

Lima (2015) verificou isotermas do tipo I para paracetamol em carvão ativado *in natura*, segundo classificação de Giles et al. (1960). Para o ácido acetilsalicílico o autor observou que com o aumento do pH, as isotermas não apresentaram formas clássicas, e atribuiu este resultado com cargas na superfície do adsorvente negativas quando o pH > pH_{PCZ}, resultando em repulsões eletrostáticas.

O comportamento das isotermas de adsorção é característico de sistemas no qual o adsorvente possui grande afinidade com o adsorvato. Neste processo ocorre diminuição gradativa dos sítios ativos disponíveis quando a concentração do AAS aumenta, dificultando a localização de sítios ativos pela molécula do adsorvato. Com isto, ocorre formação de um platô para os dados com maiores concentrações adsorvidas (LIMA, 2015).

Analisando a Figura 25, é possível verificar a influência do pH no processo de adsorção pois o aumento deste parâmetro acarretou na diminuição da eficiência de remoção do carvão ativado Norit® 1240 W, observados pelo $q_{máx}$.

Os parâmetros obtidos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2) são apresentados nas Tabelas 13, 14 e 15.

Tabela 13: Isotermas de adsorção ajustadas no modelo de Langmuir para os diferentes valores de pH.

Amostra	pH	Langmuir		
		$q_{máx}$ (mg g^{-1})	k_L (L.mg^{-1})	R^2
CAN	2,0	268,087	0,0325	0,9332
	3,5	234,0525	0,1217	0,9066
	7,2	25,9508	0,0809	0,9552
	10,0	66,9808	0,0696	0,9472

Tabela 14: Isotermas de adsorção ajustadas no modelo de Freundlich para os diferentes valores de pH.

Amostra	pH	Freundlich		
		$1/n$	k_F (L.g^{-1})	R^2
CAN	2,0	0,7694	11,0282	0,9242
	3,5	0,6866	28,5334	0,8948
	7,2	0,4565	3,9924	0,9319
	10,0	0,5164	7,9320	0,9173

Tabela 15: Isotermas de adsorção ajustadas no modelo de Langmuir-Freundlich para os diferentes valores de pH.

Amostra	pH	Langmuir-Freundlich			
		$q_{máx}$ (mg.g^{-1})	n	K_{lf} (L.mg^{-1})	R^2
CAN	2,0	85,5853	4,2800	0,1576	0,9859
	3,5	111,8034	2,3945	0,4186	0,9163
	7,2	17,9782	2,5392	0,1346	0,9805
	10,0	46,1061	2,0275	0,1414	0,9835

De acordo com os resultados das isotermas do carvão ativado Norit® 1240 W apresentados nas Tabelas 13, 14 e 15 é possível notar que o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de Langmuir-Freundlich para todos os valores de pH. Neste modelo o maior valor obtido para o coeficiente de heterogeneidade *n* resultou em 4,28, no pH 2,0, indicando cooperação positiva, ou seja, quando n assume valor maior que 1, favorece a cooperação. Este modelo apresentou os maiores valores de coeficiente de correlação R^2.

O processo de adsorção é considerado favorável para o modelo de Freundlich quando se analisa o parâmetro n ($1 < n < 10$), neste trabalho em todos os pH a adsorção foi favorável, porém valores de $q_{máx}$ e R^2 encontrados nos modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich foram superiores comparados com o modelo de Freundlich.

O coeficiente de Langmuir é relacionado com a afinidade dos sítios de ligação, apresentou valores entre 0,03 a 0,12 L.mg^{-1}, porém os coeficientes de

correlação para este modelo foram inferiores aos encontrados pelo modelo de Langmuir-Freundlich, 0,91 para o pH de 3,5 e 0,98, para os demais pH.

Na literatura têm sido reportados trabalhos sobre adsorção de fármacos em carvão ativado nos quais o modelo de Langmuir apresenta melhor ajuste dos dados experimentais (ANIA et al., 2009; BECCAR et al., 2012; COUTO JUNIOR, 2014; MACHADO et al., 2015).

Ao avaliar os resultados obtidos com o ajuste do modelo de Langmuir, embora seja possível observar maiores valores de $q_{máx}$ em pH ácidos, de 268,08 e 234,05 $mg.g^{-1}$, notou-se menores valores da constante de Langmuir de 0,03 e 0,12 $L.mg^{-1}$ e coeficiente de correlação de 0,93 e 0,90, quando comparados com os parâmetros obtidos com o ajuste da isoterma de Langmuir-Freundlich, R^2 de 0,98 e 0,91 em pH ácidos e 0,98 em pH neutro e básico, e n indicando cooperatividade em todos os pH.

As isotermas foram ajustadas também aos modelos matemáticos de Tenkim, Sips e Redlich Peterson, porém os ajustes não foram convergentes aos modelos.

5.5.2 Isoterma de adsorção para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carbonizado

Na Figura 26 são apresentadas as isotermas de adsorção do ácido acetilsalicílico adsorvido no bagaço de cana-de-açúcar carbonizado em $mg.g^{-1}$ pela quantidade de ácido acetilsalicílico na solução $mg.L^{-1}$ a temperatura constante.

Os gráficos de isoterma em bagaço de cana-de-açúcar *in natura* estão apresentados no Apêndice B. Este adsorvente não apresentou adsorção do ácido acetilsalicílico, assim os ajustes de cinética e isoterma não foram possíveis.

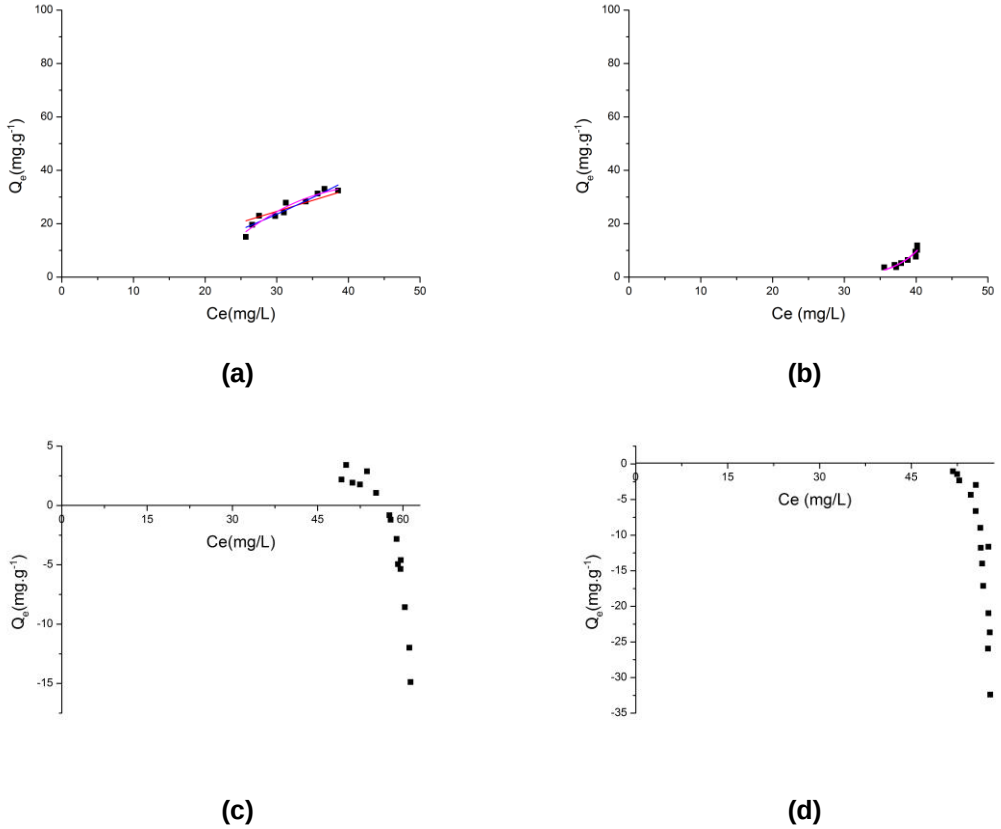


Figura 26: Isotermas de adsorção do ácido acetilsalicílico em bagaço de cana-de-açúcar carbonizado nos modelos de Langmuir (—), Freundlich (—) e Langmuir-Freundlich (—) nos pHs a) 2,0; b) 3,5 e c) 7,02 e d) 10,0, sem ajuste.

Conforme verificado na Figura 26 foi possível observar que as isotermas de adsorção não entraram no equilíbrio para os valores de pH 2,0 e 3,5 pelos modelos testados, dificultando o ajuste dos dados experimentais.

Para pH 2,0, o processo de adsorção inicia quando a concentração do AAS na solução é de aproximadamente 26 $mg.L^{-1}$ e aumenta a capacidade adsortiva Q_e à medida que a concentração do fármaco aumenta.

No pH = pKa (3,5) o ajuste só foi possível para os primeiros pontos do ensaio, visto que esta isoterma também não entrou em equilíbrio. Neste pH foi possível observar que a adsorção se inicia a concentração do AAS de aproximadamente 34 $mg.L^{-1}$.

As isotermas correspondentes ao pH=PCZ (7,02) e pH 10,0, não foram possíveis de serem ajustadas por qualquer modelo matemático devido à repulsão entre a superfície do adsorvente e a molécula do AAS pela presença de íons OH^-.

Os parâmetros obtidos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para adsorção do AAS em bagaço de cana-de-açúcar carbonizados e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2) são apresentados nas Tabelas 16, 17 e 18.

Tabela 16: Isotermas de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado ajustadas no modelo de Langmuir.

Amostra	pH	Langmuir			
		$q_{máx}$ (mg g^{-1})	k_L (L.mg^{-1})	X^2	R^2
BCC	2,0	250950,94	3,27.10^{-6}	7,90	0,7702

Tabela 17: Isotermas de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado ajustadas no modelo de Freundlich.

Amostra	pH	Freundlich		
		$1/n$	k_F (L.g^{-1})	R^2
BCC	2,0	1,5173	0,1352	0,8847
	3,5	10,8506	3,98.10^{-17}	0,8575

Tabela 18: Isotermas de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado ajustadas no modelo de Langmuir-Freundlich.

Amostra	pH	Langmuir-Freundlich			
		$q_{máx}$ (mg.g^{-1})	n	K_{lf} (L.mg^{-1})	R^2
BCC	2,0	37,7836	5,2119	0,037	0,9104

Nas Tabelas 16, 17 e 18 foi possível observar que o melhor modelo de isoterma para o ensaio de pH 2,0 foi o Langmuir-Freundlich, com quantidade máxima adsorvida de 37,78 $mg.g^{-1}$ e R^2 de 0,91. O modelo de Freundlich apresentou 1/*n* de 1,51, que indica adsorção não favorável do AAS em bagaço de cana-de-açúcar e baixa relação entre os dados calculados e os dados experimentais e R^2 de 0,88.

Para o ensaio de isoterma em pH 3,5 (pKa) o único modelo para o ajuste dos dados foi o de Freundlich, ainda que a isoterma não entrou em equilíbrio. O coeficiente de correlação R^2 de 0,85, 1/*n* de 10,85, indicando que a isoterma não é favorável para a adsorção do AAS.

Karunarathne e Amarasinghe (2013) estudaram o potencial do carvão ativado termicamente (600 ºC) de bagaço de cana-de-açúcar para remoção de fenol em meio aquoso em pH de 6,0 a 7,0, em coluna de leito fixo. O estudo revelou que a isoterma de Langmuir forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais, com coeficiente de correlação R^2 de 0,97, q_t de 35,71 $mg.g^{-1}$ e K_L igual a 0,038. Em contrapartida o ajuste dos dados pelo modelo de Freundlich, apresentou valor inferior para R^2 de 0,92, *n* de 1,97, e Kf de 3.11.

Rattanachueskul et al. (2017) avaliaram a remoção de tetracilina em bagaço de cana-de açúcar (NMC1-1A) nos intervalos de 0,5 a duas horas. Os autores observaram rápida adsorção no intervalo de tempo de 5 a 26 h notaram cinética de difusão intra-partícula e taxa mais lenta de adsorção. Os autores notaram melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Freundlich com R^2 de 0,99, com remoção de 48,35 $mg.g^{-1}$, sugerindo adsorção heterogênea nos locais de adsorção não-uniforme.

Ribeiro et al. (2011) avaliaram as isotermas de adsorção em bagaço de cana-de-açúcar e esponja vegetal na remoção de paracetamol e concluíram que o modelo de Langmuir melhor se ajustou aos dados experimentais com 120,5 $\mu g.g^{-1}$ de máxima adsorção de paracetamol para o bagaço de cana-de-açúcar e 37,5 $\mu g.g^{-1}$ para esponja vegetal. Os autores consideraram que os valores de máxima adsorção são apropriados para ambos os materiais adsorventes, pois este fármaco é comumente encontrado em água para consumo humano em concentrações de $ng.L^{-1}$ ou $\mu g.L^{-1}$ (HILTON e THOMAS, 2003).

Silva (2015) analisou isotermas obtidas para o bagaço de cana-de açúcar funcionalizado com ácido e base na remoção de quatro fármacos. O autor obteve

melhor ajuste das isotermas de adsorção para a ciprofloxacina em bagaço de cana-de-açúcar pelo modelo de Freundlich com R^2 de 0,99 e *n* de 1,15, indicando que o processo de adsorção é favorável, e os sítios são energeticamente heterogêneos. O autor ressaltou ainda que provavelmente os sítios altamente energéticos sejam ocupados previamente a outros menos energéticos. Neste modelo o autor obteve R^2 de 0,99 para os demais fármacos (ampicilina, amoxicilina, cefalexina) e valor de *n* menores que 1, indicando o modelo de Freundlich como melhor mecanismo para estes fármacos.

A isoterma de Freundlich é amplamente aplicada em sistemas heterogêneos, especialmente para compostos orgânicos ou espécies altamente interativas com materiais carbonosos. Além disso, este modelo pode ser associado á adsorção em múltiplas camadas, com distribuição não uniforme de adsorção e afinidades sobre a superfície heterogênea, isto é, descreve uma adsorção não-ideal e reversível, é não restrita à formação da monocamada (FOO; HAMEED, 2010).

Para o fármaco amoxicilina, o melhor ajuste de isoterma foi o de Temkin, com valor de R^2 de 0,97, comparado ao modelo de Langmuir, R^2 de 0,95 (SILVA, 2015).

Tao et al. (2015) analisaram as isotermas do bagaço de cana-de-açúcar modificados (B-SBA-K e Ácido-B-SBA-K) e pH de 4, Langmuir e Freundlich, na remoção de íons de chumbo e concluíram que Langmuir obteve o melhor ajudes dos dados experimentais e calculados, com R^2 0,99 e $q_{máx}$ de 135,54 $mg.g^{-1}$. O modelo de Freundlich por sua vez apresentou R^2 de 0,88 e capacidade de adsorção n de 0,34 $g.L^{-1}$.

No trabalho de Ferreira et al. (2015) as isotermas de adsorção de cristal violeta em bagaço de cana-de-açúcar modificado com ácido a 25º C, foram ajustadas para os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich (Sips). A isoterma de Freundlich apresentou valor baixo de R^2 0,75, e valores elevados para o erro quadrado médio (RMS) de 0,02 indicando que este modelo não pode descrever a adsorção do cristal violeta em SMA. Em contrapartida os valores de R^2 e RMS para a isoterma de Langmuir foram relativamente próximos aos da isoterma de Sips 0,98, 0,006 e 0,99, 0,001, respectivamente, descrevendo o mecanismo de adsorção de Langmuir aproximado do modelo de Sips.

Gusmão et al. (2014) estudaram a adsorção de éterdiamina em bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidrido succínico. Os autores obtiveram melhor ajuste das isotermas pelo modelo de Langmuir com capacidade máxima de adsorção de 869,6 $mg.g^{-1}$, R^2 de 0,99 e k_L de 0,44. Os autores ajustaram os dados experimentais no modelo de Langmuir-Freundlich e obtiveram, R^2 de 0,92, n de 0,94 e um $q_{máx}$ de 869,6 $mg.g^{-1}$.

5.6 Termodinâmica do processo de adsorção

Para avaliar a influência da temperatura no processo de adsorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado Norit® 1240 W e bagaço da cana-de-açúcar carbonizado, foram realizados experimentos termodinâmicos em quatro temperaturas distintas (25, 35, 45 e 55 ºC) em solução aquosa de pH de 2,0 e pH_{PCZ} dos respectivos adsorventes. A influência da temperatura sobre o processo adsortivo pode ser observada na Figura 27 e na Figura 28, respectivamente.

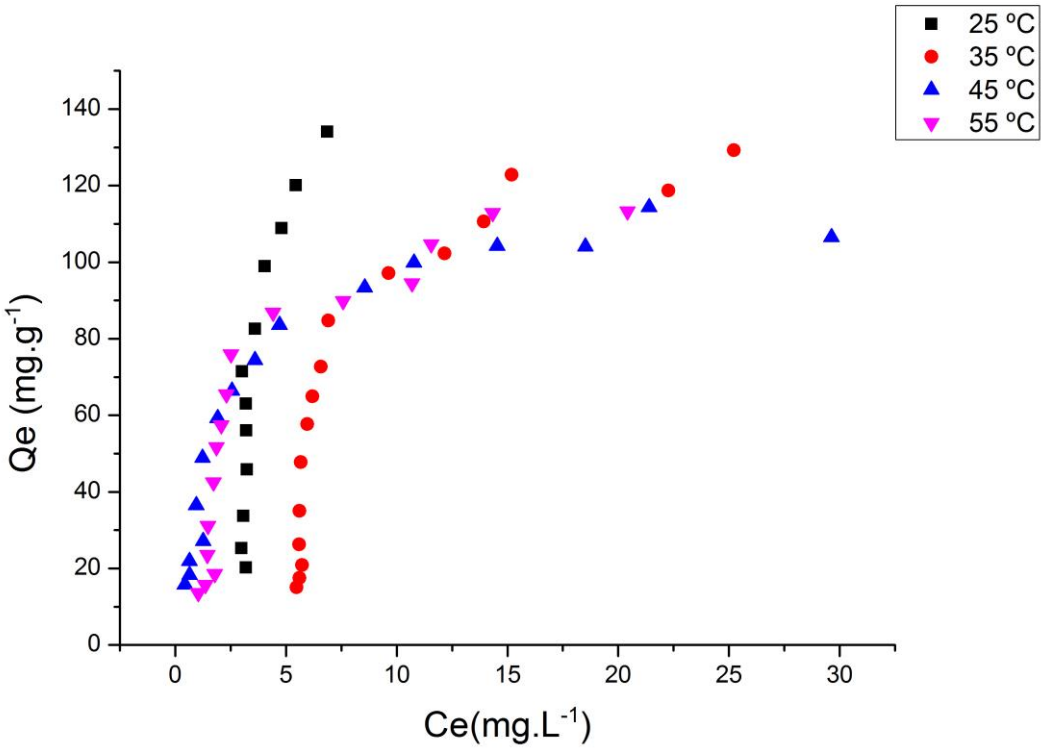


Figura 27:Termodinâmica de adsorção do AAS em carvão ativado Norit® 1240 W, pH 2,0.

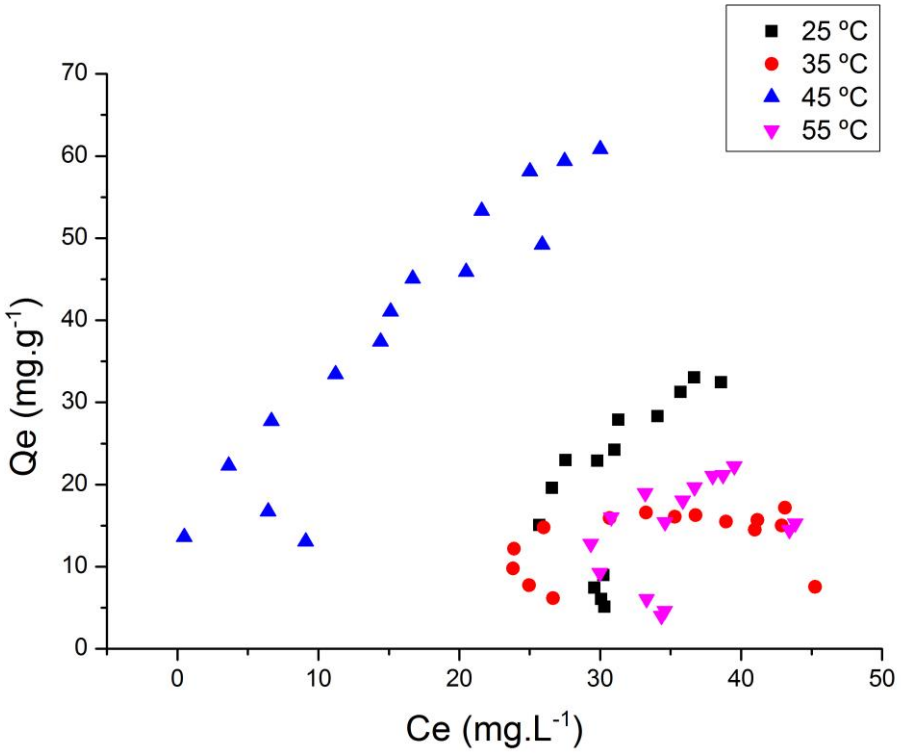


Figura 28: Termodinâmica de adsorção do AAS em bagaço de cana-de-açúcar carbonizado pH 2,0.

É possível perceber na Figura 27 que o processo de adsorção do ácido acetilsalicílico no carvão ativado Norit® 1240W é favorecido com o aumento da temperatura. A maior capacidade de adsorção foi verificada nos ensaios com temperatura de 25 ºC e 35 ºC, aproximadamente 130 $mg.g^{-1}$. A capacidade máxima de adsorção reduziu para aproximadamente 115 $mg.g^{-1}$ nos ensaios com temperatura de 45 ºC e 55 ºC

O aumento da temperatura de 35 ºC para 45 ºC e para 55 ºC acarretou na diminuição da adsorção do ácido acetilsalicílico, que pode estar associada à parcela cada vez maior de moléculas que seriam atraídas apenas pelo processo de fisissorção, ou seja, o aumento da temperatura promoveu a diminuição da fisissorção. Ferreira (2015) observou comportamento similar no processo termodinâmico de adsorção de paracetamol em carvão ativado de dendê *in natura* e modificado quimicamente em ácido, básico e inerte.

Como pode ser verificado na Figura 28, a adsorção do AAS com o bagaço de cana-de-açúcar resultou melhor na temperatura de 25 ºC e 45 ºC. com adsorção máxima aproximadamente de 33 e 61 $mg.g^{-1}$, respectivamente. O aumento na temperatura pode estar atrelado ao aumento de energia cinética e consequentemente à mobilidade das moléculas do adsorvato, acarretando no aumento da adsorção (JIMENEZ et al., 2004).

Para a temperatura de 35 ºC, a medida em que a concentração da solução contendo AAS aumenta, a quantidade adsorvida diminui e/ou permanece constante. Na concentração de 30 $mg.L^{-1}$ a adsorção é aproximadamente 15 $mg.g^{-1}$, já em concentração de 45 $mg.L^{-1}$, a adsorção se aproxima de 9 $mg.g^{-1}$.

No ensaio termodinâmico com temperatura de 55 ºC, o comportamento da adsorção foi similar ao das temperaturas de 25 e 45 ºC, Este comportamento pode ser explicado pelos autores Ahmad e Kumar (2010) e Silva (2015), observaram que o aumento da temperatura pode aumentar a taxa de difusão das moléculas de adsorvato através da camada limite externa e interna nos poros da partícula adsorvente e pode diminuir a viscosidade da solução, aumentando a adsorção.

Na Figura 29 e 30 são apresentados os comportamentos termodinâmicos do carvão ativado Norit® 1240 W para o pH_{PCZ} 7,2 e bagaço de cana-de-açúcar carbonizado pH_{PCZ} 7,0, nas temperaturas 25, 35, 45 e 55ºC, respectivamente.

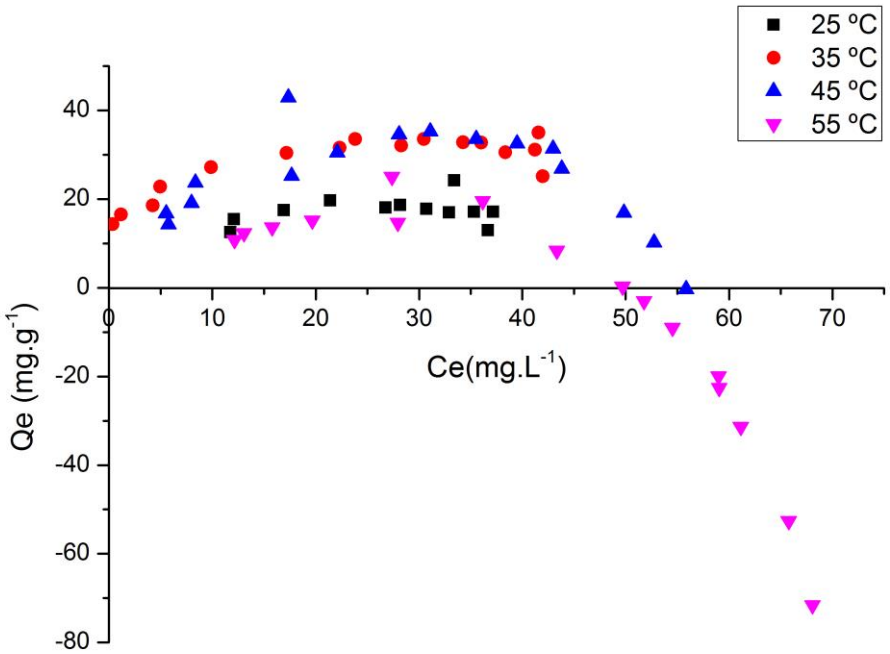


Figura 29: Termodinâmica de adsorção do AAS em carvão ativado Norit® 1240 W, pH 7,2.

Na Figura 29, é possível observar que o comportamento da adsorção na temperatura 25 ºC, a medida em que a concentração da solução contendo AAS aumenta, a adsorção se mantém constante. Na concentração de 11 $mg.L^{-1}$ a adsorção é de aproximadamente 6 $mg.g^{-1}$, em 30 $mg.L^{-1}$ o valor da adsorção é próximo à 8 $mg.g^{-1}$, diferente do comportamento para a temperatura de 35 ºC, na qual a quantidade adsorvida aumenta em função do aumento da concentração até 24 $mg.L^{-1}$ com adsorção de 32 $mg.g^{-1}$. Após esta concentração, a quantidade adsorvida se mantém na faixa entre 30 a 35 $mg.g^{1}$.

Para as temperaturas de 45 e 55 ºC o processo de adsorção segue um comportamento similar ao da temperatura 35 ºC, até aproximadamente a concentração de 44 $mg.L^{-1}$. O aumento da concentração diminui significativamente a quantidade adsorvida. Nestas temperaturas, quando a concentração se aproxima de 55 e 50 $mg.L^{-1}$, respectivamente, a adsorção é zero.

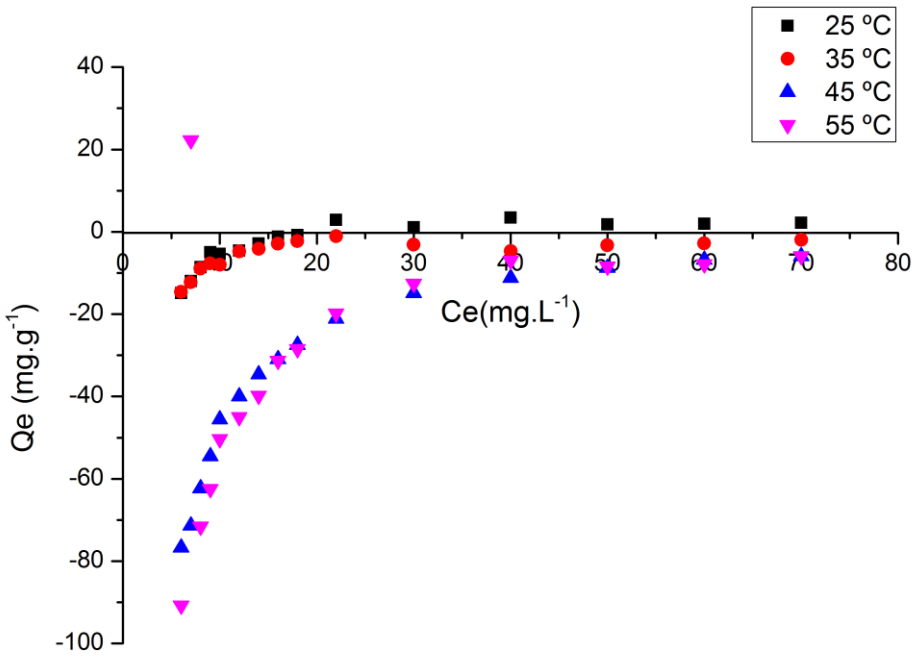


Figura 30: Termodinâmica de adsorção do AAS em bagaço de cana-de-açúcar carbonizado, pH 7,02.

Na Figura 30, são apresentados o comportamento da adsorção em pH 7,02 para as quatro temperaturas. Nota-se que não houve adsorção significativa. Estes resultados corroboram com os resultados cinéticos e isotérmicos, no qual não apresentaram adsorção.

Na Tabela 19 são apresentados os parâmetros termodinâmicos para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 ºC do carvão ativado Norit® 1240 W em pH 2,0 e 7,2 e bagaço de cana-de-açúcar em pH 2,0.

Tabela 19: Valores dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção do AAS em carvão ativado e bagaço de cana-de-açúcar carbonizado.

Amostra – (pH)	ΔHº (kJ mol-^{1})	ΔSº (J mol^{-1})	ΔGº (kJ mol^{-1})			
			25 ºC	35 ºC	45 ºC	55 ºC
CA-2	0,5056	0,0325	-4,5811	2,5891	9,5324	7,0304
BCC-2	-0,6189	0,0153	-4,4091	-3,7508	8,8219	-5,8400
CA-7,2	-0,0718	7,48x10^{-3}	0,1926	9,4065	2,4000	-0,3132

Legenda: CA: Carvão ativado Norit® 1240 W; BCC: Bagaço de cana-de-açúcar carbonizado.

Para os estudos termodinâmicos de pH 10 em carvão ativado e bagaço de cana-de-açúcar carbonizado e pH_{PCZ} do bagaço de cana-de-açúcar, não foi possível calcular os parâmetros, ou seja, a quantidade adsorvida dividida pela concentração em equilíbrio foram representadas por números negativos. Com isto, o cálculo de $ln K_d$ não foi possível.

Conforme observado na Tabela 19, ΔGº foi negativo para o CA-2, apenas na temperatura de 25 ºC, -4,5811, e para o BCC-2, ΔGº negativo nas temperaturas de 25, 35 e 55 ºC, -4,4091, -3,7508 e -5,84, respectivamente, indicando que o processo de adsorção é um processo espontâneo e favorável, e para as outras temperaturas o processo de adsorção é não espontâneo.

Ao analisar o comportamento termodinâmico do CA-7,2, ΔGº apresentou valor negativo indicando processo espontâneo somente em temperatura de 55ºC de -0,3132.

Ahmed e Theydan (2014) reportaram que o aumento de ΔGº em função do aumento da temperatura acarretou na melhoria da viabilidade de adsorção devido à dilatação do adsorvente a temperatura elevada, resultando em poros mais largos e consequentemente, na maior difusão de moléculas de adsorvatos. Neste estudo o aumento de ΔGº em função do aumento da temperatura foi observado para CA-2.

Geralmente, a adsorção é um processo exotérmico (ΔH ° <0), especialmente para gases, no presente trabalho este processo exotérmico foi observado em BCC-2 e CA-7,2 com -0,6189 e -0,0718, respectivamente. Em fase aquosa, a temperatura pode ter um efeito na solubilidade do adsorvato, que pode competir com o da interação de adsorção. Se a solubilidade do adsorvente

aumenta efetivamente com a temperatura, a quantidade adsorvida diminui (ERSAN et al., 2013). Esta redução na quantidade adsorvida em função da solubilidade foi observada no bagaço de cana-de-açúcar no pH de 7,2

Por outro lado, se a solubilidade do adsorvato diminui em função do aumento da temperatura, então a interação de adsorção e a solubilidade tornam-se competitivas. Assim, a quantidade adsorvida pode finalmente aumentar ou diminuir com a temperatura dependendo do parâmetro que é predominante (ERSAN et al., 2013).

Apesar de ser esperado que o processo de adsorção seja exotérmico devido à energia liberada após a formação de uma nova interação entre o soluto e o adsorvente, a compensação termodinâmica justifica tal efeito.

Ao analisar os valores de entalpia e entropia, percebe-se que $\Delta S° > \Delta H°$, logo o fator responsável pelo aumento da espontaneidade com o aumento da temperatura é guiado pela entropia, isto é pelo aumento do número de graus de liberdade. Isso provavelmente ocorre devido à dessolvatação tanto do adsorvente como do adsorvato (TONUCCI, 2014). No presente trabalho a condição de $\Delta S° > \Delta H°$ foi observada em BCC-2 e CA-2.

O valor positivo de ΔH^o, confirmam que o processo de adsorção de CA-2 é endotérmico, conforme ilustrado na Figura 28, com o aumento da quantidade adsorvida em função do aumento da temperatura. Resultado semelhante foi reportado por Ahmed e Theydan (2014), na adsorção de ciprofloxacina em carvão ativado originados a partir de semente de vagens, denotanto a natureza endotérmica. Para os ensaios com BCC-2 e CA-7,2, os processos resultaram de natureza exotérmica, por apresentarem valores de ΔH^o negativos.

Na literatura há estudos que relatam caráter endotérmico da adsorção de compostos farmacológicos em diferentes adsorventes, como carvão ativado, grafeno, sílicas e zeólitas (CHAO et al., 2014; BLASIOLI et al., 2014; SURIYANON; PUNYAPALAKUL; NGAMCHARUSSRIVICHAI, 2013 e OTKER; AKMEHMET-BALCIOGLU, 2005).

Os valores de ΔH^o baixo (< 15 kJ mol^{-1}) indicam que as interações entre adsorvente e adsorvato são provavelmente físicas de acordo com Ahmad; Kumar, (2010), Gerçel et al. (2007), o que também foi verificado nos ensaios deste trabalho.

Os valores positivos de ΔSº sugerem o aumento da desordem na interface sólido/fluido durante a adsorção do adsorvato sobre os adsorventes, originada de algumas mudanças estruturais em ambos (SILVA, 2015). Em todos os ensaios os valores de ΔSº foram positivos.

Falco et al. (2013), testaram a adsorção de carvão ativado Norit funcionalizado com KOH a 700 ºC na remoção de tetracilina e observaram que com o aumento da concentração de TC aumentou, o processo de adsorção tornou-se endotérmico e ΔS ° tornou-se positivo, o que sugere maior aleatoriedade na interface adsorbato-solução quando comparado com a fase líquida concentrada.

A variação dos valores de ΔH ° e ΔS ° em função da variação da temperatura, também foram relatados por outros autores, Erşan et al. (2013) e Mestre et al. (2010), utilizando diferentes adsorventes e concentrações iniciais.

Silva (2015) reportou que o processo termodinâmico de adsorção de ciprofloxacina, cefalexina, ampicilina e amoxicilina em bagaço de cana-de-açúcar foi de natureza endotérmica.

5.7 Dessorção do ácido acetilsalicílico

O processo de dessorção é o inverso ao da adsorção e pode ocorrer sob diferentes condições como, por exemplo, o tempo, adição de solventes e mudança de temperatura. A dessorção é um estudo de extrema importância para quantificar se o adsorvente pode ser utilizado novamente no processo de adsorção.

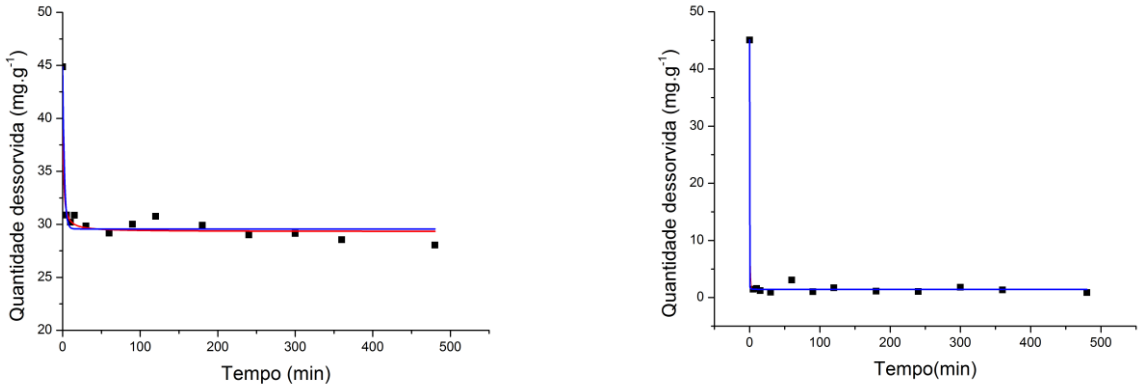
As propriedades de adsorção e dessorção indicam a usabilidade do sorvente. É importante que o sorvente seja facilmente regenerado e o agente de dessorção seja eficaz, barato, não poluente e não danifique a estrutura do sorvente (ABDOLALI et al., 2015; OZDES et al., 2009).

A partir dos ensaios de dessorção em batelada, foi possível obter a quantidade máxima de ácido acetilsalicílico dessorvido e estabelecer o tempo de equilíbrio de dessorção. Para analisar a capacidade de dessorção do AAS adsorvido em carvão ativado Norit® 1240 W e bagaço de cana-de-açúcar

carbonizado, foi utilizado a água deionizada como agente regenerante do processo.

5.7.1 Cinética de dessorção do ácido acetilsalicílico

Esta análise teve por objetivo avaliar o tempo necessário para que o equilíbrio entre os materiais adsorventes saturados e a solução regenerante seja atingido. Na Figura 31, são apresentados os ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o ácido acetilsalicílico, utilizando a água deionizada como agente regenerante.



(a) **(b)**

Figura 31: Cinética de dessorção do ácido acetilsalicílico em, (a) carvão ativado Norit® 1240 W, (b) bagaço de cana-de-açúcar carbonizado (— pseudo-primeira ordem, —pseudo-segunda ordem, ■ experimental).

Pode-se observar na Figura 31 que o tempo de equilíbrio de dessorção para água deionizada em carvão ativado Norit® 1240 W e bagaço de cana-de-açúcar foi de aproximadamente 120 minutos, atingindo estabilização até 480 minutos.

Couto Junior (2014), avaliou a dessorção do paracetamol em carvão ativado de babaçu com etanol como agente regenerante. O autor observou que

a dessorção do fármaco ocorre em até 5 horas do processo, atingindo a estabilidade em 8 horas.

Carvalho (2013), estudou a dessorção de corante azul reativo BF-5G em carvão ativado de osso com os agentes regenerantes água deionizada, NaOH, álcool metílico, álcool etílico e álcool isopropílico. A autora observou que o tempo de equilíbrio de dessorção com água deionizada e NaOH foi aproximadamente duas horas, enquanto para os demais agentes foi de 4 horas. Além disto, a autora notou que o processo de dessorção é mais rápido quando comparado ao processo de adsorção.

Tseng et al. (2009) verificaram a dessorção de íons de cobre adsorvidos por polímero magnético (MPA) de acetato de polivinilo - ácido iminodiacético (M-PVAC-IDA) e por ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA). Neste estudo, os autores notaram que a dessorção atingiu o equilíbrio com a fase sólida na concentração de q_{ed} no tempo de 50 min na concentração inicial de íons de cobre na fase sólida de $q0_d$ = 9,2 $mg.g^{-1}$, na condição de $q_{td} = q0_d - q_{ed}$. No contraste, o mais longo tempo de equilíbrio cerca de 100 min, ocorreu para q_{0d} maior 56,54 $mg.g^{-1}$ e atribuíram o menor tempo de equilíbrio à menor quantidade de adsorvato ($q0_d$-q_{ed}) a ser dessorvido.

O baixo tempo de equilíbrio de dessorção deve ser levado em consideração principalmente para os processos em escala industrial, pois diminui o tempo da etapa de regeneração do adsorvente, podendo acarretar na redução dos custos operacionais (CARVALHO, 2013).

Os valores dos parâmetros cinéticos de dessorção para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, são listados na Tabela 19.

Tabela 19:Valores dos parâmetros dos ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de dessorção.

Amostra	Pseudo-primeira ordem			
	q_{ed} (mg g^{-1})	q_{0d} (mg g^{-1})	k_{1d} (h^{-1})	R^2
CAN	29,56 0,26*	44,85 0,87*	0,47 0,12*	0,9583
BCC	1,43 0,18*	45,05 0,61*	1,54 6,85*	0,9973
Amostra	**Pseudo-segunda ordem**			
	q_{ed} (mg g^{-1})	q_{0d} (mg g^{-1})	k_{2d} (g.mg^{-1}.h^{-1})	R^2
CAN	29,32 0,27*	44,85 0,76*	0,09 0,04*	0,9681
BCC	1,42 0,21*	45,05 0,61*	4,47 4,47*	0,9973

Legenda: * Erro padrão

Analisando os valores de R^2, pode-se notar que o modelo de pseudo-segunda ordem melhor se ajustou aos dados experimentais para o agente regenerante água deionizada, independente dos materiais adsorventes, com destaque para o carvão ativado Norit® 1240 W (R^2 de 0,96). Além deste parâmetro os valores dos erros padrões foram menores comparados com os resultados obtidos com o ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem.

Com o bagaço de cana-de-açúcar foram obtidos coeficientes de correlações iguais para o modelo de pseudo-primeira e segunda ordem (R^2 de 0,99). Nestes ajustes, os valores de k_{1d} e k_{2d} foram menores e/ou iguais ao erro padrão, demostrando que o processo não se ajustou a qualquer modelo.

Além disso, comparando os valores de k_{1d} e k_{2d}, com os valores de k_1 e k_2 dos modelos cinéticos de adsorção, nota-se que os valores de velocidade de dessorção são de ordem de grandeza superiores aos da adsorção, indicando que o processo de dessorção é mais rápido que a adsorção. Couto Junior (2014) e Carvalho (2013) observaram comportamento similar de dessorção de paracetamol em carvão ativado de babaçu e corante azul reativo BF-5G em carvão ativado de osso, respectivamente.

Na literatura são reportados estudos com melhor ajuste da dessorção ao modelo de pseudo-segunda ordem, como por Couto Junior (2014) com paracetamol em carvão de babaçu, Sarici-Ozdemir (2012) com azul de metileno

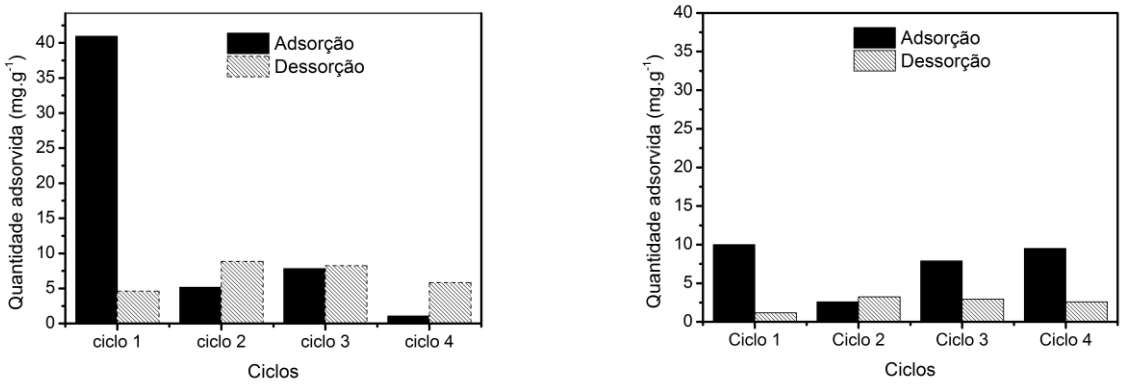
em carvão ativado e Carvalho (2013) com corante azul reativo BF-5G em carvão ativado de osso.

Tseng et al. (2009) obtiveram melhor ajuste cinético do processo de dessorção de íons cobre (II) com o modelo de pseudo-primeira ordem com R^2 de 0,99. Os autores explicam que este modelo obteve maior aplicabilidade devido a forte afinidade do adsorvente EDTA com o íon cobre (II) e que os valores de k_{1d} (dessorção) e k_{1a} (adsorção) revelaram dessorção mais rápida que a adsorção.

Nos estudos de dessorção é comum serem reportados trabalhos que analisam metais como adsorbato, como por exemplo, Abdolali et al. (2015) com dessorção de íons de cádmio, cobre, chumbo e zinco, utilizando biosorvente multi-metal de resíduos de chá, folhas de bordo e cascas de mandarina; Igberase et at. (2014) com dessorção de íons de cobre por quitosana enxertadas com polianilina e; Kolodynka et al. (2017) na dessorção de cobre, zinco, cádmio, chumbo e cobalto com carvão ativado comercial.

5.7.2 Ciclos de adsorção e dessorção em batelada

O estudo em ciclos múltiplos é importante para verificar a regeneração/reutilização dos materiais adsorventes, indicando a potencialidade econômica dos materiais, tornando o processo de adsorção do ácido acetilsalicílico mais atrativo. Os resultados obtidos para os ciclos de adsorção e dessorção do AAS em carvão ativado Norit® 1240 W e bagaço de cana-de-açúcar carbonizados utilizando a água deionizada como agente regenerante são apresentados na Figura 32.



(a) **(b)**

Figura 32: Ciclos de adsorção e dessorção, (a) CAN; (b) BCC, utilizando o agente regenerante água deionizada.

A partir dos dados apresentados na Figura 32, é possível realizar uma análise do primeiro ciclo de adsorção e dessorção dos materiais. Nota-se que a quantidade de ácido acetilsalicílico adsorvido no primeiro ciclo é significantemente maior do que a quantidade dessorvida para os dois materiais adsorventes, aproximadamente 40 $mg.g^{-1}$ CAN e 10 $mg.g^{-1}$ BCC.

Segundo Çelekli *et al.* (2011) a reversibilidade do processo de adsorção depende da existência de uma interação forte (por exemplo, ligações iônicas e covalentes) ou interações fracas (por exemplo, forças de Van der Waals e interação dipolo-dipolo), formadas entre as moléculas do fármaco e a superfície adsorvente. De fato, Mckay *et al.* (1987) propõe que valores de dessorção são baixos na maioria dos casos, indicando que uma interação forte é a maior responsável pelo processo de adsorção do fármaco em carvão ativado.

Na Figura 32(a), nota-se que o processo de adsorção é maior somente no primeiro ciclo, isto ocorre pela característica microporosa e alta área superficial específica, na qual os sítios ativos disponíveis são preenchidos pelo AAS. A partir do segundo ciclo, a dessorção é maior que a adsorção para todos os demais ciclos, média de 6,89 $mgAAS.g^{-1}$CAN, ou seja, o agente regenerante romper as forças de atração entre a molécula de AAS e a superfície do carvão ativado, liberando o fármaco adsorvido nos ciclos de adsorção anteriores.

Os resultados apresentados na Figura 32(b), indicam que o bagaço de cana-de-açúcar carbonizado tem maior eficiência de adsorção comparado com

o processo de dessorção, aproximadamente 25,8 %, 78,8 % e 95 % para o segundo, terceiro e quarto ciclo. Este fato pode ser explicado pelas características morfológicas do adsorvente, com menor área superficial específica, portanto o processo de adsorção ocorre na área externa do material. As forças de atração entre o adsorvente e adsorvato são de natureza fracas, por isso o agente regenerante consegue romper estas forças, justificando valores maiores de dessorção.

Rattanachueskul et al. (2017) notaram que o desempenho da adsorção de tetraciclina em NMC1-1A reduziu para 84,84% após o primeiro ciclo, e desta para 57,27% no quarto ciclo, com NaOH como agente regenerante. Os autores justificaram esta diminuição à fortes interações do adsorvente com a molécula de tetraciclina, sugerindo que este composto pode ser regenerado, reduzindo custos operacionais.

Couto Junior (2014) verificou que a irreversibilidade da dessorção do paracetamol em carvão ativado de babaçu, com agente regenerante etanol (94%), está associada a fortes interações entre o adsorvente o adsorvato, características de quimissorção. Desta forma o etanol não foi capaz de romper estas interações, ocasionando menor capacidade de dessorção.

5.8 Análise Estatística

Neste item são apresentados os resultados dos ensaios cinéticos dos materiais adsorventes carvão ativado, bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carbonizado, que resultaram em base de dados composta por 156 observações (ensaios em triplicata) e as variáveis objeto de estudo material, tempo (min), pH e quantidade adsorvida ($mg.g^{-1}$).

Uma vez definido que a variável de interesse é a quantidade máxima adsorvida, análises preliminares de correlação foram realizadas com o objetivo de buscar indícios de relações lineares que fornecessem possíveis variáveis significativas em um modelo de regressão linear (Tabela 20).

Tabela 20: Quantidade média adsorvida por tempo e material adsorvente

Tempo	Média de quantidade máxima adsorvida		
	BCN	BCC	CAN
5	-8	3	56
10	-8	4	57
15	-8	7	58
30	-8	12	58
45	-7	11	58
60	-6	14	60
90	-7	16	60
120	-8	14	60
180	-8	15	59
240	-10	14	58
300	-12	14	58
360	-13	13	57
480	-16	14	57
Média Geral	**-9**	**12**	**58**
Mínimo	**-16**	**3**	**56**
Máximo	**-6**	**16**	**60**
Desvio Padrão	**3**	**4**	**1**

Fonte: Autoria própria.

Nesta Tabela é possível observar que o BCN é o único material cujos valores de qt (quantidade adsorvida $mg.g^{-1}$) foram negativos, isto é, não foi verificada adsorção para este material. Este material apresentou maior variação de adsorção nos 4 primeiros tempos, e a partir desse tempo, tornou-se estável até o último tempo.

O carvão ativado Norit® 1240 W apresentou conjunto de dados homogêneo com menor valor de desvio padrão, indicando início da adsorção em grau máximo e estabilidade deste comportamento até o fim do experimento.

Na Figura 33 é apresentado um gráfico *boxplot* com as principais medidas de dispersão para a variável “qt” dos materiais adsorventes.

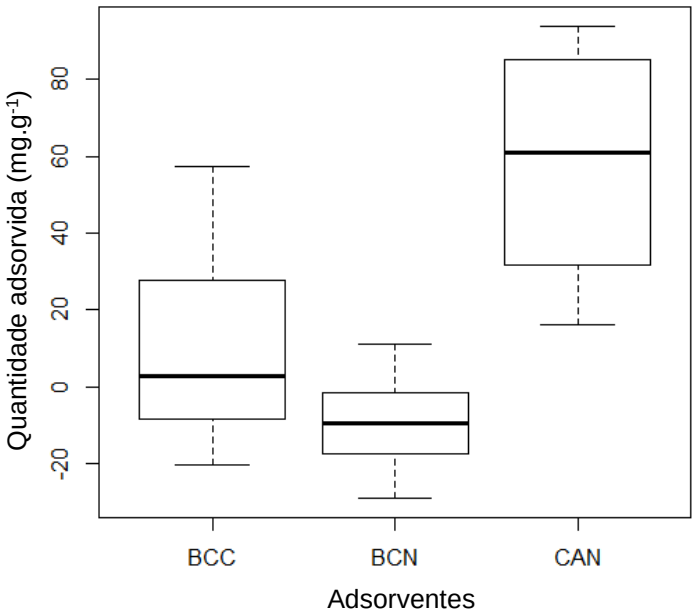


Figura 33: Relação entre a quantidade máxima adsorvida e material adsorvente.

É possível observar diferença significativa entre a mediana de qt do material carvão ativado Norit® 1240 W com valor próximo de 60 $mg.g^{-1}$, em relação aos outros materiais adsorventes, que apresentaram valores próximos à nulidade para a mediana. O material bagaço de cana-de açúcar *in natura* apresentou a menor variação de quantidade máxima adsorvida.

Na análise, foi possível verificar que há relação significativa entre o tipo de material adsorvente em relação à capacidade máxima de adsorção, provavelmente devido à composição química e textural destes materiais.

Quanto aos parâmetros avaliados área superficial específica, porosidade e composição química, verificou-se que estes estão diretamente relacionados com a adsorção.

Na Figura 34 é apresentada relação entra a quantidade máxima adsorvida do AAS nos materiais adsorventes, CAN, BCN e BCC e a influência do tempo de contato.

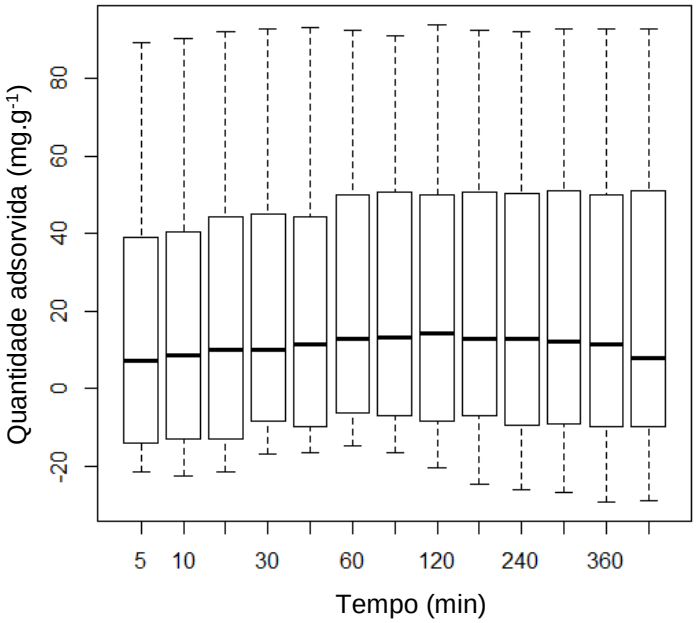


Figura 34: Relação entre a quantidade adsorvida ($mg.g^{-1}$) versus o tempo (minutos)

Com esta representação gráfica, notou-se que, inicialmente, não havia variação significativa de qt ao longo do experimento, quando analisados todos os materiais de forma conjunta. Sendo assim, foi necessário analisar detalhadamente o comportamento das mesmas variáveis, porém, segregando por tipo de material utilizado, conforme apresentado na Figura 35.

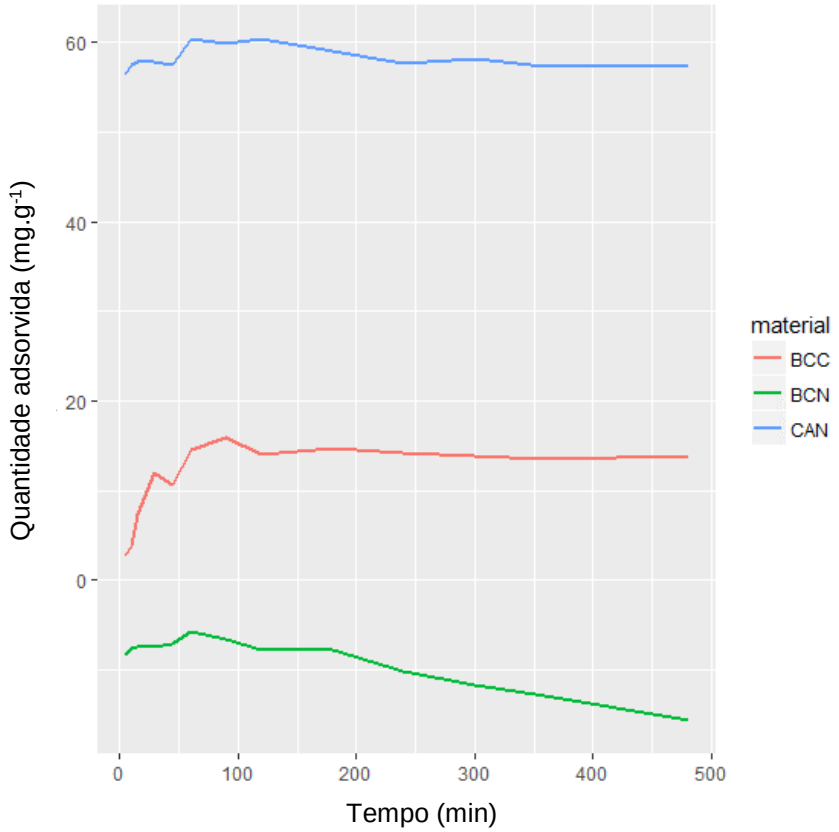


Figura 35: Capacidade máxima de adsorção sob influência do tempo de contado em cada material adsorvente.

Na Figura 35, foi confirmado que, o efeito do tempo de contato se torna significativo quando relacionado com cada material. Novamente nota-se que o carvão ativado Norit® 1240 W possui o maior valor de qt médio com adsorção constante em todos os tempos em torno da média

O material adsorvente que apresentou o menor valor médio de qt, foi o bagaço de cana-de-açúcar *in natura*. Na mesma Figura, observa-se que o comportamento negativo de adsorção do primeiro ao último intervalo de tempo, que apresentou maior decréscimo. O bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, apresentou resultados irregulares quanto superfície, composição de macro, meso e microporo, e baixa valor de área superficial específica dificultando a adsorção de ácido acetilsalicílico, principalmente em pH básicos, no qual ocorre a repulsão entre a molécula de AAS e a presença de íons OH^-.

A adsorção do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado a 800 ºC teve início com valores negativos de quantidade adsorvida do AAS, porém foi o material que apresentou maior crescimento de qt nos 100 primeiros min. Após

este intervalo de tempo a adsorção se manteve uniforme até o intervalo de tempo de 480 min.

Após as análises do tempo de contato e do tipo de material adsorvente, é possível concluir que estas variáveis estão fortemente correlacionadas com a variável em análise (qt), o qual indica que possivelmente estas serão significativas em um modelo de regressão.

Nos ensaios de bancada, a variável pH apresentou efeito significativo sobre a capacidade máxima adsorvida e, portanto, também será analisada separadamente para melhor interpretação dos resultados, conforme apresentado na Figura 36.

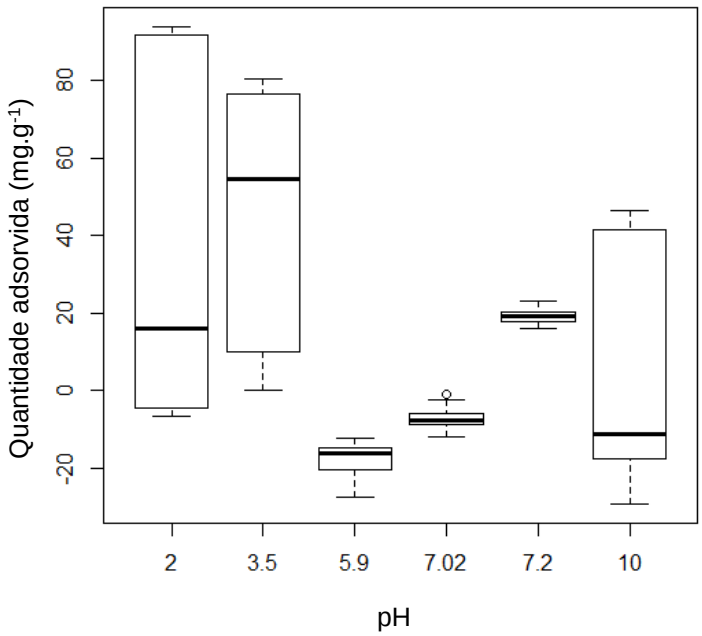


Figura 36: Relação da capacidade máxima adsorvida (mg.g^{-1}) e pH.

Pode-se observar nesta Figura que a média da quantidade máxima adsorvida difere significativamente para todos os diferentes valores de pH, indicando que esta variável tem grande influência sobre o processo de adsorção.

A influência do pH na adsorção já foi observada por vários autores como Ferreira (2015), Couto-Junior (2014), Mestre et al. (2009), Rakic et al. (2015), Assunpção et al. (2015).

De acordo com a Figura 37, o pH_{pKa} de 3,5, foi o que apresentou maior capacidade máxima de adsorção para todos os materiais adsorventes, quando analisado os dados brutos de qt e pH de todos os materiais em estudo. Porém sabe-se que o bagaço de cana-de açúcar *in natura* e carbonizado não apresentaram este valor de média, quando analisados separadamente. Sendo assim foi realizada análise destes dados separadamente para cada material adsorvente para promover melhor interpretação da correlação entre pH e quantidade máxima adsorvida do AAS, conforme ilustrado na Figura 37.

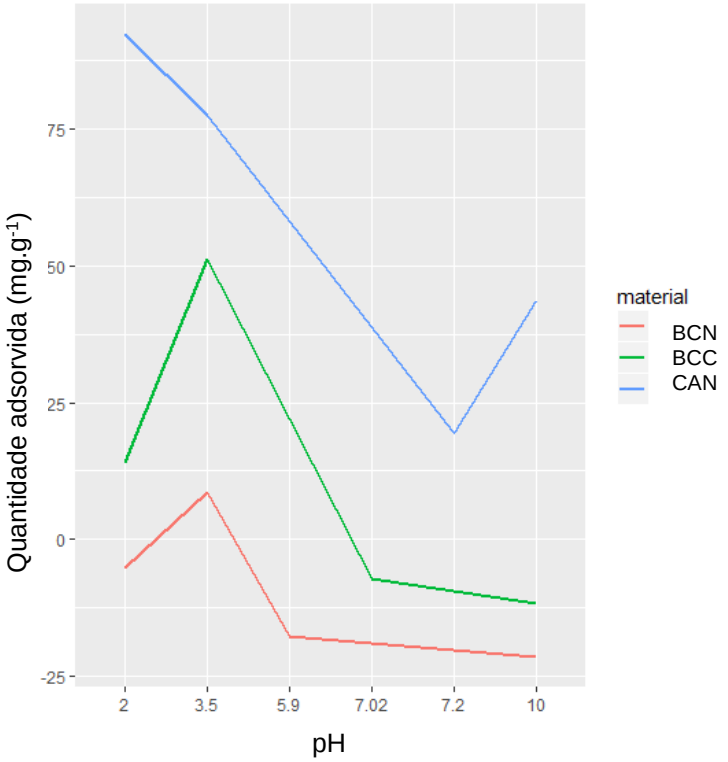


Figura 37: Relação de capacidade máxima adsorvida ($mg.g^{-1}$) com o pH

Na Figura 37 é possível observar que capacidade máxima de adsorção apresentou mediana próxima de 20 $mg.g^{-1}$ para pH 2,0. Os adsorventes bagaço de cana-de-açúcar *in natura* (-5 $mg.g^{-1}$) e carbonizado (13 $mg.g^{-1}$) apresentaram valores baixos de adsorção no pH 2, quando comparados com o carvão ativado Norit® 1240 W, que apresentou adsorção de aproximadamente 90 $mg.g^{-1}$.

No pH 3,5, o comportamento da adsorção dos três materiais apresentou melhor desempenho, o que pode estar relacionado ao fato de que no pKa do

ácido acetilsalicílico há mais forças de atração do que de repulsão entre a superfície dos adsorventes com a molécula do AAS.

No pH 10,0 o comportamento adsortivo dos materiais do bagaço de cana-de-açúcar resultou negativo e do carvão ativado Norit® 1240 W foi de aproximadamente 40 $mg.g^{-1}$.

Para os valores do pH_{PCZ}, não foi observado comportamento ótimo de adsorção para qualquer um dos materiais adsortivos. Neste valor de pH, o carvão ativado Norit® 1240 W apresentou a menor adsorção (18 $mg.g^{-1}$) quando comparada aos demais valores de pH. Isto acontece porque ocorrem forças de repulsão pela presença de íons OH^- com a molécula do AAS, que se encontra na forma desprotonada.

Na Figura 38 é apresentado o gráfico *boxplot* da relação entre a quantidade adsorvida do AAS e o pH, considerando o efeito em cada material.

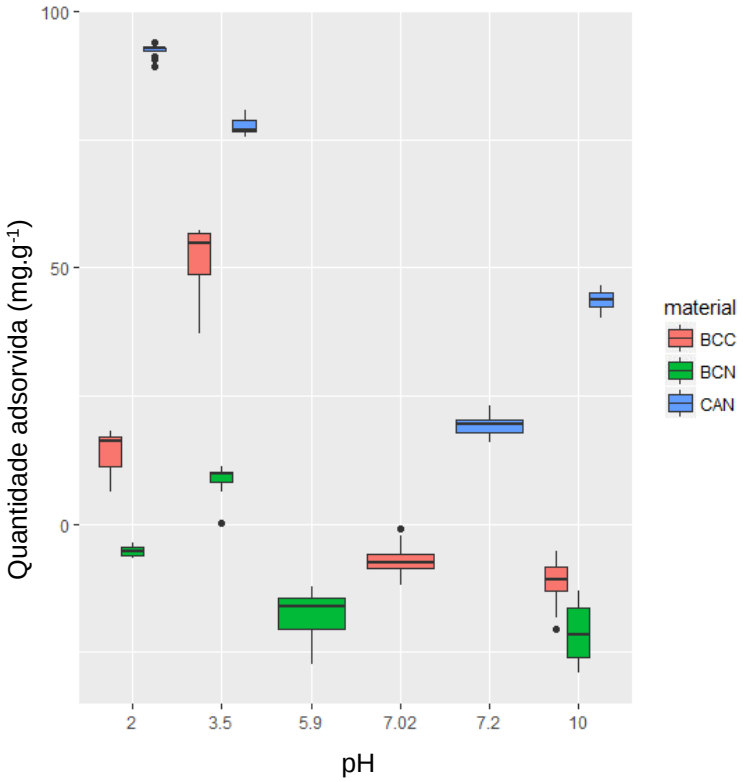


Figura 38: Relação entre as variáveis quantidade máxima adsorvida *versus* pH segredados por material adsorvente.

Na Figura 38 é possível notar o melhor desempenho do carvão ativado Norit® 1240 W em todos os valores de pH avaliados, com máxima capacidade de adsorção de aproximadamente 90,89 $mg.g^{-1}$ no pH 2,0 e mínima 80,65 $mg.g^{-1}$ no pH_{PCZ}.

O bagaço de cana-de-açúcar in natura e carbonizado apresentaram maior quantidade adsorvida em pH 3,5, de aproximadamente 9 e 51 $mg.g^{-1}$, respectivamente. Isto pode ser associado as forças de atração entre a superfície do material com a molécula do AAS. O menor desempenho de adsorção destes materiais acorreu em pH 10,0, com quantidade adsorvida de - 29,08 e - 20,44 $mg.g^{-1}$, respectivamente.

Assim foi possível verificar que a adsorção é principalmente influenciada pelo pH, e que em pH mais ácidos ocorrem forças de atração entre os materiais e o ácido acetilsalicílico pela presença de íons H^+ e maior repulsão de forças em pH neutro-básicos e básicos.

.

5.8.1 Modelo de Regressão Linear Multipla

O objetivo de ajustar os dados experimentais a um modelo de regressão linear múltipla (MRLM) é o de predizer a variável reposta por meio de um conjunto de *n* varáveis independentes. Para isto, assume-se que o conjunto de dados deve ser homogêneo, isto é, todos os diferentes materiais devem conter o mesmo conjunto de pH e tempo em comum. Devido o pH_{PCZ} de cada material adsorvente ser diferente optou-se por ajustar-se três diferentes MRLM, minimizando o erro do modelo quando comparado a um modelo que incluísse valores de pH diferentes.

5.8.1.1 Modelo Bagaço de Cana-de-açúcar *In Natura* (BCN)

Conforme resultados da análise exploratória de dados nas quais foi indicada correlação significativa entre as variáveis pH e tempo, foram consideradas as interações entre estas variáveis.

Com os resultados do programa R foi possível obter os coeficientes estimados das variáveis inseridas no modelo resultante e seus respectivos valores p de significância para cada uma destas variáveis e suas interações. O

modelo ajustado possui 7 variáveis, sendo quatro referentes às interações entre pH e tempo. Adicionalmente, são fornecidos os valores de R^2= 0,96 e resultados da estatística F, nas quais é testada a significância do modelo ajustado (Tabela 21).

Tabela 21: Coeficientes estimados do modelo de Regressão Linear Multipla BCN

$ß_x$	Variável	Estimativa	p-valor
$ß_0$	(Intercepto)	-5,032	$5{,}53 \times 10^{-6}$ ***
$ß_1$	pH 3,5	15,867	$7{,}08 \times 10^{-15}$ ***
$ß_2$	pH 5,9	-9,032	$5{,}08 \times 10^{-8}$ ***
$ß_3$	pH 10,0	-12,411	$1{,}49 \times 10^{-11}$ ***
$ß_4$	Tempo	-0,0019	0,670196
$ß_5$	pH 3,5 *Tempo	-0,0134	0,047125 *
$ß_6$	pH 5,9 *Tempo	-0,0227	0,001227 **
$ß_7$	pH 10,0 *Tempo	-0,0247	0,000506 ***

Como pode ser observado na Tabela 21 os valores de *p* obtidos indicam que todas as variáveis são significativas, com exceção da variável tempo. Porém esta não pode ser retirada do modelo, uma vez que sua interação com a variável pH foi considerada no modelo. Assim, o modelo para Bagaço de Cana de cana-de-açúcar *in natura* (BCN) é representado na Equação 37.

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_1 X_4 + \beta_6 X_2 X_4 + \beta_7 X_3 X_4 \quad (37)$$

O pressuposto de normalidade dos resíduos do modelo ajustado foi avaliado por meio de representação gráfica da distribuição e, adicionalmente, foi analisado o resultado do teste de Shapiro-Wilk (Figura 39).

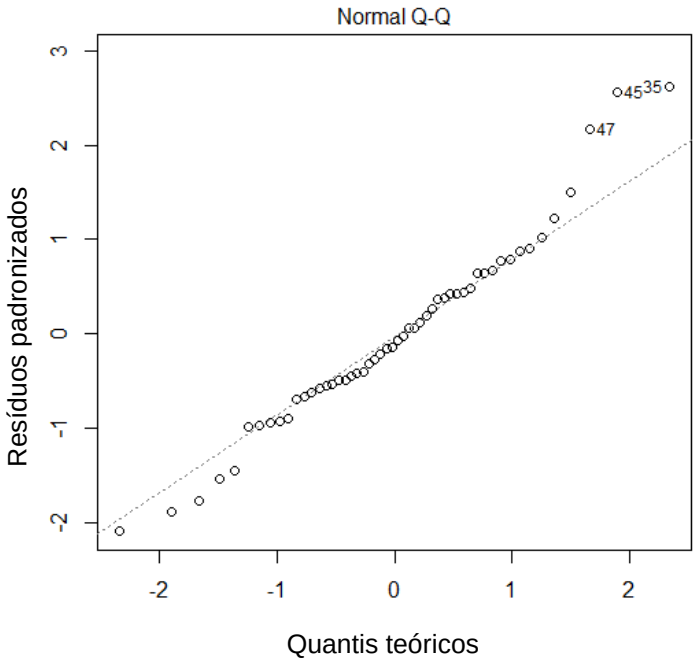


Figura 39: Gráfico dos resíduos padronizados *versus* os quantis teóricos

A suposição da normalidade dos resíduos do modelo foi comprovada, uma vez que o p-valor do teste de Shapiro Wilk resultou em 0,1287, ou seja, superior a 0,05. Na Figura 40 (Normal Q-Q) é possível observar a proximidade entre os dados experimentais e os dados da distribuição normal padrão, representado pela linha tracejada.

O pressuposto de linearidade dos dados foi testado por meio do gráfico de resíduos *versus* valores ajustados, conforme apresentado na Figura 40.

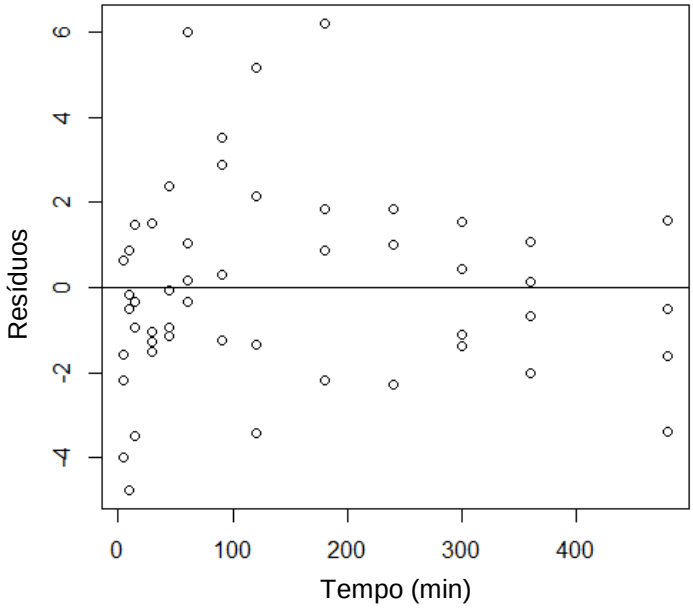


Figura 40: Distribuição aleatória dos resíduos *versus* tempo

Foi possível observar que os pontos se distribuem aleatoriamente em torno de uma distribuição uniforme (linha contínua), reforçando que os dados possuem distribuição linear, e que portanto podem ser descritos por meio do MRLM ajustado. Uma vez atendidos os pressupostos do modelo, foi possível simular um ensaio utilizando qualquer valor de tempo (min) e pH.

Substituindo valores dos coeficientes estimados na Equação estimada do MRLM (Equação 37), obteve-se a Equação 38.

$$y = -5{,}03 + 15{,}86X_1 + (-9{,}03)X_2 + (-12{,}41)X_3 + (-0{,}0019)X_4 + (-0{,}01)X_1X_4 + (-0{,}02)X_2X_4 + (0{,}02)X_3X_4 \quad (38)$$

A variável regressora pH foi tratada como categórica, portanto, foi incorporada ao modelo por meio de variáveis indicadoras (ou *dummy*). Em geral, uma variável regressora qualitativa com *m* níveis é representada por *m*-1

variáveis indicadoras, assumindo valor de 0 ou 1. Neste caso, a variável assumiu os valores apresentados na Tabela 22.

Tabela 22: Variáveis indicadoras da variável pH

pH	X_1	X_2	X_3
2,0	0	0	0
3,5	1	0	0
5,9	0	1	0
10	0	0	1

A variável X_4 foi incluída como variável, portanto, pode assumir qualquer valor de tempo em minutos. Com isto foi possível simular um ensaio com pH 2,0 no tempo de 15 minutos, sendo o resultado dado pela Equação 39.

$$y = \beta_0 + 0 + 0 + 0 + \beta_4 \times 15 + 0 + 0 + 0 = \beta_0 + 15\beta_4$$

$$= -5{,}03 + 15 \times (-0{,}001995) = -5{,}059925 \quad (\text{mg.g}^{-1}) \qquad (39)$$

Para interpretar os parâmetros do modelo foi necessário derivar a equação do MRLM em relação à variável que tempo (X_4), a Equação 39 foi derivada, resultando na Equação 41.

$$y' = \beta_4 + \beta_5 X_1 + \beta_6 X_2 + \beta_7 X_3 \qquad (40)$$

Em virtude das interações no modelo, as interpretações dependerão de qual pH queira ser avaliado, conforme Tabela 23.

Tabela 23: Variáveis indicadoras da variável pH

pH	Efeito do tempo
2,0	β_4
3,5	$\beta_4 + \beta_5$
5,9	$\beta_4 + \beta_6$
10	$\beta_4 + \beta_7$

Desta forma, foi possível constatar que:

- para pH 3,5, a adsorção é reduzida em 0,013 $mg.g^{-1}.min^{-1}$.
- para pH 2,0, a adsorção é reduzida em 0,01 $mg.g^{-1}.min^{-1}$.

Como a variável pH é categorizada, a interpretação foi feita comparando um nível em relação ao outro, sempre em relação ao X de referência. Após a derivação da Equação 39 em relação à variável de interesse ($X_1, X_2\ ou\ X_3$), tem-se as interpretações na Tabela 24.

Tabela 24: Interpretação do pH, sob a equação do modelo

Efeito	Equação derivada
pH 3.5 sobre pH 2,0	$y' = \beta_1 X_1 + \beta_5 X_4$
pH 5.9 sobre pH 2,0	$y' = \beta_2 X_2 + \beta_6 X_4$
pH 10 sobre pH 2,0	$y' = \beta_3 X_3 + \beta_7 X_4$

Por exemplo, medindo o efeito do pH 3,5 sobre o pH 2,0;

$$y' = \beta_1 + \beta_5 X_4 \tag{41}$$

Baseando-se no exemplo anterior foi possível observar que:

- para alteração do pH de 2,0 para 3,5, há aumento da adsorção em 3,16 $mg.g^{-1}.min^{-1}$.
- O ajuste dos dados estimados aos dados experimentais foi estatisticamente alto, reforçando o valor de R^2 do modelo (0,96).

Uma maneira gráfica de mostrar a eficiência do modelo é por meio do gráfico de dados observados *versus* dados preditos com seus respectivos intervalos de confiança de 95%, conforme apresentado na Figura 41.

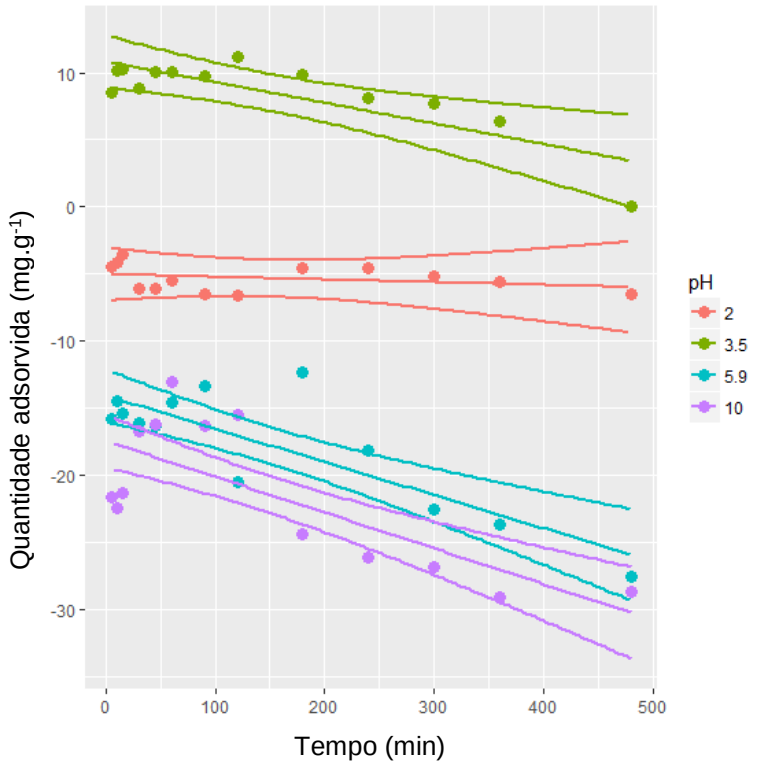


Figura 41: Gráfico do modelo de regressão linear múltipla ajustado.

No caso do modelo de Bagaço de cana-de-açúcar *in natura* foi possível concluir que os dados experimentais estão próximos dos dados estimados, caso fossem fixadas as outras variáveis. Graficamente, o modelo é ajustado para os valores de pH, uma vez que os pontos estão aglomerados em torno da reta de regressão e dentro dos intervalos de confiança, com exceção do pH 10.

5.8.1.2 Modelo Bagaço de Cana-de-açúcar 800 ºC (BCC)

A modelagem considerando o material bagaço também considerou interações entre as variáveis, porém, nenhuma se mostrou satisfatória. O modelo que apresentou melhor aderência (R^2 de 0,97) possui 4 variáveis, das quais 3 são níveis de pH e uma quarta variável tempo.

Todas as variáveis tiveram p-valores significativos, isto é, se mostraram eficientes para descrever o comportamento do q_t, conforme resultados do modelo constante na Tabela 25.

Tabela 25: Coeficientes estimados do modelo de Regressão Linear Multipla BCC

$ß_x$	Variável	Estimativa	p-valor	Significância
$ß_0$	(Intercepto)	11,087	$3{,}11 \times 10^{-11}$	***
$ß_1$	pH 3,5	37,252	$< 2 \times 10^{-16}$	***
$ß_2$	pH 5,9	-21,324	$2{,}98 \times 10^{-16}$	***
$ß_3$	pH 10,0	-25,856	$< 2 \times 10^{-16}$	***
$ß_4$	Tempo	0,0148	0,000903	***

A equação geral do modelo resultante é:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 \quad (42)$$

Em que $X_1, X_2\ e\ X_3$ representam pH 3,0, 7,5 e 10 e X_4 representa o tempo, respectivamente.

Os pressupostos de normalidade, analisados pelo teste de Shapiro-Wilk e graficamente, apresentaram-se satisfatórios, validando assim o modelo. O p-valor (0,1343) do teste de Shapiro Wilk permite não rejeitar a hipótese H_0, indicando que a amostra provém de uma população normal. Os resultados do teste do programa R são apresentados nas Figuras 42 e 43.

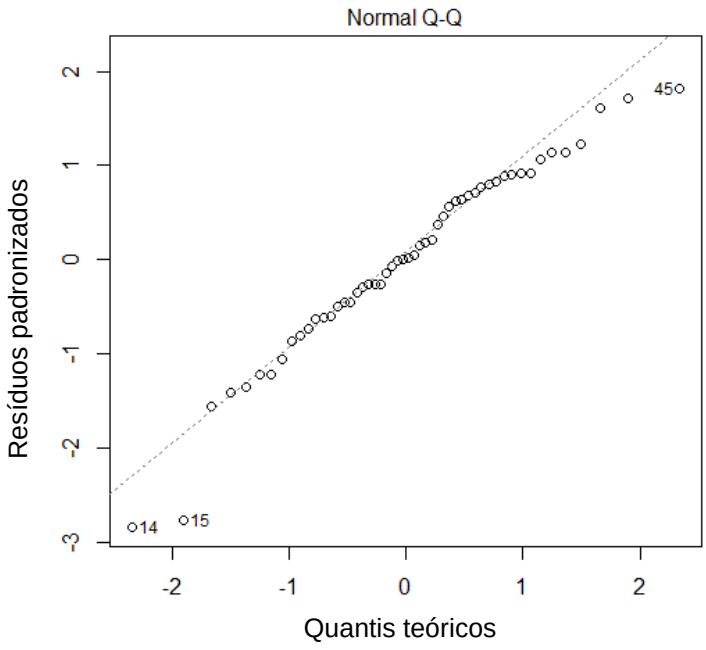


Figura 42: Gráfico dos resíduos padronizados *versus* os quantis teóricos.

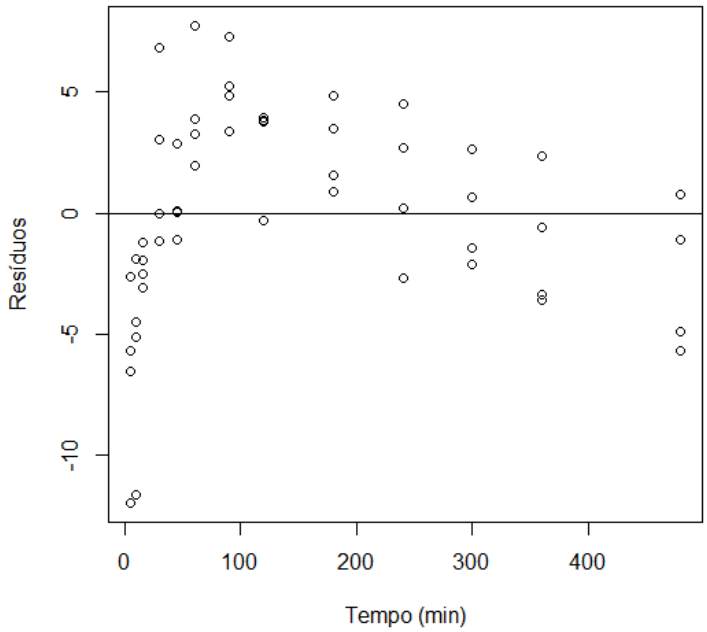


Figura 43: Distribuição aleatória dos resíduos *versus* tempo

Uma vez atendidos os pressupostos do modelo, foram realizadas simulações pontuais com a equação resultante, em que foi possível inferir alguns resultados que confirmam os experimentos em laboratório.

A interpretação dos resultados foi feita comparando um nível em relação ao outro, sempre em relação ao X de referência. Derivando-se a equação geral em relação à variável de interesse ($X_1, X_2\ ou\ X_3$), tem-se as equações apresentadas na Tabela 26.

Tabela 26: Interpretação do pH, sob a equação do modelo.

Efeito	Equação derivada
pH 3.5 sobre pH 2,0	$y' = \beta_1$
pH 7,02 sobre pH 2,0	$y' = \beta_2$
pH 10 sobre pH 2,0	$y' = \beta_3$

Por exemplo, medindo o efeito do pH 3,5 em relação ao pH 2,0, tem-se $y' = \beta_1$, isto é, quando alterado pH de 2,0 para 3,5, a adsorção aumenta em 37,25 $mg.g^{-1}$. Para os outros valores de pH, ocorre efeito inverso, com diminuição da adsorção quando alterado pH de 7,02 ou 10,0 para 2,0, em 21 e 25 $mg.g^{-1}$, respectivamente.

Em relação à variável tempo, foi possível concluir que há acréscimo da adsorção em 0,0148 $mg.g^{-1}.min^{-1}$, independente do pH.

Na Figura 44 é apresentada a eficiência do modelo por meio do gráfico de dados observados *versus* dados preditos e seus respectivos intervalos de confiança, de 95 %.

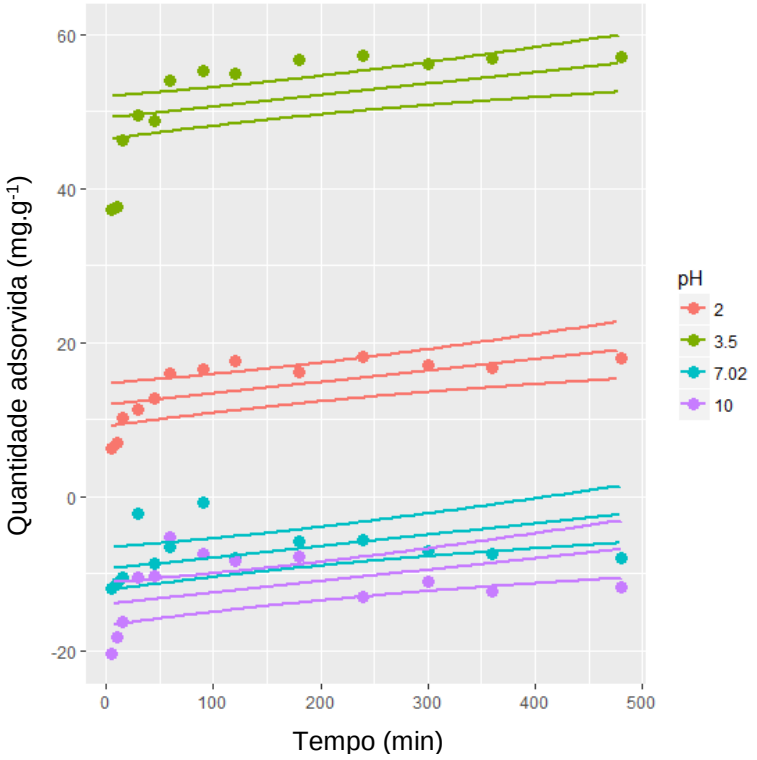


Figura 44: Gráfico do modelo de regressão linear múltipla ajustado.

O gráfico de avaliação do modelo mostra que o mesmo ajustado é eficiente, uma vez que os dados experimentais permaneceram nos intervalos de confiança estimados para os valores de pH, com exceção do pH 10,0, como também foi observado para o modelo de bagaço de cana-de-açúcar *in natura*.

Ainda assim, a eficácia do modelo não foi afetada visto que os valores de *p* das variáveis individualmente, e o teste de significância R^2 (0,9701) do modelo foram estatisticamente significativas.

5.8.1.3 Modelo Carvão Ativado Norit® (CAN)

No modelo para carvão ativado Norit® 1240W não foi contemplada a variável tempo, e a significância da variável (p-valor 0,464) resultou superior à α=0,05, resultado esperado conforme resultados da análise descritiva dos dados. Após retirar a variável tempo do modelo, os níveis de pH, isto é, os coeficientes β_i apresentaram valor de p inferiores ao valor da significância do

teste t (α=0,05), confirmando que há variação na média adsorvida para diferentes valores de pH.

O coeficiente R^2 do modelo (0,9959) confirma o ajuste satisfatório dos dados. Os coeficientes estimados do modelo e respectivos valores de significância das variáveis regressoras são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27: Coeficientes estimados do modelo de Regressão Linear Multipla CAN

$ß_x$	Variável	Estimativa	p-valor	Significância
$ß_0$	(Intercepto)	92,229	$< 2x10^{-16}$	***
$ß_1$	pH 3,5	-14,666	$< 2x10^{-16}$	***
$ß_2$	pH 7,2	-72,786	$< 2x10^{-16}$	***
$ß_3$	pH 10,0	-48,516	$< 2x10^{-16}$	***

A equação geral do modelo resultante é:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 \quad (43)$$

Em que $X_1, X_2\ e\ X_3$, representam, pH 3,5 pH=7,2 e pH=10.

O pressuposto de normalidade do modelo ajustado foi calculado por meio da estatística de Shapiro Wilk, cujo valor de *p* foi 0,8192, indicando que os resíduos se distribuem de acordo com uma distribuição normal padrão. A linearidade dos dados foi analisada graficamente e evidenciou-se que os dados são lineares, ou seja, um MRLM pode ser ajustado, conforme verificado nas Figuras 45 e 46.

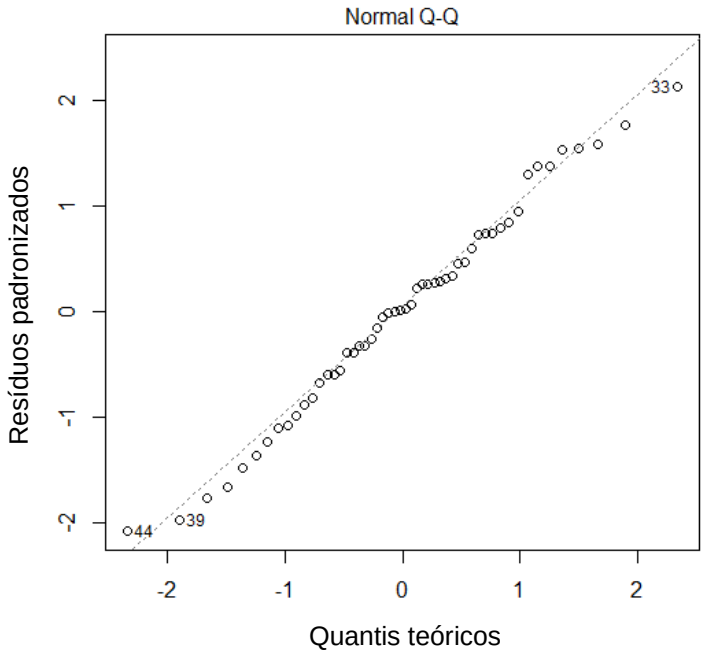


Figura 45: Gráfico dos resíduos padronizados *versus* os quantis teóricos

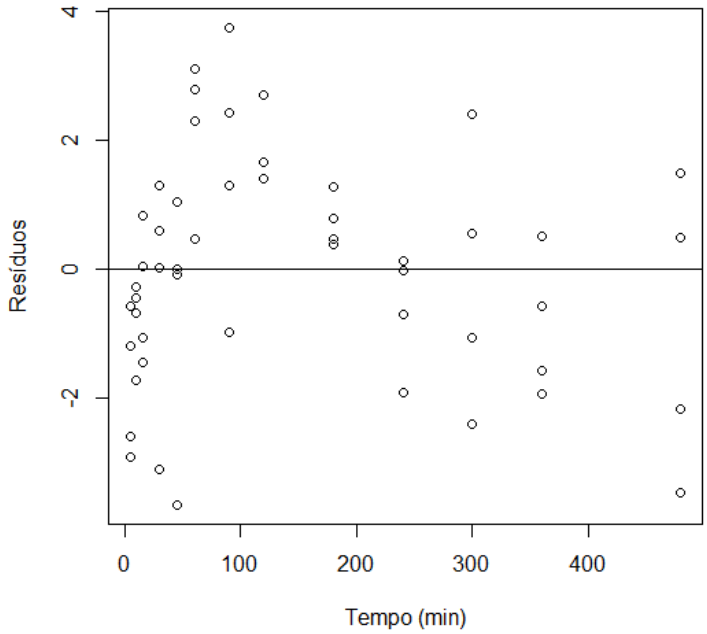


Figura 46: Gráfico do resíduo *versus* o tempo

Em virtude do modelo ajustado não incluir a variável tempo, as interpretações do modelo CAN se limitam a estimar a quantidade adsorvida de forma constante para cada um dos níveis de pH, sempre em relação a referência X, conforme apresentado na Tabela 28.

Tabela 28: Interpretação do pH, sob a equação do modelo

Efeito	Equação derivada
pH 3.5 sobre pH 2,0	$y' = \beta_1$
pH 7,2 sobre pH 2,0	$y' = \beta_2$
pH 10 sobre pH 2,0	$y' = \beta_3$

Com os resultados apresentados na Tabela 29, foi possível constatar que:

- diminuição de 14 $mg.g^{-1}.min^{-1}$ quando alterado pH de 3,5 para 2,0;
- diminuição de 72 $mg.g^{-1}.min^{-1}$ quando alterado pH de 7,2 para 2,0;
- diminuição de 48 $mg.g^{-1}.min^{-1}$ quando alterado pH 10 para pH 2,0.

Na Figura 47 é apresentado o ajuste do modelo de regressão linear dos dados observados *versus* dados preditos e seus respectivos intervalos de confiança de 95%.

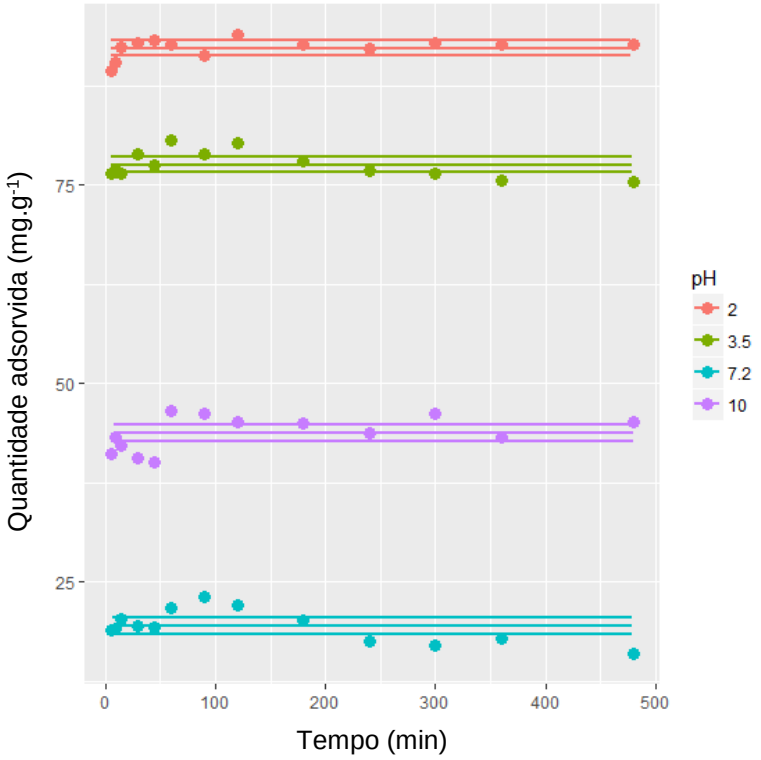


Figura 47:Gráfico do modelo de regressão linear múltipla ajustado.

A avaliação do ajuste para os dados de Norit® 1240 W foi mais simples, uma vez que os dados são homogêneos e a variável tempo não foi incluída no modelo. Os dados se ajustaram às retas da regressão e os intervalos de confiança incluem os dados para todos os pH.

Os intervalos de confiança são visivelmente menores visto que os dados se distribuíram de maneira uniforme em torno da média.

5.8.2 Influência da temperatura no processo de adsorção

A análise estatística sobre a influência da temperatura foi realizada com os resultados experimentais obtidos nos ensaios da termodinâmica de adsorção para os materiais carvão ativado Norit® 1240 W em solução com pH 2,0 e 7,2 e bagaço de cana-de-açúcar carbonizado em solução com pH 2,0.

Na Tabela 29 são apresentados os valores dos dados termodinâmicos, mediana, máximo e mínimo do carvão ativado Norit® 1240 W em solução com pH 2,0.

Tabela 29: Tabela de valores de mediana, mínimo e máximo para o carvão ativado Norit® 1240 W pH 2,0.

Temperatura ºC	Mediana	Mínimo	Máximo
25	67,27	20,21	134,05
35	68,84	20,83	122,85
45	70,45	21,96	104,29
55	61,46	18,57	104,70

Na Figura 48 é apresentada a representação gráfica por boxplot do carvão ativado Norit® 1240 W em solução com pH 2,0.

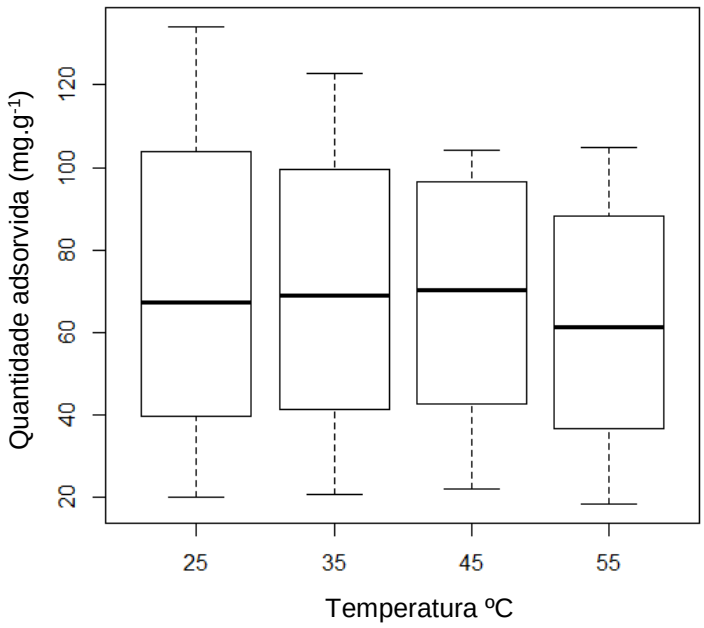


Figura 48: Boxplot da influência da temperatura do carvão ativado Norit® 1240 W, pH 2,0.

Foi possível notar o melhor desempenho do carvão ativado Norit® 1240 W na adsorção do ácido acetilsalicílico quando a temperatura foi aumentada para 45 ºC (mediana de 70,45 $mg.g^{-1}$) Porém nas demais temperaturas a mediana resultou na faixa de 61,46 a 68,84 $mg.g^{-1}$.

Os valores de mínimo apresentaram diferença pouco significativa, variando na faixa de 18,57 a 21,96 $mg.g^{-1}$. Por outro lado na temperatura de 45 ºC foi verificado o maior valor da quantidade adsorvida de AAS em $mg.g^{-1}$.

Para os valores de máximo, a diferença foi significativa, com valores de 104,70 $mg.g^{-1}$ para 55 ºC e 134,05 $mg.g^{-1}$ para 25 ºC.

De acordo com os ensaios de termodinâmica, a reação de adsorção do AAS ocorreu de forma favorável e espontânea apenas na temperatura de 25 ºC.

A análise estatística corroborou que o adsorvente carvão ativado Norit® 1240 W apresentou quantidade adsorvida significativa e de pouca variação em todas as temperaturas avaliadas. Este fato pode ser explicado, mais uma vez, pelas características texturais do material, composto por microporos e mesoporos e maior área superficial, quando comparada a dos demais adsorventes. Além destas características, a adsorção foi favorecida pela atração entre a superfície do adsorvente e a molécula do ácido acetilsalicílico (molécula na forma protonada pela presença de H^+) em pH 2,0.

Na Tabela 30 são apresentados os valores do ensaio termodinâmico, mediana, máximo e mínimo do carvão ativado Norit® 1240 W em solução com pH 7,2.

Tabela 30: Tabela de valores de mediana, mínimo e máximo para o carvão ativado Norit® 1240 W pH 7,2.

Temperatura ºC	Mediana	Mínimo	Máximo
25	15,53	9,72	51,04
35	30,48	14,35	33,54
45	28,68	14,28	42,90
55	6,61	-31,36	25,06

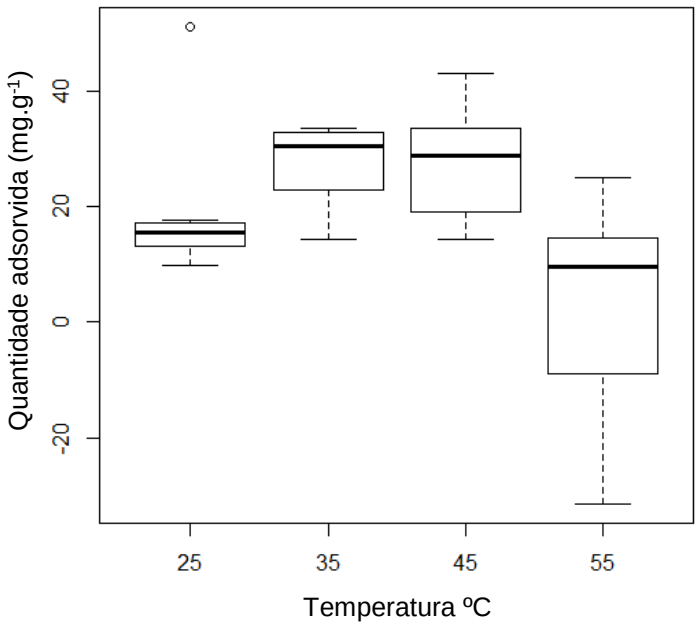


Figura 49: Boxplot da influência da temperatura do carvão ativado Norit® 1240 W, pH 7,2.

Na Figura 49 é possível notar a influência da temperatura no processo de adsorção em pH=$_{PCZ}$. Nas temperaturas 35 ºC e 45 ºC foram observados os maiores valores de quantidade adsorvida de ácido acetilsalicílico em $mg.g^{-1}$, com medianas de 30,48 e 28,68 $mg.g^{-1}$ respectivamente. Nas temperaturas de 25 ºC e 55 ºC as medianas apresentaram diferença significativa, e os valores resultaram em 15,53 e 9,61 $mg.g^{-1}$, respectivamente.

Os valores mínimos, variaram de -31,36 a 14,35 $mg.g^{-1}$ apresentando diferença significativa. O menor valor mínimo foi verificado à temperatura de 55 ºC. Os valores máximos também apresentaram diferença significativa e variaram de 25,09 a 51,04 $mg.g^{-1}$.

Nestas condições, a capacidade adsortiva pode ser compreendida pela forma em que a molécula do ácido acetilsalicílico se apresenta em meio aquoso neutro, desprotonada pela presença de OH^-, ou seja, ocorrendo repulsão entre a superfície do adsorvente e a molécula do adsorvato.

Foi possível observar que a temperatura influenciou significativamente no processo da adsorção. Este parâmetro está diretamente relacionado às relações

de equilíbrio de reação, uma vez que afeta a agitação das moléculas do sistema, interferindo nas forças de atração e repulsão entre o adsorvente e o adsorvato.

De acordo com os ensaios de termodinâmica, a adsorção ocorreu de forma espontânea, com ΔGº negativo à temperatura de 55 ºC.

Na Tabela 31 são apresentados os valores de mediana, máximo e mínimo, do ensaio termodinâmico do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado em solução com pH 2,0.

Tabela 31: Tabela de valores de mediana, mínimo e máximo para o bagaço de cana-de-açúcar em pH 2,0.

Temperatura ºC	Mediana	Mínimo	Máximo
25	22,97	5,11	64,15
35	15,02	6,16	17,16
45	41,04	13,05	60,85
55	15,41	4,03	22,20

Na Figura 50 é apresentada representação gráfica por gráfico boxplot do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado em solução com pH 2,0.

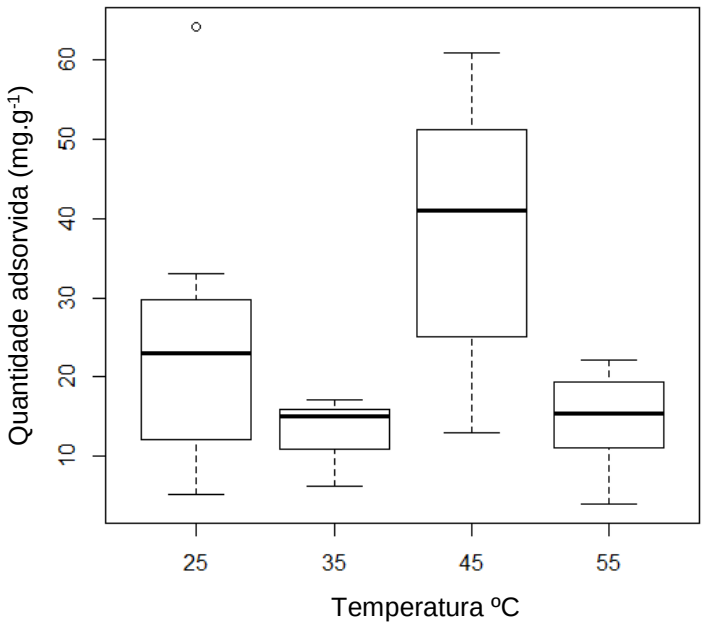


Figura 50: Boxplot da influência da temperatura do bagaço de cana-de-açúcar carbonizado em pH 2,0.

Na Figura 50 notou-se melhor desempenho da adsorção à temperatura de 45 ºC, com mediana de 41,04 $mg.g^{-1}$ e a menor eficiência ocorreu nas temperaturas de 35 ºC e 55 ºC com valores da mediana de 15,02 e 15,41 $mg.g^{-1}$ respectivamente.

A temperatura de 45 ºC foi a única na qual o processo de adsorção não ocorreu de forma espontânea, embora, o processo adsortivo tenha apresentado maior quantidade adsorvida do ácido acetilsalicílico, 60 $mg.g^{-1}$, conforme Figura 30.

Conforme verificado a adsorção não se mostrou eficiente com o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e carbonizado, o que pode ser explicado pela ausência de área superficial interna, como mostrado na análise de adsorção/dessorção de nitrogênio. A superfície deste adsorvente é composta de macro, meso e microposos, ou seja, irregular, desfavorecendo a adsorção. A adsorção ocorreu somente na área externa do adsorvente.

A adsorção em solução com pH 2,0, ocorre pelo mesmo fato explicado no carvão ativado.

Tabela 32: Tabela das principais análises realizadas neste trabalho

	CAN	BCN	BCC
Microscopia Eletrônica de Varredura	Estrutura heterogênea dividida em partes lisas e rugosas e grande porosidade	-	Estrutura fibrosa e irregular
Adsorção e dessorção de N_2	Isotermas do tipo I, com histerese H4 caracterizando material microporoso associado com pequena mesoporosidade. Área superficial específica de 1023,65 $m^2.g^{-1}$.	Irregularidade das isotermas devido a estrutura do material. Ausência de classificação segundo a IUPAC. Área superficial específica de 2,02 $m^2.g^{-1}$.	Irregularidade das isotermas, baixa área superficial específica. Ausência de classificação segundo IUPAC.
Método de Boehm	Pouco sensíveis aos grupos carboxílicos, lactônicos, fenólicos e básicos, pH_{PCZ} 7,2.	Grupos ácidos e básicos não identificados, pH_{PCZ} 5,9.	Grupos ácidos e básicos não identificados, pH_{PCZ} 7,02.
Espectroscopia de infravermelho			
Determinação do tempo de equilíbrio e efeito do Ph	Tempo de equilíbrio para todos os pH de 120 min. O aumento do pH diminui a quantidade adsorvida.	Tempo de equilíbrio de 120 min para todos os pH. O aumento do pH diminui a quantidade adsorvida.	Tempo de equilíbrio de 150 min para todos os pH. O aumento do pH diminui a quantidade adsorvida.
Cinéticas de adsorção	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para todos os pH estudados.	-	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para pH 2,0 e 3,5.
Isotermas de adsorção	Modelo Langmuir-Freundlich	-	Modelo Langmuir-Freundlich para pH 2,0 e modelo de Freundlich para pH 3,5.
Termodinâmica de adsorção	Maior adsorção em temperaturas de 25 ºC e 35 ºC, em pH 2,0.	-	Maior adsorção em temperatura 45 ºC, em pH 2,0.
Cinética de dessorção	Modelo pseudo-segunda ordem	-	Não foi possível o ajuste devido o alto valor do erro padrão.
Ciclos de adsorção e dessorção	Adsorção é maior somente no 1º ciclo. A partir do 2º ciclo a dessorção é maior, o agente regenerante consegue romper as forças de ligação. Não há possibilidade de reutilização do material pelos métodos analisados.	-	Tem maior eficiência de adsorção comparado com a dessorção. Não há possibilidades de reutilização do material pelos métodos analisados.
Análise estatística do pH	Em pH ácido a quantidade adsorvida foi maior quando comparado com pH básico.	Em pH ácidos a quantidade adsorvida foi maior quando comparado com pH básicos.	Em pH ácidos a quantidade adsorvida foi maior quando comparado com pH básicos.
Análise estatística do tempo	A variável tempo não interferiu no processo de adsorção.	A variável tempo interferiu nos 70 primeiros min do processo de adsorção.	A variável tempo interferiu nos 100 primeiros min do processo de adsorção.
Modelos de Regressão Linear Múltipla	Pode ser representado por MRLM R^2 de 0,99.	Pode ser representado por MRLM R^2 de 0,96.	Pode ser representado por MRLM R^2 de 0,97.

6. CONCLUSÕES

Com o desenvolvimento deste trabalho pode-se concluir que:

O carvão ativado Norit® 1240 W *in natura* removeu eficientemente o ácido acetilsalicílico em solução aquosa com pH de 2,0 e 3,5, 92,88 e 77,80 $mg.g^{-1}$, respectivamente.

O bagaço de cana-de-açúcar carbonizado obteve melhor remoção em pH de 3,5, de 57,15 $mg.g^{-1}$. O bagaço de cana-de-açúcar *in natura* não apresentou remoção significativa do fármaco estudado, provavelmente devido a menor área superficial específica, volume de microporos e quantidade de grupos de nitrogênio na superfície quando comparadas àquelas verificadas para o carvão ativado comercial.

O bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo abundante em nosso país e pouco valorizado. Esse material, embora não obteve valores de adsorção do ácido acetilsalicílico altos quando comparados com o carvão ativado, renderam quantidades significativas em pH ácidos (como já citados anteriormente), apenas com um processo de funcionalização térmica, ou seja, um método simples e barato, possibilitando estudos de adsorção para outros tipos de adsorvatos.

A caracterização textural dos adsorventes em estudo demostrou que o carvão ativado é significativamente microporoso com pequena contribuição de mesoporos, quando comparado à do bagaço de cana-de-açúcar, o que pode explicar a maior remoção do ácido acetilsalicílico em meio aquoso em todos os pH estudados.

Os resultados cinéticos do carvão ativado Norit® 1240 W e bagaço de cana-de-açúcar carbonizados apresentaram ajuste pelo modelo de pseudo-segunda ordem, com maiores valores do coeficiente de correlação (R^2) em relação ao de pseudo-primeira ordem. Com o ajuste pelo modelo de pseudo-segunda ordem verificou-se maior adsorção do ácido acetilsalicílico nos ensaios com pH 2,0 e 3,5 em comparação ao pH 10,0. Em pH neutro e básico a molécula

do AAS está na forma desprotonada, pela presença de OH^-, ocorrendo repulsão eletrostática, justificando a menor remoção.

No estudo da influência do pH, verificou-se diminuição na eficiência de remoção com o aumento do pH para o carvão ativado Norit® 1240 W e bagaço de cana-de-açúcar carbonizado. Este fato pode estar relacionado com o pH da solução do AAS. Para $pH<pH_{PCZ}$, as amostras possuem carga superficial positiva ocorrendo atração entre a superfície do adsorvente e a molécula do AAS, e $pH>pH_{PCZ}$ as amostras apresentam carga superficial negativa, ocorrendo a respulsão entre adsorvente e adsorvato.

Os ensaios de equilíbrio revelaram melhor ajuste da adsorção do ácido acetilsalicílico no carvão ativado Norit® 1240 W com o modelo de Langmuir-Freundlich para todos os pH estudados. O mesmo comportamento foi verificado para o bagaço de cana-de-açúcar carbonizado em pH 2,0; e com o modelo de Freundlich para pH 3,5.

No estudo termodinâmico do carvão ativado Norit® 1240 W, foi verificado que a temperatura influenciou significativamente o processo de adsorção, com melhor eficiência na temperatura de 45 ºC. Nos ensaios com bagaço de cana-de-açúcar carbonizado em pH 2,0 e carvão ativado Norit® 1240 W em pH 7,2, foi verificada a influência da temperatura na adsorção de AAS. Valores de ΔG^o negativos indicaram processo espontâneo e favorável, e os valores positivos de ΔH^o e ΔS^o sugerem aumento da desordem da interface sólido/líquido e natureza endotérmica.

O melhor ajuste cinético da dessorção do ácido acetilsalicílico com o carvão ativado foi obtido para o modelo de pseudo-segunda ordem, com R^2 0,96. Para o bagaço de cana-de-açúcar os resultados não se ajustaram a qualquer um dos modelos, com valores de erro padrão superiores aos das constantes (k_d).

O processo de dessorção mostrou ser mais rápido que o processo de adsorção para os materiais adsorventes em estudo. Além disso, a partir dos ciclos de adsorção e dessorção notou-se que na etapa de adsorção, a interação carvão ativado/fármaco pode ocorrer tanto por interações fortes quanto por interações fracas. Nos ciclos com o bagaço de cana-de-açúcar carbonizado, a interação entre o adsorvente/adsorvato ocorreu principalmente por ligações fracas.

Os ciclos também mostraram que não há possibilidade de reutilizar o carvão ativado no processo de adsorção nas condições estudadas, visto que a quantidade adsorvida é maior no primeiro ciclo, e nos demais ocorreu predominantemente a dessorção do AAS. Para o BCC, os ciclos também mostraram que o material não foi vantajoso para a reutilização, visto que os processos de adsorção/dessorção não permaneceram constantes.

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se:

- Modelagem da estrutura do ácido acetilsalicílico
- Funcionalizações a fim de aumentar a área superficial específica do bagaço de cana-de-açúcar
- Espectroscopia de Raman
- Espectro de massa da solução contendo ácido acetilsalicílico.

REFERÊNCIAS

ABDOLALI, A. NGO, H, H. GUO, W. ZHOU, J, L. DU, B. WEI, Q. WANG, X, C. Characterization of multi-metal binding bio sorbent: chemical modification and desorption studies. **Bioresource Technology.** V. 193, p. 477-487. 2015.

AGUIAR, J. E. **Remoção de corantes têxteis utilizando adsorventes nanoporosos.** 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará. 2012.

AHMAD, R.; KUMAR, R. Conducting polyaniline/iron oxide composite: a novel adsorbent for the removal of amido black. **Journal of Chemical and Engineering**. V. 55, n. 9, p. 3489-3493, 2010.

AHMED, M. J.; THEYDAN, S. K. Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis. **Journal of theTaiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 1, p. 219–226, 2014.

AL-AOH, H. A. et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon fiber prepared from coconut husk: isotherm, kinetics and thermodynamics studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 1–13, 2013.

ALDER, A. C.; BRUCHET, A.; CARBALLA, M.; CLARA, M.; JOSS, A.; LÖFLER, D.; McARDELL, C. S.; MIKSCH, K.; OMIL, F.; TUHKANEN, T.; TERNER, T.A. Consumption and Occurrence. In: TERNES, T. A.; JOSS, A. Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micro pollutants in urban water management. **London: IWA Publishing**. 2006.

ÁLVAREZ-TORRELLAS, S. RIBEIRO, R. S. GOMES, H. T. OVEJERO, G. GARCÍA, J. Removal of antibiotic compounds by adsorption using glucerol-based carbon materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 296, p. 277-288. 2016.

ANDREOZZI, R; RAFFAELE, M; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photo degradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, p.1319-1330. 2003.

ANIA.C.O; PARRA.J.B; PIS.J.J, Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive Capacities of Activated Carbons f1or Phenolic Compounds Removal. **Fuel Processing Technology**, v.77-78, p.337-343, 2002.

ANOOP KRISHNAN, K.; SREEJALEKSHMI, K. G.; BAIJU, R. S. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10239–10247, Nov. 2011.

APPEL, Chip; MA, Lena Q.; RHUE, R. D.; KENNELLEY, Elizabeth. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v.113, p.77 – 93, 2003.

ARAUJO, A. L. P. et al. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. **Scientia Plena**, v. 5, n. 12, p.6. 2009.

ASSUNPÇÃO, G.A. POÇO, J.G. FERNÁNDEZ-FELISBINO, R. CARDOSO, D. GOMES, E.L. Study of acetylsalicylic acid adsorption using Molecular Sieves. **Adsorption Science & Technology**, v. 33, p. 203-221. 2014.

ASTM - AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. D 3838-1980: Standard Test Method for pH of Activated Carbon. 1999.

_____. D 2866-1994/1998: Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon.

_____. D 2867-2004: Standard Test Method for Moisture in Activated Carbon. 2004.

_____. D 5832-1998/2003: Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated
Carbon.

BACCAR, R. SARRÀ, M. BOUZID, J. FEKI, M. BLÁNQUEZ, P. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural byproduct. **Chemical Engineering Journal**, v. 211-212, n. 2012, p. 310–317, 2012.

BAETTKER, E. C. **Avaliação do desempenho de filtros anaeróbios preenchidos com diferentes meios suportes no tratamento de água residuária sintética.** 2015. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2015.

BAGREEV, A.; ADIB, F.; BANDOSZ, T. J. pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H2S removal from moist air streams. **Carbon**, v. 39, n. 12, p. 1897-1905, 2001.

BANSAL, R. C; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.

BAUMAN, R. P. **Introdução ao equilíbrio termodinâmico**. São Paulo: E. Blucher, 1972.

BAUTISTA-TOLEDO, I. GARCÍA, M. A. F. MORENO-CASTILLA, C. FERNAÁNDEZ, F. J. Bisphenol a removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science & Technology,** v. 39, p. 624-6250. 2005.

BENINATI, S. SEMERANO, D. MASTRASOTINO, M. Adsorption of paracetamol and acetylsalicylic acid onto commercial activated carbons. **Adsorption Science & Technology**, v. 26, p. 721-734. 2008.

BEZERRA, R. D. S. SILVA, M. M. F. MORAIS, A. I. S. SANTOS, M. R. M. C. AIROLDI, C. SILVA, E. C. Natural celulose for ranitidine drug removal from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 605-611. 2014.

BHATNAGAR, A; HOGLAND, W.; MARQUES, M; SILLANPAA, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v.219, p.499–511, 2013.

BHADRA, B. N. AHMED, I. KIM, S. JHUNG, S. H. Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon. **Chemical Engineering Journal**, In Press, Accepted Manuscript, 2016.

BILBA, K. OUENSANGA, A. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 38, p. 61-73. 1996.

BLAKER, C. PASEL, C. LUCKAS, M. DREISBACH, F. BATHEN, D. Investigation of load-dependent heat of adsorption of alkanes and alkenes on zeolites and activated carbon**. Microporous and Mesoporous Materials**. IN press, Accepted Manuscript, 2017.

BLASIOLI, A. et al. Removal of sulfamethoxazole sulfonamide antibiotic from water by high silica zeolites: A study of the involved host–guest interactions by a combined structural, spectroscopic, and computational approach. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 419, n.1, p. 148–159, 2014.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, p. 145-149. 2002.

BONI, H. T. **Aplicação de biomassa na redução do teor de óleos e graxas presentes em efluentes aquosos**. 2012. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

BOUWER, E. J.; COELHAN, M; YU, J. T. Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. **Agricultural water management**, v.86, p.72–80, 2006.

BRANDÃO, Poliana C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes.** 2006. 160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, 2006.

BONASSA, G. SCHNEIDER, L. T. ALVES, H. J. MEISER, T. R. W. FRIGO, E. P. TELEKEN, J. G. Sugarcane bagasse ash for waste cooking oil tratamento aplications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V. 4, p. 4091-4099. 2016.

BUSER H.R., POIGER T., MÜLLER M.D. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake. **Environ. Science. Technology**, v.32, p.3449-3456, 1998.

CANILHA, L. CHANDEL, A. K. MILESSI, T. S. S. ANTUNES, F. A. F. FREITAS, W. L. C. FELIPE, M. G. A. SILVA, S. S. Bioconversion of sugarcane biomass into ethanol: an overview about composition, pretreatment methods, detoxification of hydrolysates, enzymatic scarification, and ethanol fermentation. **Journal of Biomedicine ant Biotechnology.** V. 2012. P. 1-15. 2012.

CABRITA, B. R. MESTRE, A. S. FONSECA, I.M, CARVALHO, A.P. ANIA, C.O. Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, p. 249-255. 2010.

CAMBUIM, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H3PO4 e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações.** 2009. 137 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, 2009.

CARVALHO, D, S. **Estudo da dessorção seletiva de corante reativo em carvão ativado.** 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Maringá. 2013.

CAPART, R.; KHEZAMI, L.; CHETOUANi, A.; TAOUK, B. Production and characterization of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan**. Powder Technology**, v.157 p. 48 – 56, 2005.

CARRARA, C. et al. Fate of Pharmaceutical and Trace Organic Compounds in Three Septic System Plumes**. Environment. Science Technology**, v.42, p. 2805–2811. 2008.

CASTILLA.M.C, **Eliminación de Contaminantes Orgânicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón**. Departamento de Quimica Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

CLAUDINO A. **Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. 2003.

CIOLA R. **Fundamentos da catálise**. 1ª edição, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.

CIONEK, C. A**. Avaliação de carvões ativados de diferentes naturezas para a adsorção de corante têxtil**. 2013. 96 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2013.

CHAO, Y. et al. Application of graphene-like layered molybdenum disulfide and its excellent adsorption behavior for doxycycline antibiotic. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, n. 1, p. 60–67, 2014.

CHEREMISINOFF, P. S.; ELLERBUSCH, F. **Carbon Adsorption Handbook**. Michigan, USA: Ann Arbor Science, p. 1054, 1978.

CHOMA J, JARONIEC M. Characterization of nanoporous carbons by using gas adsorption isotherms. In: Bandosz TJ, editor. Activated carbon surfaces in environmental remediation, Oxford: **Elsevier**, v. 7, 107–58, 2006.

COUTINHO.B.M.F; GOMES.S.A; TEIXEIRA.G.V. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno, **Química Nova**, v. 24, nº 6, p. 808-818, 2001.

COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment.** USA : Lewis Publishers, 1999.

COOPER, E. R. SIEWICKI, T. C. PHILLIPS, K. Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment. **Science Total Environment.** V. 398, p. 26-33, 2008.

CUNHA, F. A. **Fármacopéia Brasileira**. São Paulo: Organização Andrei Editora S.A, 1977.

DALAI, A.K.; AZARGOHAR, R. Production of activated carbon from Luscar char: Experimental and modeling studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.85, p.219–225, 2005.

DAI, M. Mechanism of Adsorption for Dyes on Activated Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 198, n. 1, p. 6–10, 1998.

DALRYMPLE, O K.; YEH, D. H; TROTZ, M. A; Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.82, p.121-134, 2007.

DARWEESH, T. M. AHMED, M. Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. V. 138, p. 139-145, 2017.

DATT, A. **Applications of mesoporous silica and zeolithes for drug delivery**. 182p. Masters dissertation – University of Iowa. 2012.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-Carboximetil quitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764–770, 2011.

DRESSMAN, J B.; KIEHM, K; Evaluation of Drug Adsorption to Membrane Filters under Biowaiver Test Conditions. **Dissolution Technologies**, p.13-17, 2008.

DIZGE, N. AYDINER, C. DEMIRBAS, E. KOBYA, M. KARA, S. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetics and equilibrium studies**. Journal oh Hazardous Materials**, v. 150, p. 737-746, 2008.

DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. **Series on Chemical Engineering: Australia**, v. 2, 913 p. 1998.

DOGAN, M. ALKAN, M. DEMIRBAS, O. OZDEMIR, Y. OZMENTIN, C. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions**. Chemical Engineering Journal**, v.124, p.89–101, 2006.

EL-HENDAWY, ABDEL-NASSER A.; SAMRA, S.E.; GIRGID, B.S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and Surfaces**, v.180, p.209-221, 2001.

ERNESTO, V. A. R. T. **Caracterização térmica do bagaço de cana-de-açúcar visando aproveitamento energético**. 2009. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, 2009.

ERŞAN, M. BAGDA, E. BAGDA, E. Investigation of kinetic and thermodynamic characteristics of removal of tetracycline with sponge like, tannin cryogels. **Colloids Surf. B. Biointerfaces**. V. 104, p. 75-82. 2013.

ESTEVES, P. J. **Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com H2SO4 diluído em reator piloto aquecido por vapor direto**. 2011. 93 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2011.

FAGUNDES, T. **Estudo da Interação de Polímero Quitosana-ferro (III)-Reticulado com íons inorgânicos em meio aquoso**. (Dissertação de mestrado), Universidade do Vale do Itajaí, SC.2007.

FALCO, C. MARCO-LOZAR, J. P. TORRES, D. S. MORALLÓN, E. AMORÓS, D. C. TITIRICI, M. M. CASTELLO, D. L. Tailoring the porosity of chemical activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature. **Carbon**. V. 62, p. 346-355. 2013.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 849–854, 2004.

FEDOROVA, G. GRABIC, R. NYHLEN, J. JARHULT. J. D. SODERSTROM, H. Fate of three anti-influenza drugs during ozonation of wastewater effluents – degradation and formation of transformation products. **Chemosphere**. V. 150, p. 723-730. 2016.

FERREIRA, B. C. S. TEODORO, F. S. MAGESTE, A. B. GIL, L. F. FREITAS, R. P. GURGEL, L. V. A. Application of a new carboxylate-

functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of Crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products**. V. 65, p. 521-354. 2015.

FERREIRA, C. I. A. CALISTO, V. C. SANTOS, S. M. CUERDA-CORREA, E.M. OTERO, M, NADAIS, H. ESTEVES, V. I. Application of pyrolysed agricultural biowastes as adsorbents for fish anaesthetic (MS-222) removal from water. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 313-324, 2015.

FENT, K.; WESTON, A. A; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)**, v. 76, n. 2, p. 122–59. 2006.

FERNANDES, K. D. A. N. Uso de carvão ativado de endocarpo de coco no tratamento de água. **Revista da Graduação**, v. 3, n. 2 ,2010.

FERNANDES R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

FIGUEIREDO, J. L. RIBEIRO. R. F. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FIGUEIREDO, P. L. M. **Adsorção de ibuprofeno e ácido clofíbrico em carvões activados.** Dissertação (Mestrado em Química). 2012. 121f. Universidade Nova de Lisboa, 2012.

FLORES, A. V. et al. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade** – Vol. VII nº. 2, 2004.

FOCAZIO, M. J. et al. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II Untreated drinking water source**. Science of The Total Environment**, v. 402, p. 201 – 216, 2008.

FONSECA, B. G. **Destoxificação biológica de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar empregando as leveduras *Issatchenkia occidentalis* e *Issatchenkia orientalis*.** 2009.

110 p. Dissestação (Mestrado em Microbiologia Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2009.

FOO, K. Y. ; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems –a Review. **Chemical Engineering Journal**. V. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FOUST S.A., WENZEL A., CLUMP W.C., MAUS L., ANDERSEM B.L. **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

FREDERICCI, C. LENZ E SILVA, G. F. B. INDELICATO, R. L. NETO, J. B. F. RIBEIRO, T. R. LANDGRAF, F. J. G. **Caracterização de cinzas de bagaço de cana como matéria prima para a produção de cerâmica.** IX Brazillian Symposium on Glass and Related Materiais. p. 136-149, 2012.

FUKAHORI, S. FUJIWARA, T. ITO, RYUSEI, FUNAMIZO, N. pH-Dependent adsorption of sulfa drugs on high sílica zeolite: Modeling and kinetic study. **Desalination**, v. 275, p. 237-242, 2011.

FU, Z. HE, C. HUANG, J. LIU, Y. N. Polar modified post-cross-linked resin and adsorption toward salicylic acid from aqueous solution: Equilibrium, kinetics and breakthrough studies. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 451, p. 1-6. 2015.

FUSTER, V. SWEENY, J. M. Aspirin: a historical and contemporary therapeutic overview. **Circulation**. V. 123, p. 768-778, 2011.

GALHETAS, M.; MESTRE, A. S.; PINTO, M. L.; GULYURTLU, I.; LOPES, H.; CARVALHO, A. P. Chars from gasification of coal and pine activated with K2CO3: acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions. **Journal of colloid and interface science**, v. 433, p. 94–103, 2014.

GARCIA, A.I.; OTERO, M.; ROZADA, F. Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: Production and optimization. **Journal of Hazardous Materials**, v.124, p.181–191, 2005.

GARD, U.K, KAUR, M.P, GARG, V.K. SUD, D. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p.60-68. 2007.

GERÇEL, O. OZCAN, A. OZCAN, A. S. GERÇEL, H. F. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia Rigida by H2SO4 activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. **Applied surface Science,** v. 253, n. 11, p. 4843, 2007.

GIL, E. S.; MATHIAS, R. O. Classificação e Riscos Associados aos Resíduos Químico – Farmacêuticos**. Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 2, nº 2, p. 87-93. 2005.

GIUSTO, L. A. R**. Obtenção de carvão ativado a partir de fuligem de bagaço de cana-de-açúcar para aplicações ambientais.**2015. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Alfenas. 2015.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M.V. B. Corantes Têxteis**. Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.

GILES, C.H. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. 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)**, v. 846, p. 3973–3993, 1960.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

GREGG, S. J.; Sing, S. W. **Adsorption, surface area and porosity**; Academic Press: London, 1982.

GONÇALVES, G. C. MENDES, E. S. PEREIRA, N. C. SOUSA, J. C. Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melaço de cana-de-açúcar. Acta Scientiarum. Technology, v. 28, p. 21-27, 2006.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

GURSES, A.; DOGAR, Ç.; KARACA, S.; AÇIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R.; Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. seeds

and its adsorption characteristics for dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 131, p.254–259, 2006.

GUO, Y.; KAPLAN, S. and KARANFIL, T. The significance of physical factors on the adsorption of polyaromatic compounds by activated carbons. **Carbon,** V. 46, nº. 14, p. 1885-1891. 2008.

GUO, D. SHI, Q. HE, B. YUAN, X. Different solvents for the regeneration of the exhausted activates carbon used en the tratament of coking wastewates. **Journal of Hazardous Materials**. V. 186, p. 1788-1793. 2011.

GUSMÃO, K. A. G. GURGEL, L.V .A. MELO, T. M. S. CARVALHO, C. F. GIL, L.F. Adsorption studeis etherdiamine onto modified sugarcane bagasse in aqueous solution**. Journal of Environmental Management**. V. 133, P. 332-342. 2014.

HAFSHEJANI, L. D. HOOSHMAND, A. NASERI, A. A. MOHAMMADI, A. S. ABBASI, F. BHATNAGAR, A. Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar**. Ecological Engineering**. V. 95, p. 101-111. 2016.

HAMES, B. R. THOMAS, S. R. SLUITER, A. D. ROTH, C. J. TEMPLETON, D. W. Rapid biomass analysis. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. V. 105/108, p. 5-16, 2003.

HAMDAOUI, O.; OUALID, S. F.; CHINA, M. M.; NAFFRECHOUX, E. Sorption of Malachite Green by a Novel Sorbent, Dead Leaves of Plane Tree: Equilibrium and Kinetic Modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, 73 – 84, 2008.

HAMMED, B.H.; NJOKU, V.O.; Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H3PO4 for 2,4 dichlorophenoxyacetic acid adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v.173, p.391–399. 2011.

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

HOLLENDER, J. ZIMMERMANN, S. G.; KOEPKE, S. KRAUSS M. MCARDELL, C. S. ORT, C. SINGER, H. GUNTEN, U. V.; SIEGRIST, H. Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment

Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration**. Environmental Science & Technology**, v.43, p.7862–7869. 2009.

HAMDAOUI, O.; OUALID, S. F.; CHINA, M. M.; NAFFRECHOUX, E. Sorption of Malachite Green by a Novel Sorbent, Dead Leaves of Plane Tree: Equilibrium and Kinetic Modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, p. 73 – 84. 2008.

INGLEZAKIS V.J. **Adsorption, ion exchange and catalysis – design of operations and environmental applications**. Ed. Stavros G. Poulopoulos. 2006.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G., “Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area”. **Journal of colloid and interface science**. V. 337, n. 1, p. 32-8, 2009.

IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, **Recommendations. Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JAGUARIBE, Emerson Freitas; MEDEIROS, Luciana de Lucena; BARRETO, Maria da Conceição Silva; ARAÚJO, Liliane Pequeno de. The Performance of Activated Carbons From Sugarcane Bagasse, Babassu and Coconut Shells. IN: Removing Residual Chlorine.João Pessoa. **Anais…** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v. 22, n. 01, p. 41-47. 2005.

JAIN, R.; GUPTA, V. K.; SIKARWAR, S., “Adsorption and desorption studies on hazardous dye Naphthol Yellow S”. Journal of Hazardous Materials, v. 182, p. 749-56, 2010.

JENKINS, B. M; BAXTER, L.L.; MILES JR, T.R.; MILES, T. R. Combustion Properties of Biomass. Fuel Processing Technology. **Elsevier**, v. 54, p. 17-46, 1998.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A., Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**. V. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

KALDERIS, D. BETHANIS, S. PARASKEVA, P. Diamadopoulos, e Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times, **Bioresource Technology**, v. 99, nº 15, p. 6809-6816, 2008.

KALINKE, A. C. JUNIOR, L. M. DESCARTE DE MEDICAMENTOS: SITUAÇÃO ATUAL, IMPACTOS E CONHECIMENTO DA POPULAÇÃO. **Revista Saúde e Pesquisa**, v. 7, p. 525-530, 2014.

KARNITZ, O. J. GURGLE, V. A. MELO, J. C. P, BOTARO, V. R. MELO, T. S. GIL, R. P. F. GIL, L. F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**. V. 98, p. 1291-1297. 2007.

KARUNARATHNE, H. D. S. S. AMARASINGHE, B. M. W. P. K. Fixed bed adsorption column studies for the removal of aqueous phenol from activated carbon prepared from sugarcane bagasse. **Energy Procedia**. V. 34, p. 83-90. 2013.

KHALILI, N. R.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAŚ, J. Production of microand mesoporous activated carbon from paper mill sludge. I. Effect of zinc chloride activation. **Carbon**, v. 38, p. 1905–1915, 2000.

KIMURA, K.; TOSHIMA, S.; AMY, G.; WATANABE, Y. Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 245, p. 71–78, 2004.

KIM, Dong-Su; KWON, Young-Shik; SOHN, Seung-Man; SOHN, Myoung-Hoi; KIM, Jim-Wha. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu2+ ion. **Journal of Hazardous Materials**, v. 85, p. 301–315, 2001.

KYZAS, G.Z. KOSTOGLOU, M. LAZARIDIS, N. K. LAMBROPOULOU, D. A. BIKIARIS, D. N. Environmental friendly technology for the removal of pharmaceutical contaminants from wastewaters using modified chitosan adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 248-258. 2013.

KYZAS. G. LAZARIDIS, N. K. KOSTOGLOU, M. Asdorption/dessorption of a dye by a chitosan derivative: Experiments and phenomenological modeling. Chemical Engineering Joural. V. 248, p. 327-336. 2014.

KYZAS, G. Z. FU, J. LAZARIDIS, N. K. BIKIARIS, D. N. MATIS, K. A. New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 87-93, 2015.

KHETAN, S.K.; Collins, T.J Humam Pharmaveuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. **Chemical Reviews**, v.107, p. 2319-2364, 2007.

KRONBERG, Leif; TUHKANEN, Tuula; LINDQVIST, Niina. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. **Water Research**, v.39, p.2219–2228, 2005.

KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge . IV . Update and new approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 337, n. 2, p. 439–448, Sept. 2009.

KUBILAY, S. GURKAN, R. SAVRAN, A. SAHAN, T. Removal of Cu (II), Zn (II) ions from aqueous solutions by adosorption onto natural bentonite. **Adsorption,** v. 13, p. 41-51, 2007.

KÜMMERER K., STEGER-HARTMANN T., MEYER M. Biodegradability of the anti-tumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. **Water Res**, v.31, p.2705-2710, 1997.

KÜMMERER, K. Pharmaceuticals in the Environment – A Brief Summary. **In:** KÜMMERER, K. Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks. Ed.3. 2008.

KÜMMERER, Klaus, The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v.90, p.2354–2366, 2009.

LIANG, W. ZHANG, Y. WANG, X. WU, Y. ZHOU, X. XIAO, J. LI, Y. WANG, H. LI, Z. Asplalt-Derived high surface area activated porous carbons for the effective adsorption separation of ethane and ethylene. **Chemical Engineering Science**. In Press, Accepted Manuscript, 2017.

LIPINSKI, C.A., F. LOMBARDO, B.W. DOMINY, FEENEY, P.J., ‘‘Experimental and Computational Approaches to Estimate Solubility and

Permeability in Drug Discovery and Development Settings''. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.23, p.3-25, 1997.

LIMA, R. S. L. **Remoção de Fármacos e Desreguladores Endócrinos de Águas Naturais por Clarificação Associada à Adsorção em Carvão Ativado em Pó.** 2013. 128 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, 2013.

LIU, X. YU, G. HAN, W. Granular activated carbon adsorption and microwave regerenation for the treatment of 2,4,5-trichlorobiphenyl in simulated soil-washing solution. **Journal of Hazardous Materials.** V. 147, p. 746-751, 2007.

LENG, C. e PINTO, N. G., "An Investigation of the Mechanisms of Chemical Regeneration of Activated Carbon", Industrial Engineering. Chemical. Res., v. 5885, n. 1994, p. 2024-2031, 1996.

LOPES, W. A. FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, nº 4, p. 670-673. 2004.

LU, P. J.; LIN, H.; YU, W.; CHERN, J., "Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption". **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. V. 42, n. 2, p. 305-311, 2011.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V C. AGARWAL, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, v.69, p.210-223. 2006.

MARCZEWSKA-DERYLO, A. BLACHNIO, M. MARCZEWSKI, A. W. SWIATKOWSKI, A. BUCZEK, B. Adsorption od chlorophenoxy pesticides on activated carbon with gradually removed external particle layers. **Chemical Engineering Journal.** V. 308, p. 408-418. 2017.

MANE, V. S.; MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash**. Journal of Environmental Management**, v. 84, p. 390–400, 2007.

MASTRAGOSTINO, Marina; SEMERARO, Domenica, BENINATI, Sabina; Adsorption of Paracetamol and Acetylsalicylic Acid onto Commercial Activated Carbons. **Adsorption Science & Technology**, v.28, p.721-734, 2008

MCCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Enginnering**, nº 7. 1993.

MCGRATH, S. P. LANE, P. W. An explanation for the apparent losses of metals in a long-term field experiment with sewage sludge. **Environmental Pollution**, v. 60. p. 235-256. 1989.

MEDINA, A.R; CÓRDOVA, M.L.F; MOLINA-DIAZ, A. Simultaneous determination of paracetamol, caffeine and acetysalicylic acid by means of a FI ultravioleta pls multioptosensing device. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis,** v. 21, p. 983-992, 1999.

MELILLO, M. PHILLIPS, G. J. DAVIES, J.G. LLOYD, A.W. TENNISON, S.R. KOZYNCHENKO, S. V. The effect of protein binding on ibuprofen adsorption to active carbon. **Carbon**, v. 42, p.656-571, 2004.

MESTRE, A. S. PIRES, J. NOGUEIRA, J. M. F. PARRA, J. B. CARVALHO, A. P. ANIA, C. O. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surfasse chemistry and pore structure. **Bioresource Technology**, v.100, p. 1720-1726. 2009.

MESTRE, A. S. PIRES, R. A. AROSO, I. FERNANDES, E. M. PINTO, M. L., REIS, R. L. ANDRADE, M. A. PIRES, J. SILVA, S. P. CARVALHO, A. P. Activated carbons prepared from industrial pretreated cork: Sustainable dsorbents for pharmaceutical compounds removal. **Chemical Engineering Journal**, v.253, p.408–417, 2014.

MELLO DA SILVA, C. A.; FRUCHTENGARTEN, L.; Riscos químicos ambientais á saúde da criança. **Jornal de Pediatria**, v. 81, p. 205-211. 2005.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Quimica Nova**, v. 32, nº 1, p. 188–197, 2009.

MESTRE, A. S.; BEXIGA, A. S.: PROENCA, M.; ANDRADE, M., PINTO, M. L.; MATOS, I.; FONSECA, I. M. E CARVALHO, A. P. "Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K2CO3: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution." **Bioresource Technology**, v.102, nº 7, p. 8253-8260, 2011.

MESTRE, A. S. PIRES, R. A. AROSO, I. FERNANDES, E. M. PINTO, M. L. REIS, R. L. ANDRADE, M. A. PIRES, J. SILVA, S. P. CARVALHO, A. P. Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal. **Chemical Engineering Journal.** V. 253, p. 408-417, 2014.

MENENDEZ-DIAZ, J.A., Martı´n-Gullo´n, I., 2006. Types of carbon adsorbents and their production. In: Bandosz, T.J. (Ed.), Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Interface Science and Technology. Academic Press, New York, pp. 1–47.

MEZZARI, Isabella A. Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. 2002. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2002.

MESTRE, A. S. PIRES, J. NOGUEIRA, J. M. F. CARVALHO, A. P. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. **Carbon**, v.45, p. 1979-1988, 2007.

MITTAL, A. MITTAL, J. KURUP, L. Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, Tartrazine from aqueous solutions using waste materials—Bottom Ash and De-Oiled Soya, as adsorbents.**Journal of Hazardous Materials**, v.136, p.567–578, 2006.

MONDAL, S. BOBDE, K. AIKAT, K. HALDER, G. Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: Equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies. **Journal of Evironmental Management**. V. 182, p. 581-594, 2016.

MPHAHLELE, K. ONYANGO, M. S. MHLANGA, S. D. Adsorption os aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe/N-CNT/ß-cyclodextrin nanocomopsites synthesized via a benign microwave assisted method. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V. 3, p. 2619-2630. 2015.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. **Dyes and Pigments**, v. 54, n. 1, p. 47–58, 2002.

NENG, N.R. MESTRE, A. S. CARVALHO, A.P. NOGUEIRA, J. M. F. Cork-based activated carbons as supported adsorbent materials for trace level analysis of ibuprofen and clofibric acid in environmental and biological matrices. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 6263-6270. 2011.

NORIT. Norit® 1240 W GAC 1240 W Datasheet. 2007.

OZDES, D. GUNDOGBU, A. KEMER, B. DURAN, C. SENTURK, H. B. SOYLAK, M. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by a waste mud from copper mine industry: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials.** V. 166, p. 1480-1487. 2009.

OLIVEIRA L.C.A., RIOS R.V.R.A., FABRIS J.D., GARG V., SAPAG K., LAGO R.M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, v. 40, p. 2177-2173, 2002.

PANDEY, C.R. SOCCOL, P. NIGAM, V.T. Soccol. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. **Bioresour. Technology**. V.74 (1), p. 69–80. 2000.

PAULA, L. E. R.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of Residues from Plant Biomass for use in Energy Generation. **Cerne**, v. 17, n. 2, p. 237-246. 2011.

OTKER, H. M., AKMEHMET-BALCIOGLU, I. Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite. **Journal of Hazardous Materials,** V.122, n. 3, p. 251–258, 2005.

PENG, X. HU, F. DAI,H. XIONG,Q. XU, C. Study of the adsorpition mechanisms of ciprofloxacin antibiotics onto graphitic orderer mesoporous carbons. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 65, p. 472-481. 2016.

PIERO, P. B. D. GALAZZI, R. M. BORGES, P. S. BELISARIO, M. RIBEIRO, J. N. RIBEIRO, A. V. F. N. Determinação da capacidade máxima adsortiva do bagaço de cana-de-açúcar na remoção de paracetamol. 2º Encontro Nacional de Tecnologia Química. 2009.

PIMENTEL, P. M.; SILVA JR., C. N.; MELO, D. M. A.; MALDONADO, G.; HENRIQUE, D. M. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica**, v. 52, p. 194-199, 2006.

PETROBRÁS. Dados Técnicos de Biomassas. Rio de Janeiro: PETROBRÁS. Depto. Industrial - Divisão de Fontes Energéticas Alternativas, N. 29, 65p., 1982.

PRADE, L. Ácido acetilsalicílico: o comprimido 1.001 utilidades. **Viva Saúde**. v.22, 2006.

PUTRA, E. K. PRANOWO, R. SUNARSO, J, INDRASWATI, N. ISMADJI, S. Performace of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicilina from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. **Water Research**, v. 43, p. 2419-2430, 2009.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, L.; SING, K.S. Adsorption by Powders and Porous Solids Principles: **Methodology and Applications, Academic Press**, San Diego, 1999

QADA, E. N. E. ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam-activated bituminous 127 coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. **Chemical Engineering Journal**, v.124, p.103-110, 2006.

RAKIC, V. RAC, V. KRMAR, M. OTMAN, O. AUROUX, A. The adsorption of pharmaceutically active compouns from aqueous solution onto activated carbons. **Journal oh Hazardous Materials**, v. 282, p. 141-149. 2015.

RAMALHO.R.S, **Introduction to wastewater treatment process**, Faculty of Science and Engineering, Laval University, Quebec Canada, Academic Press, 1983.

RAMOS, P. H. GUERREIRO, M. C. RESENDE, E. C. GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir de defeito preto verde, ardido (pva) do café. **Química Nova**, v. 32, nº 5, p. 1139-1143. 2009.

RADJENOVIC´, J. et al. Advanced mass spectrometric methods applied to the study of fate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 11, 2007.

RATTANACHUSKUL, N. SANING, A. KAOWPHONG, S. CHUMHA, N. CHUENCHOM, L. Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process. **Bioresource Technology**. V. 226, p. 164-172. 2017.

REEMTSMA, T.; QUINTANA, J. B.; RODIL, R.; GÁRCIA-LÓPEZ, M.; RODRÍGUEZ, I. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water in air: I. Occurrence and fate. **Trends in Analytical Chemistry**, v.27, nº 9. 2008.

M.C. Ribas, M.A. Adebayo, L.D.T. Prola, E.C. Lima, R. Cataluña, L.A. Feris, M.J. Puchana-Rosero, F.M. Machado, F.A. Pavan, T. Calvete **Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions** Chem. Eng. J.V. 248, pp. 315–326. 2014.

RIBEIRO, A. V. F. N. BELISÁRIO, M. GALAZZI, R. M. BALTHAZAR, D. C. PEREIRA, M. G. RIBEIRO, J. N. Evaluation of two biossorbents for removing parecetamol from aqueous media. **Eletronic Journal of Biotechnology**. V. 15, nº. 6, 2011.

RIGOBELLO, E. S. **Avaliação da remoção de diclofenaco e formação de subprodutos em tratamento de águas**. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) – Programa de Pós-Graduação em Ciência, Universidade de São Paulo, 2012.

ROCHA, J. D.; PÉREZ, J.M. M.; CORTEZ, L.A.B. **Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. Curso —Energia na Indústria de Açúcar e Álcool**. UNIFEI, Itajubá, 2004.

Rocha ASC, Araújo MP, Volscham A, Carvalho LAF, Ribeiro A, Mesquita ET. Evidência de melhora na qualidade do cuidado assistencial no infarto agudo do miocárdio. Arq Bras Cardiol 2010; 94:726-9.

RODRIGUES, K. L. T.; **Desenvolvimento de Metodologia Analítica para Determinação Simultânea de Microcontaminantes Emergentes em Águas Superficiais por Cromatografia Líquida Acoplada à**

Espectrometria de Massas. 2012. 156 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária – PROAMB/ Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto 2012.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76-77, p. 271–294, 1998.

ROVANI, S. CENSI, M. T. PEDROTTI, S. L. LIMA, E. C. CATALUNA, R. FERNANDES, A. N. Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 271 p. 311-320, 2014.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Editora John Wiley .USA. 1984.
SABIO, E.; GONZ, E.; GONZ, J.F.; GONZ, C.M., "Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol", **Carbon**, V. 42, p. 2285-2293, 2004.

SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 2, p. 307–312, 2003.

SANSON, A. L.; **Metodologia para Determinação Simultânea de Microcontaminantes Orgânicos em Água Superficial por CG-EM e Quimiometria.** 2012. 137 folhas. Dissertação Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária – PROAMB/ Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto 2012.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S; SILVA, F. L. H. Estudo da capacidade de Adsorção de Biomassas para Contaminantes Orgânicos. **Anais do Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás**, 2003.

SARICI-OZDEMIR, C., "Adsorption and desorption kinetics behaviour of methylene blue onto activated carbon", **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, V. 48, n. 2, p. 441-454, 2012.

SEIXAS, R. L. GIMENES, M. L. FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Tratamento da vinhaça por adsorção em carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, V. 39, n. 2, p. 172-179, 2016.

SENA, M. M, POPPI, R.J. N-way PLS apllied to simultaneous spectrophotometric determination of acetylsalicylic acid, paracetamol and caffeine. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 34, p. 27-34, 2004.

SCHNEDER, E. L**. Adsorção de componentes fenólicos sobre carvão ativado.** 2008. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.

SHARMA, Y. C. et al. Removal of a cationic dye from wastewaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 6, p. 2983-2988, 2009.

SHEN, Wenzhing; LI, ZHijie; LIU, Yihong. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. **Recent Patents on Chemical Engineering,** v.1, p.27-40, 2008.

SHENDE, R. V. & MAHAJANI, V. V., “Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye”. **Waste Management**, **V**. 22, p. 73-83, 2002.

SHENG, C. AGWU NNANNA, A.G. LIU, Y. VARGO, J. D. Removal of trace pharmaceuticals from water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system. **Science of The Total Environment,** v. 550, p. 1075-1083. 2016.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEW, T. IUPAC Recommendations - Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603–619, 1985.

SILVA, N. C. **Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes**. 2015. 169f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Estadual Paulista. 2015.

SILVA, W. L. L. OLIVEIRA, S.P. Modification of the sortipve characteristics of sugarcane for removing methylene blue from aqueous solutions. **Scientia Plena**, v. 2, p. 93-99. 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 5. ed. Guanabara: LTC, 2006.

SMITH, T. ELWOOD, P. KEATING, C. ROTHWELL, P. DETERING, E. FREEDMAN, A. LANGLEY, R. LOGAN, R. PHILLIPS, C. DECENSI, A. The aspirin foundation scientific conference: the history, the present state and the future of aspirin prophylaxis**. Ecancermedicals Science**. V. 8, p. 388. 2014.

SOARES, J. R. **Estudo de solos antropogênicos da Amazônia utilizando a espectroscopia Raman**. Dissertação de Mestrado em Física - Universidade Federal de Minas Gerais, p. 68, 2011.

SONG, W. COOPER, W. J. MEZYK, S. P. GREAVES, J. PEAKE, B. M. **Free Radical Destruction of *β*-Blockers in Aqueous Solution.** Environ. Sci. Technol., v.42, p.1256–1261, 2008.

STACKELBERG, P. E. FURLONG, E. T. MEYER, M. T. ZAUGG, S. D. HENDERSON, A. K. REISSMAN, D. B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. **Science of the Total Environment**, v. 329, p. 99–113, 2004.

SRINIVASAKANNAN, C.; ABU BAKAR, M.Z. Production of activated carbon from rubber wood sawdust**. Biomass and Bioenergy**, v.27 p.89 – 96, 2004.

SUBRANMANIAN, S. PANDE, G. WEIRELD, G. GIRAUDON, J. M. LAMONIER, J. F. BATRA, V. S. Sugarcane bagasse fly ash as an attractive agro-industry source foi VOC removal on porous carbon. **Industrial Crops and Products**. V. 49, p. 108-116. 2013.

SUCHARA, E. A. **Desenvolvimento de Metodologias Analíticas para Determinação de Fármacos em Fluídos Biológicos e Amostras Ambientais Através de cromatografia líquida e gasosa**. 2007. 145 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. 2007.

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 Biotechnology**, v.7, p. 125–138, 2008

SUN, J. GAO, L. LI, Y. Functionalized bimodal mesoporous silicas as carriers for controlled aspirin delivery. **Journal of Solid State Chemistry**, v.184, p. 1909-1914, 2011.

SURIYANON, N.; PUNYAPALAKUL, P.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials. **Chemical Engineering Journal**, V. 214, n. 1, p. 208–218, 2013.

SUZUKL, M. Adsorption Engineering. Japan: Elsevier, p. 275.1990.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento.** 2008. 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

TAO, H. C. ZHANG, H. R. LI. J. B. DING, W. Y. Biomass based activated carbon obtained from sludge and sugarcane bagasse for removing lead ion from wastewater. **Bioresource Technology**. V. 192, p. 611-617. 2015.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes naturais: Potencialidades e aplicações da esponja natural (Luffa cylindrica) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Analytica,** v. 4, p. 25-31. 2003.

TAVARES, C. R. G. Isotermas de Adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta. **Anais** do IV Encontro Brasileiro de Adsorção – EBA, Rio de Janeiro – RJ, p. 24 – 31, 2003.

TEIXEIRA, V. G. COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quimica Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.

TERNES, T.A. GIGER, W. JOSS, A. Introduction. In: TERNES, T. A.; JOSS, A. Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management. London: IWA Publishing, 2006.

TEO, H. T. SIAH, W. R. YULIATI, L. Enhanced adsorption of acetylsalicylic acid over hydrothermally synthesized iron oxide-mesoporous silica MCM-41 composites. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. V. 65, p. 591-598. 2016.

TIERNEY, M. KETTERINGHAM, L. AZRI MOHD NOR, M. Performance of a finned activated carbon cloth-ethanol adsorption chiller. **Applied Thermal Enginnering**. V. 110, p. 949-961. 2017.

TONUCCI, M. C. **Asdorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos**.180 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto, 2014.

TSENG, J, Y. CHANG, C,Y. CHANG, C, F. CHEN, Y, H. CHANG, C, C. JI, D, R. CHUI, Y, C. CHIANG, P, C. Kinetcs and equilibrium of desorption removal of copper from magnetic polymer adsorbent. **Journal of Hazardous Materials.** V. 171, p. 370-377. 2009.

WATSON, J. S. Separation methods for waste and environmental applications. **Marcel Dekker Inc**: EUA, 1999

WEBER, W. J. SMITH, E. H. Activated carbon adsorption: the state of the art.**Studies in Environmental Science**, v. 29, p. 455–492, 1986.

WENG, C.; HSU, M., “Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process”, **Separation and Purification Technology**. V. 64, p. 227-236, 2008.

WILLIAMS, M. SAISON, C. L. A. WILLIAMS, D. B. KOOKANA, R. S. Can aquatic distribution of human pharmaceuticals be related to pharmacological data? **Chemosphere**. v.65, p.2253–2259, 2006.

WONG, K.T. YOON, Y. SNYDER, S. A. JANG, M. Phenyl-functionalized magnetic palm-based powdered activated carbon for the effective removal of selected pharmaceutical and endocrine-disruptive compounds. **Chemosphere**, v. 152, p. 71-80. 2016.

YU, X. LI, D. CHENG, X. XING, Z. Preparation and characterization of TiO2-based nanosheets for photocatalytic degradation of 131 acetylsalicylic

acid: Influence of calcination temperature. **Chemical Engineering Journal**, v.279, p.994–1003, 2015.

VALIX, M. CHEUNG, A. W. H. MCKAY, G. Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. **Chemosphere**, v.56, n. 5, p. 493-501, 2004.

VANE, J.R.; BOTTING, R.M; The mechanism of action of aspirin. **Thrombosis Research**, v.110, p.255-258, 2003.

VIEIRA, A. C. M. **Caracterização da Biomassa Proveniente de Resíduos Agrícolas para Geração de Energia**. 2012. 56 f. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) – Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2012.

XIAO, W. YIN, W. XIA, S. MA, P. The study of factors affecting the enzymatic hydrolysis of celulose after ionic liquid pretreatment. **Carbohydrate Polymers**. V. 87, p. 2019-2023. 2012.

WANG, S. & ZHU, Z. H. “Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption”. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 1-9, 2007.

YIN, C. AROUA, M. DAUD, W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 52, nº 3, p. 403–415. 2007

ZABANIOTOU, A. AIOANNIDOU, O. Agricultural residues as precursors for activated carbon production- A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.11, p.1966-2005, 2006.

Zanati SG, Mouraria GG, Matsubara LS, Giannini M, Matsubara BB. Profile of cardiovascular risk factors and mortality in patients with symptomatic peripheral arterial disease. **Clinics.** V. 6, p. 64:323. 2009.

ZHANG, D. GERSBERG, R. M. NG, W. J. TAN, S. K. Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: a review. **Environmental Pollution**, v. 184, p. 620–39. 2014.

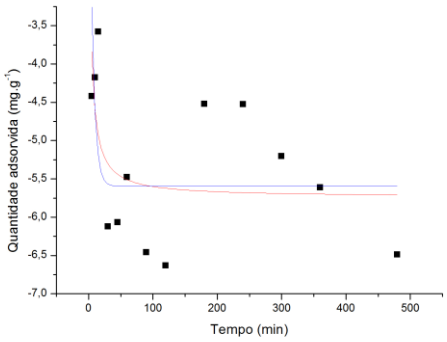
ZHANG, Z. MOGHADDAM, L. O'HARA, I. M. DOHERTY, W. O. S. Congo red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 122-128, 2011.

ZHOU, Y. ZHANG, L. CHENG, Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review**. Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 739-762. 2015

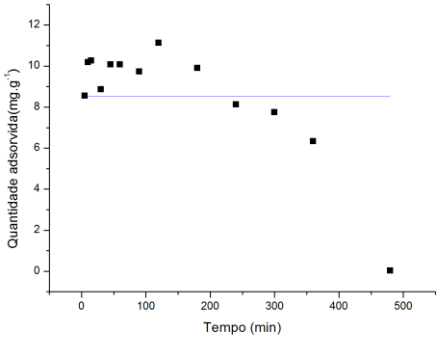
ZUIM, D. R **Estudo da adsorção de componentes do aroma do café (Benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. 2010. 154 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) Programa em Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos- Universidade Federal do Paraná, 2010.

APÊNDICE A – Cinética do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*

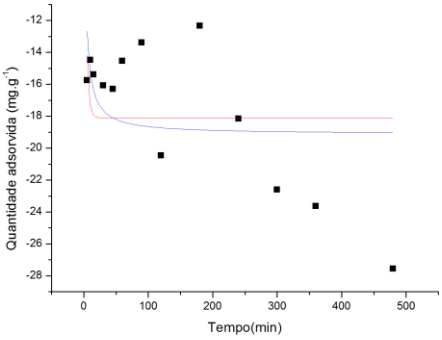
Os ensaios cinéticos para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, foram apresentados em apêndices por não se ajustarem aos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, ou seja, não houve adsorção de ácido acetilsalicílico neste material.



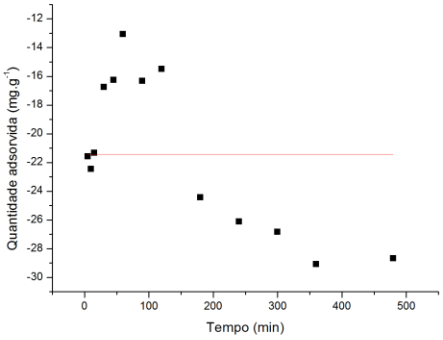
pH 2,0



pH 3,5



pH 5,9



pH 10,0

Figura 51: Ajuste cinético do modelo pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura.*

APÊNDICE B – Isotermas do bagaço de cana-de-açúcar in natura

Os ensaios de isotermas para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, foram apresentados em apêndices por não se ajustarem aos modelos matemáticos.

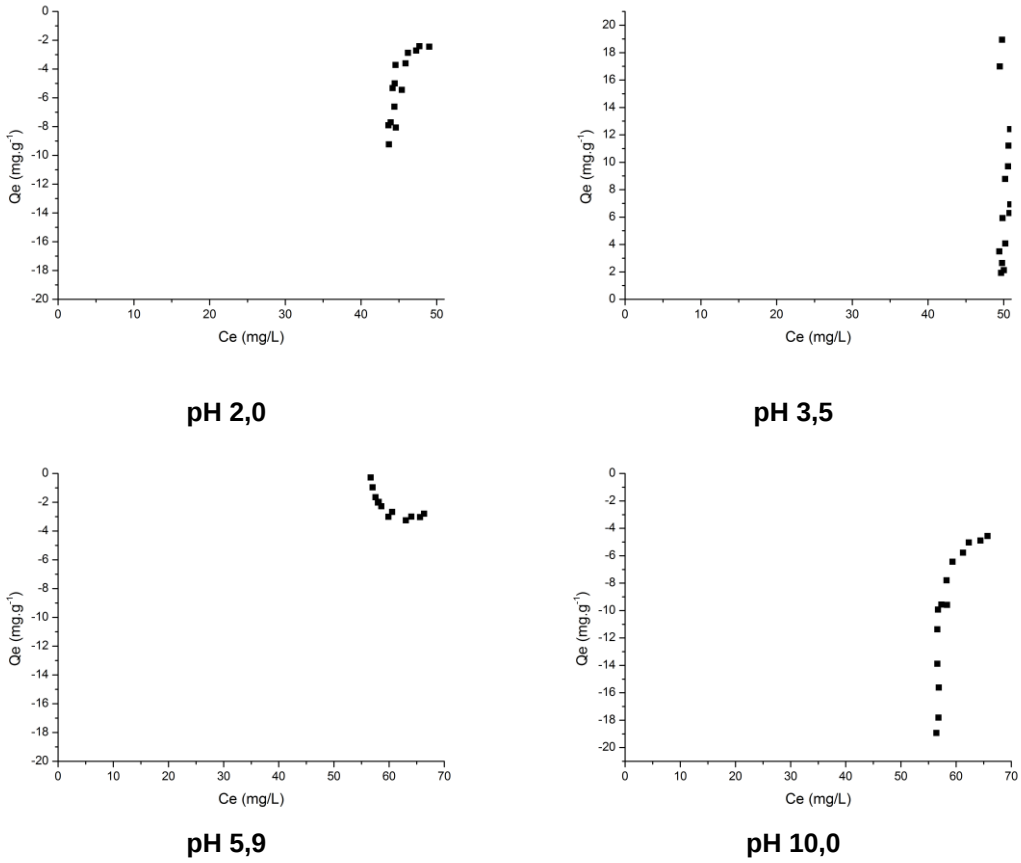


Figura 52: Isotermas sem ajustes ao modelos propostos do bagaço de cana-de-açúcar *in natura.*

APÊNDICE C – Programação da estatística

```
## INSTALAÇÃO DE PACOTES
install.packages('doBy')
install.packages('ggplot2')

## CARREGAR PACOTES
library(doBy)
library(ggplot2)

## ENTRADA DOS DADOS
materiais <-
read.table("C:/Users/Bastian/Documents/Docs/Assessoria/R/materiais.txt",
head=T, dec=",")
attach(materiais)
str(materiais)
materiais$qt <- as.numeric(qt)
materiais$pH <- as.factor(pH)
materiais$material <- as.factor(material)

## ANÁLISE EXPLORATÓRIA E ESTATÍSTICA DESCRITIVA
summary(materiais)
boxplot(qt ~ material, xlab="Material", ylab="Qt: quantidade adsorvida (mg/g)")
boxplot(qt ~ factor(Tempo),xlab="Tempo", ylab="Qt: quantidade adsorvida
(mg/g)")
boxplot(qt ~ pH,xlab="pH", ylab="Qt: quantidade média adsorvida (mg/g)")
summaryBy(qt ~ Tempo + material, data=materiais, FUN=c(mean))
summaryBy(qt ~ material + Tempo, data=materiais, FUN=c(mean,sd))
medias_mat_tempo = summaryBy(qt ~ material + Tempo, data=materiais,
FUN=c(mean,sd))
medias_mat_ph = summaryBy(qt ~ material + pH, data=materiais,
FUN=c(mean,sd))
ggplot(medias_mat_tempo, aes(x=Tempo, y=qt.mean, colour=material,
group=material)) + geom_line(size=1)##alterar legendas!
ggplot(medias_mat_ph, aes(x=pH, y=qt.mean, colour=material,
group=material)) + geom_line(size=1)##alterar legendas!
ggplot(subset(materiais, pH != '5.9' & pH != '7.02' &
pH !='7.2'),aes(x=factor(pH),y=qt, fill=material)) + geom_boxplot() ##alterar
legendas!
ggplot(materiais,aes(x=pH,y=qt, fill=material)) + geom_boxplot()

medias_temp_ph_bagaco = summaryBy(qt ~ Tempo + pH,
data=subset(materiais, material=='BCN'), FUN=c(mean,sd))
ggplot(medias_temp_ph_bagaco, aes(x=Tempo, y=qt.mean, colour=pH,
group=pH)) + geom_line(size=1)##alterar legendas!

## ANÁLISE DE CORRELAÇÃO
##cor.test(qt,ph, method="spearman")
```

```
## MODELOS INICIAIS
## Modelo sem phs específicos (bagaço 5.9, bagaço800 7.02, norit=7.2)
modsemphs = lm(qt ~ material*Tempo*ph, data=materiais[! materiais$ph %in%
c(5.9, 7.02,7.2),])
## Modelo todos phs, sem intereção tripla e retirando outliers
modsemiter = lm(qt ~ material*Tempo*ph - material:Tempo:ph, data=materiais[-
c(118,119),])
## Modelo todos phs, sem intereção tripla e com outliers
modoutliers = lm(qt ~ material*Tempo*ph - material:Tempo:ph, data=materiais)

## RESULTADOS MODELOS INICIAIS
summary(modsemphs)
summary(modoutliers)
summary(modsemiter)

## MODELO BAGAÇO (BCN)
bagaco <-
read.table("C:/Users/Bastian/Documents/Docs/Assessoria/R/bagaco.txt",
head=T, dec=",")
attach(bagaco)
str(bagaco)
bagaco$qt <- as.numeric(qt)
bagaco$pH <- as.factor(pH)
modbagacoctemp = lm(qt ~ pH+Tempo*pH, data=bagaco) ## modelo com
tempo

## MODELO BAGAÇO800 (BCC)
bagaco800 <-
read.table("C:/Users/Bastian/Documents/Docs/Assessoria/R/bagaco800.txt",
head=T, dec=",")
attach(bagaco800)
str(bagaco800)
bagaco800$qt <- as.numeric(qt)
bagaco800$pH <- as.factor(pH)
modbagaco800ctemp = lm(qt ~ pH+Tempo, data=bagaco800) ## modelo com
tempo

## MODELO NORIT (CAN)
norit <- read.table("C:/Users/Bastian/Documents/Docs/Assessoria/R/norit.txt",
head=T, dec=",")
attach(norit)
str(norit)
norit$qt <- as.numeric(qt)
norit$pH <- as.factor(pH)
modnoritctemp = lm(qt ~ pH+Tempo, data=norit) ## modelo com tempo
modnoritstemp = lm(qt ~ pH, data=norit) ## modelo sem tempo


## RESULTADOS MODELOS INICIAIS
```

```
summary(modbagacoctemp)
summary(modbagaco800ctemp)
summary(modnoritctemp)
summary(modnoritstemp)

## BCN: GRÁFICO: OBSERVADO VS. ESTIMADO
        ## Comando para calculo de estimativa pontual
predict(modbagacoctemp, data.frame(Tempo=50, pH='2'))

        ## BCN - Gráfico de observado versus estimado o=(quebra por Ph)
ajuste_bcn =
data.frame(pH=rep(c('2','3.5','5.9','10'),length.out=length(min(bagaco$Tempo):m
ax(bagaco$Tempo))), tempo=min(bagaco$Tempo):max(bagaco$Tempo),
predito=predict(modbagacoctemp,
data.frame(Tempo=min(bagaco$Tempo):max(bagaco$Tempo),
pH=c('2','3.5','5.9','10'))))

##ICs
ajuste_total_ic =
data.frame(pH=rep(c('2','3.5','5.9','10'),length.out=length(min(bagaco$Tempo):m
ax(bagaco$Tempo))), tempo=min(bagaco$Tempo):max(bagaco$Tempo),
predito=as.data.frame(predict(modbagacoctemp,
data.frame(Tempo=min(bagaco$Tempo):max(bagaco$Tempo),
pH=c('2','3.5','5.9','10')), interval = "confidence"))$fit,
inf=as.data.frame(predict(modbagacoctemp,
data.frame(Tempo=min(bagaco$Tempo):max(bagaco$Tempo),
pH=c('2','3.5','5.9','10')), interval = "confidence"))$lwr,
sup=as.data.frame(predict(modbagacoctemp,
data.frame(Tempo=min(bagaco$Tempo):max(bagaco$Tempo),
pH=c('2','3.5','5.9','10')), interval = "confidence"))$upr)

ggplot(data=bagaco, aes(x=Tempo, y=qt, colour=pH)) + geom_point(size=3) +
geom_line(data=ajuste_bcn, aes(x=tempo, y=predito), size=1) +
geom_line(data=ajuste_total_ic, aes(x=tempo, y=inf),
size=1)+geom_line(data=ajuste_total_ic, aes(x=tempo, y=sup), size=1)
 + facet_wrap(~pH, ncol=2)

 ## BCC: GRÁFICO: OBSERVADO VS. ESTIMADO

## BCC - Gráfico de observado versus estimado o=(quebra por Ph)
ajuste_bcc =
data.frame(pH=rep(c('2','3.5','7.02','10'),length.out=length(min(bagaco800$Tem
po):max(bagaco800$Tempo))),
tempo=min(bagaco800$Tempo):max(bagaco800$Tempo),
predito=predict(modbagaco800ctemp,
data.frame(Tempo=min(bagaco800$Tempo):max(bagaco800$Tempo),
pH=c('2','3.5','7.02','10'))))

##ICs
```

```
ajuste_total_ic_bcc =
data.frame(pH=rep(c('2','3.5','7.02','10'),length.out=length(min(bagaco800$Tem
po):max(bagaco800$Tempo))),
tempo=min(bagaco800$Tempo):max(bagaco800$Tempo),
predito=as.data.frame(predict(modbagaco800ctemp,
data.frame(Tempo=min(bagaco800$Tempo):max(bagaco800$Tempo),
pH=c('2','3.5','7.02','10')), interval = "confidence"))$fit,
inf=as.data.frame(predict(modbagaco800ctemp,
data.frame(Tempo=min(bagaco800$Tempo):max(bagaco800$Tempo),
pH=c('2','3.5','7.02','10')), interval = "confidence"))$lwr,
sup=as.data.frame(predict(modbagaco800ctemp,
data.frame(Tempo=min(bagaco800$Tempo):max(bagaco800$Tempo),
pH=c('2','3.5','7.02','10')), interval = "confidence"))$upr)

ggplot(data=bagaco800, aes(x=Tempo, y=qt, colour=pH)) +
geom_point(size=3) + geom_line(data=ajuste_bcc, aes(x=tempo, y=predito),
size=1) + geom_line(data=ajuste_total_ic_bcc, aes(x=tempo, y=inf),
size=1)+geom_line(data=ajuste_total_ic_bcc, aes(x=tempo, y=sup), size=1)

 ## CAN: GRÁFICO: OBSERVADO VS. ESTIMADO

## CAN - Gráfico de observado versus estimado o=(quebra por Ph)
ajuste_can =
data.frame(pH=rep(c('2','3.5','7.2','10'),length.out=length(min(norit$Tempo):max(
norit$Tempo))), tempo=min(norit$Tempo):max(norit$Tempo),
predito=predict(modnoritstemp,
data.frame(Tempo=min(norit$Tempo):max(norit$Tempo),
pH=c('2','3.5','7.2','10'))))

##ICs
ajuste_total_ic_can =
data.frame(pH=rep(c('2','3.5','7.2','10'),length.out=length(min(norit$Tempo):max(
norit$Tempo))), tempo=min(norit$Tempo):max(norit$Tempo),
predito=as.data.frame(predict(modnoritstemp,
data.frame(Tempo=min(norit$Tempo):max(norit$Tempo),
pH=c('2','3.5','7.2','10')), interval = "confidence"))$fit,
inf=as.data.frame(predict(modnoritstemp,
data.frame(Tempo=min(norit$Tempo):max(norit$Tempo),
pH=c('2','3.5','7.2','10')), interval = "confidence"))$lwr,
sup=as.data.frame(predict(modnoritstemp,
data.frame(Tempo=min(norit$Tempo):max(norit$Tempo),
pH=c('2','3.5','7.2','10')), interval = "confidence"))$upr)

ggplot(data=norit, aes(x=Tempo, y=qt, colour=pH)) + geom_point(size=3) +
geom_line(data=ajuste_can, aes(x=tempo, y=predito), size=1) +
geom_line(data=ajuste_total_ic_can, aes(x=tempo, y=inf),
size=1)+geom_line(data=ajuste_total_ic_can, aes(x=tempo, y=sup), size=1)

## RESIDUAL PLOT
```

```
plot(bagaco$Tempo, modbagacoctemp$residuals, ylab="Resíduos",
xlab="Tempo (min)")
plot(bagaco800$Tempo, modbagaco800ctemp$residuals, ylab="Resíduos",
xlab="Tempo (min)")
plot(norit$Tempo, modnoritstemp$residuals, ylab="Resíduos", xlab="Tempo
(min)")
abline(0,0)



## TESTE DE Shapiro-Wilk
shapiro.test(modbagacoctemp$residuals)
shapiro.test(modbagaco800ctemp$residuals)
shapiro.test(modnoritctemp$residuals)
shapiro.test(modnoritstemp$residuals)

plot(modbagacoctemp)
plot(modbagaco800ctemp)
plot(modnoritstemp)

predict(modbagacoctemp, data.frame(Tempo=1, pH='3.5'))
predict(modbagacoctemp, data.frame(Tempo=2, pH='3.5'))
predict(modbagacoctemp, data.frame(Tempo=1, pH='2'))


##################################### DESNECESSARIO
## AJUSTES INDIVIDUAIS
ajuste_2 = data.frame(ph='2',
tempo=min(bagaco$Tempo):max(bagaco$Tempo),
predito=predict(modbagacoctemp,
data.frame(Tempo=min(bagaco$Tempo):max(bagaco$Tempo), ph='2')))
ajuste_35 = data.frame(ph='3.5',
tempo=min(bagaco$Tempo):max(bagaco$Tempo),
predito=predict(modbagacoctemp,
data.frame(Tempo=min(bagaco$Tempo):max(bagaco$Tempo), ph='3.5')))
ajuste_59 = data.frame(ph='5.9',
tempo=min(bagaco$Tempo):max(bagaco$Tempo),
predito=predict(modbagacoctemp,
data.frame(Tempo=min(bagaco$Tempo):max(bagaco$Tempo), ph='5.9')))
ajuste_10 = data.frame(ph='10',
tempo=min(bagaco$Tempo):max(bagaco$Tempo),
predito=predict(modbagacoctemp,
data.frame(Tempo=min(bagaco$Tempo):max(bagaco$Tempo), ph='10')))
str(ajuste_2)
head(ajuste_2)
ggplot(data=ajuste_2, aes(x=tempo, y=predito)) + geom_line(size=1) +
geom_point(data=subset(bagaco, ph=='2'), aes(x=Tempo, y=qt), color='blue',
size=3)
ggsave('Ajuste.pdf',w=7, h=7)
```

```
##GRAFICOS DE NORMALIDADE - MÉTODO HNP
library(hnp)
hnp(modbagacoctemp)
hnp(modbagacoctemp, how.many.out = T, paint.out = T)
hnp(mod, how.many.out = T, paint.out = T, print.on=T)

##GRAFICOS DE NORMALIDADE JUNTOS
x11(width=7, height=2, pointsize=10)
par(mfrow = c(1, 4), mar=c(5.1,4.1,2.1,1.1))
plot(modoutliers)
par(mfrow=c(1,1))

##################################################################

##################################### ANÁLISES TEMPERATURA
##################################### NORIT pH2
Temp_Norit_pH2 <-
read.table("C:/Users//Documents/Docs/Assessoria/Temperatura/Temp_Norit_p
H2.txt", head=T, dec=",")
attach(Temp_Norit_pH2)
Temp_Norit_pH2$temp <- as.factor(temp)
str(Temp_Norit_pH2)
boxplot(qe ~ temp, xlab="Temperatura", ylab="Qt: quantidade adsorvida
(mg/g)")
summaryBy(qe ~ temp, data=Temp_Norit_pH2, FUN=c (median,min,max))

##################################### NORIT pH7.2
Temp_Norit_pH72 <-
read.table("C:/Users//Documents/Docs/Assessoria/Temperatura/Temp_Norit_p
H72.txt", head=T, dec=",")
attach(Temp_Norit_pH72)
Temp_Norit_pH72$temp <- as.factor(temp)
str(Temp_Norit_pH72)
boxplot(qe ~ temp,xlab="Temperatura", ylab="Qt: quantidade adsorvida
(mg/g)")
summaryBy(qe ~ temp, data=Temp_Norit_pH72, FUN=c(median,min,max))

##################################### CANA800 pH 2
Temp_Cana800_pH2 <-
read.table("C:/Users//Documents/Docs/Assessoria/Temperatura/Temp_Cana80
0_pH2.txt", head=T, dec=",")
attach(Temp_Cana800_pH2)
Temp_Cana800_pH2$temp <- as.factor(temp)
str(Temp_Cana800_pH2)
boxplot(qe ~ temp,xlab="Temperatura", ylab="Qt: quantidade adsorvida
(mg/g)")
summaryBy(qe ~ temp, data=Temp_Cana800_pH2, FUN=c(median,min,max))
```