

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

MARIANA IRENE HOPPEN

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO ÁCIDO ACETILSALICÍLICO EM CARVÃO
ATIVADO DE CASCA DE COCO DE BABAÇU *IN NATURA* E FUNCIONALIZADO
COM HNO₃**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CURITIBA
2017**

MARIANA IRENE HOPPEN

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO ÁCIDO ACETILSALICÍLICO EM CARVÃO
ATIVADO DE CASCA DE COCO DE BABAÇU *IN NATURA* E FUNCIONALIZADO
COM HNO₃**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Curitiba.

Orientadora: Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig
Coorientadora: Msc. Regiane Cristina Ferreira

**CURITIBA
2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

H798a
2017 Hoppen, Mariana Irene
Adsorção e dessorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado de casca de coco de babaçu in natura e funcionalizado com HNO₃ / Mariana Irene Hoppen. -- 2017.
186 f.: il. color.; 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: f. 158-186.

1. Adsorção. 2. Aspirina. 3. Carbono ativado. 4. Medicamentos -- Eliminação de resíduos. 5. Água -- Purificação -- Tratamento biológico. 6. Águas subterrâneas -- Poluição. 7. Babaçu. 8. Tecnologia ambiental -- Dissertações. I. Carvalho, Karina Querne de, orient. II. Ferreira, Regiane Cristina, co-orient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná -- Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. III. Título.

CDD: 23. ed. -- 363.7

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária: Maria Emília Pecktor de Oliveira CRB9/1510

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº086

A Dissertação de Mestrado intitulada ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO ÁCIDO ACETILSALICÍLICO EM CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE COCO DE BABAÇU IN NATURA E FUNCIONALIZADO COM HNO₃, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Mariana Irene Hoppen**, no dia 13 de dezembro 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 - Presidente - UTFPR

Prof(a). Dr(a). Marcelo Kaminski Lenzi - UFPR

Prof(a). Dr(a). Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues - UTFPR

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, 13 de dezembro de 2017.

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

“A felicidade só é real quando é compartilhada.”

Christopher Johnson McCandless

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos.”

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

Ao encerrar este desafio, minha gratidão...

A Deus e Nossa Senhora Aparecida, por nunca me deixarem sozinha.

Aos meus pais, Elio Hoppen e Marinês Franceschetto Hoppen, por todo o incentivo, apoio e exemplo ao longo de toda a minha vida.

A minha amiga e irmã Sarah Maria Hoppen, por existir, completar a minha vida, me socorrer nos momentos de desespero e me ensinar que a distância não existe quando há amor. Você é meu orgulho!

A quem chegou e decidiu ficar.

A Professora Karina Querne de Carvalho Passig, pela orientação e paciência, por sempre me incentivar, acreditar em mim, na minha pesquisa e confiar, sobretudo, no meu trabalho.

Ao Professor Fernando Hermes Passig, por todas as vezes que não me deixou desistir.

A Regiane Cristina Ferreira, em especial, pela coorientação, paciência e conhecimento compartilhado.

Ao Professor Pedro Augusto Arroyo e a Química Joziane Gimenes Meneguim pelas análises de BET no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

A Rubia Camila Ronqui Bottini pelas análises de FTIR no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Curitiba.

A Alexandre José Gonçalves pelas análises de MEV no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Difração de Raios-X, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Curitiba.

Ao Professor José Alberto Cerri e a Gustavo Macioski pela análise granulométrica no Laboratório de Prensas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Curitiba.

Aos membros da banca, professora Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues e professor Marcelo Kaminski Lenzi por toda contribuição, foi de grande valor.

Aos meus amigos, que estiveram sempre ao meu lado, entenderam minha ausência, ofereceram ombros nos momentos de tristeza e muitas risadas nos momentos de alegria. Em especial a Caroline Momo, Aline Taffarel Gheller, Sarah Maria Hoppen, Jéssica Luiza Bueno Trevizani, Daiane Cristina de Freitas, Raphael Augusto Ferreira Gatti, Gabriel Ferreira, Débora de Mello, Ellen Caroline Baettker, Franciele Diniz, Barbará Alves de Lima e Henrique Testa.

Aos meus colegas e amigos de trabalho que ajudaram a tornar este, um objetivo possível e contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional. Em especial ao Luiz Tarcísio Mossato Pinto, Flávia Garcia Quadros, Juliana Rasera, Mychel de Souza, Michel Barato de Andrade, Marcos Antonio Pinto (Marquinhos) e Maryzilda Camargo.

Aos meus amigos e colegas da UTFPR, do mestrado, do LabSan e da vida, que em algum momento dividiram comigo suas alegrias, tristezas e preocupações.

A Mayara Coletti, Danielle Thaise Maidel de Andrade Furtado Liberato e Izadora Pereira Consalter pelo auxílio no desenvolvimento desta pesquisa.

A todos os servidores e colaboradores da UTFPR.

A todos os professores do PPGCTA.

A todos aqueles que passaram pela minha vida e me inspiraram a ser melhor. Em especial ao Professor Marcelo Galeazzi Caxambu.

RESUMO

HOPPEN, Mariana I. **Adsorção e dessorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado de casca de coco de babaçu *in natura* e funcionalizado com HNO₃**. 2017. 186 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

A presença de fármacos em águas superficiais, subterrâneas, solo e efluentes tem gerado preocupações no que diz respeito à ineficiência dos tratamentos convencionais e os riscos ambientais associados ao descarte inadequado destes micropoluentes emergentes. Diante disto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção e a dessorção de ácido acetilsalicílico (AAS) em solução aquosa em carvão ativado de babaçu *in natura* (CAB) e funcionalizado quimicamente com HNO₃ (CAA). Foram determinados aos adsorventes os teores de cinzas, umidade e de material volátil, granulometria, análise elementar, aspectos morfológicos dos adsorventes, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}), características da superfície dos adsorventes por meio de adsorção/dessorção de N₂ e os grupos funcionais por espectroscopia na região no infravermelho (FTIR) e método de Boehm. Ensaio cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos foram conduzidos para a adsorção e dessorção em batelada. Ensaio em coluna de leito fixo foram conduzidos preliminarmente. Os resultados dos ensaios cinéticos de adsorção e dessorção foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e os resultados de equilíbrio de adsorção aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich e de dessorção ao modelo de Langmuir-Freundlich. Aos resultados termodinâmicos de adsorção e dessorção foram determinados os valores de ΔG° , ΔH° e ΔS° . Os adsorventes apresentaram características microporosas, com valores de pH_{PCZ} de 6,4 para CAB e 4,5 para CAA que interferem diretamente na adsorção. Os dados da cinética de adsorção foram melhor ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem e os do equilíbrio de adsorção ao modelo de Langmuir. Os resultados do ΔG° e ΔH° resultaram negativos e o do ΔS° positivo nas temperaturas de 25 °C, 45 °C e 55 °C, indicando que o processo é exotérmico e espontâneo. O aumento da temperatura favoreceu a adsorção com o CAB, e reduziu a capacidade adsorptiva do CAA. Em pH ácido a quantidade máxima adsorvida do AAS foi de 119,80 mg g⁻¹ para CAB e 115,08 mg g⁻¹ para CAA. Nos ensaios de dessorção os melhores resultados foram observados com o CAB em pH_{PCZ} = 6,4. Os resultados cinéticos tiveram melhor ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem. As isotermas de dessorção ajustadas ao modelo de Langmuir-Freundlich. Adicionalmente, com os ciclos foram obtidos os percentuais médios de adsorção e dessorção de 92% e 75% no CAB e de 72% e 10% no CAA, respectivamente. O conjunto de dados de pH e temperatura avaliados nos ensaios em coluna de leito fixo determinaram que a reação de adsorção é melhor definida em pH 2,0 e temperatura de 40 °C.

Palavras-chave: Micropoluentes emergentes. Remoção por adsorção. Funcionalização.

ABSTRACT

HOPPEN, Mariana I. **Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid in activated carbon from coconut of babassu *in natura* and functionalized with HNO₃**. 2017. 186 p. Dissertation (Master in Environmental Science and Technology) – Postgraduate Program in Environmental Science and Technology, Federal Technological University of Paraná; Curitiba, 2017.

The presence of drugs in surface water, groundwater, soil and effluents has raised concerns regarding the inefficiency of conventional treatments and the environmental risks associated with the inappropriate disposal of these emerging micropollutants. The objective of this work was to evaluate the adsorption and desorption of acetylsalicylic acid (ASA) in aqueous solution of *in natura* activated babassu carbon (CAB) and chemically functionalized with HNO₃ (CAA). The ash adsorbents, moisture and volatile matter, granulometry, elemental analysis, morphological aspects of the adsorbents were determined by scanning electron microscopy (SEM), pH at the zero load point (pH_{PCZ}), surface characteristics of the adsorbents. adsorbents by adsorption/desorption of N₂ and functional groups by infrared spectroscopy (FTIR) and Boehm method. Kinetic, equilibrium and thermodynamic tests were conducted for batch adsorption and desorption. Preliminary tests were conducted in a fixed bed column. The adsorption and desorption kinetics results were adjusted to the pseudo-first and pseudo-second order models and the adsorption equilibrium results to the Langmuir and Freundlich mathematical models. The values of ΔG° , ΔH° and ΔS° were determined for the thermodynamic adsorption and desorption results. The desorption equilibrium results were fitted to the Langmuir-Freundlich model. The adsorbents presented microporous characteristics, with values of pH_{PCZ} of 6.4 for CAB and 4,5 for CAA that interfere directly in the adsorption. Adsorption was favored at acidic pH in both adsorbents. The adsorption kinetics data were better fitted to the pseudo second order model and those of the adsorption equilibrium to the Langmuir model, indicating the influence of the chemisorption on the adsorption. The results of ΔG° and ΔH° were negative and that of ΔS° positive at temperatures of 25 °C, 45 °C and 55 °C, indicating the influence of the chemisorption in the process that is exothermic and spontaneous. The increase in temperature favored the adsorption with the CAB, and reduced the adsorptive capacity of the CAA. At acid pH the maximum adsorbed amount of ASA was 119.80 mg g⁻¹ for CAB and 115.08 mg g⁻¹ for CAA. In the desorption experiments the best results were observed with the CAB at pH_{PCZ} = 6.4. The kinetic results had better fit to the pseudo first order model. Desorption isotherms fitted to the Langmuir-Freundlich model indicated affinity between the CAB, ASA and the chosen regenerant. Additionally, the average adsorption and desorption percentages of 92% and 75% in CAB and 72% and 10% in CAA, respectively, were obtained with the cycles. The set of pH and temperature data evaluated in the fixed bed column assays determined that the adsorption reaction is best defined at pH 2.0 and temperature of 40 °C.

Keywords: Emerging Micropollutants. Adsorption removal. Functionalization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rotas de entradas dos fármacos no ambiente	22
Figura 2 – Estrutura do AAS e potencial eletrostático para (A) pH neutro (2,0 e 3,0) e (B) pH aniônico (>3,5)	26
Figura 3 – Corte transversal do babaçu	36
Figura 4 – Representação sistemática da adsorção em diferentes etapas, onde R_p corresponde ao raio da partícula	40
Figura 5 – Isotermas de Adsorção	45
Figura 6 – Classificação das isotermas de adsorção	46
Figura 7 – Curva de ruptura para leito fixo	59
Figura 8 – Ácido acetilsalicílico a) embalagem, b) amostra	61
Figura 9 – Amostra do carvão ativado de babaçu	62
Figura 10 – Aparato experimental utilizado para a funcionalização dos adsorventes com HNO_3	65
Figura 11 – Classificação de isotermas pela IUPAC	74
Figura 12 – Classificação IUPAC para as histereses de adsorção	75
Figura 13 – Módulo experimental de adsorção do AAS no CAB em leito fixo (fora de escala).....	86
Figura 14 – Detalhe do preenchimento do leito fixo da coluna de adsorção	87
Figura 15 – Curva analítica da absorbância pela concentração do AAS na solução aquosa com metanol (1:10) ($mg L^{-1}$)	91
Figura 16 – Comportamento do pH_{PCZ} para carvão ativado de babaçu natural (■) e funcionalizado (●)	93
Figura 17 – Curva de distribuição granulométrica do carvão ativado de babaçu	96
Figura 18 – Micrografias de carvão ativado de babaçu <i>in natura</i> (CAB)	99
Figura 19 – Micrografias do carvão ativado de babaçu funcionalizado com ácido nítrico (CAA)	99
Figura 20 – Resultados qualitativos obtidos na espectroscopia por dispersão de energia (EDS).....	100
Figura 21 – Isotermas de (●) adsorção e (○) dessorção de N_2 do carvão ativado natural e adsorção (■) e dessorção (□) de N_2 do carvão de babaçu funcionalizado com HNO_3	102
Figura 22 – Diâmetro dos poros do CAB (—) e CAA (—)	105
Figura 23 – Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) do CAB (—) e CAA (—)	106
Figura 24 – Tempo de equilíbrio da adsorção de AAS em diferentes valores de pH.....	109
Figura 25 – Efeito do pH na adsorção do AAS com carvão ativado de babaçu natural (■) e funcionalizado com HNO_3 (●).....	111
Figura 26 – Cinética de adsorção do AAS no carvão ativado de babaçu <i>in natura</i> em diferentes valores de pH.....	113
Figura 27 – Cinética de adsorção do AAS em carvão ativado de babaçu funcionalizado com HNO_3 em diferentes valores de pH	116
Figura 28 – Isotermas de adsorção do AAS em CAB	118
Figura 29 – Isotermas de adsorção do AAS em CAA	122
Figura 30 – Termodinâmica de adsorção do AAS.....	125

Figura 31 - Termodinâmica de adsorção do AAS com ajustes pelo modelo de Langmuir e Sips pra CAB em a) 25°C, b) 45°C e c) 55°C	127
Figura 32 – Termodinâmica de adsorção do AAS com ajustes pelo modelo de Langmuir e Sips pra CAA para as temperaturas de a) 25°C, b) 45°C e c) 55°C.....	128
Figura 33 – Efeito do pH e de diferentes regenerantes na dessorção do AAS em CAB e CAA.....	132
Figura 34 – Cinética de dessorção do AAS no CAB e CAA	133
Figura 35 – Isotemas de dessorção do AAS no CAB e CAA	136
Figura 36 – Termodinâmica de dessorção do AAS no CAB e CAA	138
Figura 37 – Isotermas de Langmuir-Freundlich para termodinâmica de dessorção.....	139
Figura 38 – Ciclos de adsorção e dessorção do AAS no CAB e CAA.....	142
Figura 39 – Variação da quantidade adsorvida do AAS no CAB e CAA em diferentes valores de pH em função do tempo	144
Figura 40 – Relação entre a quantidade do AAS adsorvida em função da massa de CAB e CAA em diferentes valores de pH.....	145
Figura 41 – Relação entre a quantidade adsorvida do AAS e a temperatura no CAB e CAA.....	146
Figura 42 – Relação entre as quantidades máximas do AAS adsorvidas e dessorvidas no CAB e no CAA.....	147
Figura 43 – Comportamento da variação da massa para adsorção do AAS no CAB na coluna de leito fixo	148
Figura 44 – Gráfico de Pareto na adsorção do AAS no CAB em leito fixo	150
Figura 45 – Distribuição do residual em função dos números de ensaios de adsorção do AAS no CAB em leito fixo	152
Figura 46 – Distribuição da normalidade em função da concentração (mg L^{-1}) para adsorção do AAS no CAB em leito fixo	152
Figura 47 – Superfície de resposta da eficiência de adsorção do AAS no CAB em leito fixo	153
Figura 48 – Curva de nível da eficiência de adsorção do AAS no CAB em leito fixo.....	153

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Propriedades do ácido acetilsalicílico	26
Quadro 2 – Pesquisas relacionadas à adsorção de fármacos	30
Quadro 3 – Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química	32
Quadro 4 – Pesquisas realizadas utilizando diferentes precursores como adsorvente.....	34
Quadro 5 – Pesquisas realizadas utilizando o carvão ativado de babaçu como adsorvente.....	37
Quadro 6 – Tipos mais comuns de funcionalização e tratamento aplicado.....	38
Quadro 7 – Modelos de ajustes cinéticos relacionados à adsorção em carvões ativados	42
Quadro 8 – Pesquisas de adsorção em carvões ativados com reação ajustada ao modelo de equilíbrio de Langmuir	48
Quadro 9 – Pesquisas de adsorção em carvões ativados com reação ajustada ao modelo de equilíbrio de Freundlich.....	50
Quadro 10 – Pesquisas de adsorção em carvões ativados com reação ajustada ao modelo de equilíbrio de Sips	51
Quadro 11 – Pesquisas envolvendo a dessorção de carvões ativados.....	55
Quadro 12 – Etapas de desenvolvimento da pesquisa	63
Quadro 13 – Métodos de análise de dados de adsorção/dessorção de N ₂	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diâmetro de poros em carvões ativados convencionais.....	35
Tabela 2 – Série de peneiras utilizadas	70
Tabela 3 – Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento estatístico	88
Tabela 4 – Matriz do delineamento experimental.....	89
Tabela 5 – Valores de pH e pH_{PCZ} dos adsorventes	92
Tabela 6 – Características físico-químicas dos materiais adsorventes	94
Tabela 7 – Análise elementar dos adsorventes CAB e CAA.....	101
Tabela 8 – Propriedades texturais dos adsorventes	103
Tabela 9 – Propriedades texturais de diferentes carvões ativados funcionalizados com HNO_3	104
Tabela 10 – Identificação dos grupos ácidos e básicos do CAB e CAA pelo método de Boehm	108
Tabela 11 – Parâmetros da cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do AAS em carvão ativado de babaçu	114
Tabela 12 – Parâmetros da cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do AAS em carvão ativado de babaçu funcionalizado com HNO_3	117
Tabela 13 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips em carvão ativado de babaçu <i>in natura</i>	120
Tabela 14 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips em carvão ativado de babaçu funcionalizado com HNO_3	123
Tabela 15 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Sips em carvão ativado de babaçu <i>in natura</i> , para as temperaturas de 25, 45 e 55 °C.....	127
Tabela 16 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Sips em carvão ativado de babaçu funcionalizado com HNO_3 , para as temperaturas de 25, 45 e 55 °C	129
Tabela 17 – Valores dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção de AAS em carvão ativado	130
Tabela 18 – Parâmetros da cinética de dessorção do AAS no CAB e CAA.....	134
Tabela 19 – Parâmetros das isotermas de dessorção do AAS para o modelo de Sips	137
Tabela 20 – Parâmetros das isotermas de dessorção de Sips	140
Tabela 21 – Parâmetros termodinâmicos verificados no processo de dessorção de AAS em CAB e CAA.....	141
Tabela 22 – Delineamento experimental e variável resposta	149
Tabela 23 – Efeitos estimados para adsorção do AAS	149
Tabela 24 – Análise de variância para adsorção do AAS	151
Tabela 25 – Modelo matemático e coeficiente de determinação da adsorção (%) .	151

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Ácido Acetilsalicílico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AINE	Anti-inflamatória Não Esteroidal
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Society for Testing and Material</i>
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CAA	Carvão Ativado de Babaçu Funcionalizado com Ácido Nítrico
CAB	Carvão Ativado de Babaçu <i>in natura</i>
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAEA	Departamento de Acadêmico de Engenharia de Alimentos
DAQBI	Departamento Acadêmico de Química e Biologia
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
EUA	Estados Unidos da América
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LABSAN	Laboratório de Saneamento
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SNIF	Sistema Nacional de Informações Florestais
TFD	Teoria Funcional da Densidade
UNEP	<i>United Nations Environment Programme</i>
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
ZTM	Zona de Transferência de Massa

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
ΔG°	Energia Livre de Gibbs (kJ mol^{-1})
ΔH°	Entalpia (kJ mol^{-1})
ΔS°	Entropia $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
A_{BET}	Área Superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
A_{LANG}	Área Superficial Langmuir ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
C_0	Concentração Inicial da Coluna de Adsorção (mg L^{-1})
C	Concentração de Saída da Coluna de Adsorção (mg L^{-1})
C_{0a}	Concentração Inicial (mg L^{-1})
C_{ea}	Concentração Final ou Concentração no Equilíbrio em Fase Fluida (mg L^{-1})
C_t	Concentração de Adsorvato no Equilíbrio ou Qualquer Tempo t (mg L^{-1})
H_0	Hipótese Nula
H_1	Hipótese Alternativa
k_{1a}	Constante da Taxa de Adsorção de Pseudo-Primeira Ordem (min^{-1})
k_{1d}	Constante da Taxa de Dessorção de Pseudo-Primeira Ordem (min^{-1})
k_{2a}	Constante da Taxa de Adsorção de Pseudo-Segunda Ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)
k_{2d}	Constante da Taxa de Dessorção de Pseudo-Segunda Ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)
k_F	Constante de Freundlich (L mg^{-1})
k_L	Constante de Langmuir (L mg^{-1})
k_S	Constante de Sips (L mg^{-1})
n	Coefficiente de Heterogenidade da Superfície do Adsorvente
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH_{PCZ}	Potencial Hidrogeniônico no Ponto de Carga Zero
q_e	Quantidade de Adsorvato por Unidade de Massa do Adsorvente (mg g^{-1})
q_{ea}	Quantidade Adsorvida por Grama de Adsorvente no Equilíbrio (mg g^{-1})
q_{ed}	Quantidade de Adsorvato Dessorvido no Equilíbrio (mg g^{-1})
$q_{\text{máx}}$	Capacidade Máxima de Adsorção (mg g^{-1})
q_{ta}	Quantidade Adsorvida por Grama de Adsorvente em Qualquer Tempo t (mg g^{-1})
q_{td}	Quantidade de Adsorvato Dessorvido em Qualquer Instante t (mg g^{-1})

R	Constante Universal dos Gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
R^2	Coeficiente de Correlação
$V_{\alpha\text{Total}}$	Volume de Microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
$V_{\alpha\text{Super}}$	Volume de Supermicroporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
$V_{\alpha\text{Ultra}}$	Volume de Ultramicroporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V_{Meso}	Volume de Mesoporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V_{Total}	Volume Total de Poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
X^2	Qui-quadrado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1 MICROPOLUENTES EMERGENTES	20
3.1.1 Entrada dos fármacos no ambiente	22
3.2 Ácido acetilsalicílico	24
3.3 FORMAS DE TRATAMENTO DOS FÁRMACOS	28
3.3.1 Adsorção	31
3.3.1.1 Tipos de adsorção	31
3.3.2 Materiais Adsorventes	32
3.3.2.1 Carvão ativado	33
3.3.2.1.1 Babaçu	36
3.4 FUNCIONALIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	37
3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	39
3.5.1 Modelos Cinéticos	40
3.6 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO – ISOTERMAS	43
3.6.1 Isotermas de Langmuir	47
3.6.2 Isotermas de Freundlich	48
3.6.3 Isotermas de Sips	50
3.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	51
3.8 DESSORÇÃO	53
3.8.1 Cinética de dessorção	56
3.9 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	57
4 MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1 MATERIAIS	61
4.1.1 Adsorvato	61
4.1.2 Adsorventes	62
4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	63
4.2.1 Caracterização da solução do AAS	63
4.2.1.1 Espectroscopia por absorção eletrônica no UV-Vis e pH da solução	64
4.2.2 Funcionalização dos materiais adsorventes	65
4.2.3 Caracterização físico-química dos adsorventes	66
4.2.3.1 pH	66
4.2.3.2 Teor de cinzas	66
4.2.3.3 Teor de umidade	67
4.2.3.4 Teor de material volátil	68
4.2.3.5 Massa específica aparente	69
4.2.3.6 Granulometria	70
4.2.3.7 Análise elementar	71
4.2.3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS)	71
4.2.3.9 Ponto de carga zero (pH _{PCZ})	72
4.2.3.10 Adsorção/Dessorção de N ₂	72
4.2.3.11 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	76

4.2.3.12 Determinação dos grupos funcionais de acordo com o método de Boehm.	76
4.2.4 Ensaios de adsorção em batelada	78
4.2.4.1 Cinética de adsorção.....	78
4.2.4.2 Isotermas de adsorção	79
4.2.4.3 Termodinâmica de adsorção	79
4.2.5 Ensaios de dessorção em batelada	80
4.2.5.1 Preparo do material adsorvente	80
4.2.5.2 Escolha do regenerante e pH de dessorção	81
4.2.5.3 Cinética de dessorção	82
4.2.5.4 Isotermas de dessorção	83
4.2.5.5 Termodinâmica da dessorção	83
4.2.6 Ciclos de adsorção e dessorção	84
4.2.7 Estudos estatísticos para os ensaios em batelada.....	85
4.2.8 Ensaios de adsorção em leito fixo.....	86
4.2.8.1 Estatística e delineamento experimental para os ensaios em leito fixo.....	88
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
5.1 ESPECTROSCOPIA POR ABSORÇÃO ELETRÔNICA NO UV-VIS DA SOLUÇÃO DO AAS EM DIFERENTES VALORES DE PH.....	90
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAS ADSORVENTES	92
5.2.1 Análises físico-químicas	92
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e análise elementar	97
5.2.3 Adsorção/Dessorção de N ₂	101
5.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e determinação dos grupos funcionais por titulação de Bohem	106
5.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	109
5.3.1 Determinação do tempo de equilíbrio de influência do pH na adsorção	109
5.3.2 Cinética de adsorção.....	112
5.3.3 Isotermas de adsorção	118
5.3.4 Termodinâmica de adsorção	125
5.4 PROCESSO DE DESSORÇÃO	131
5.4.1 Determinação do regenerante e efeito do pH na dessorção	131
5.4.2 Cinética de dessorção	133
5.4.3 Isotermas de dessorção	135
5.4.4 Termodinâmica de dessorção	138
5.5 INVESTIGAÇÃO DOS CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO	141
5.6 ESTATÍSTICA DOS ENSAIOS EM BATELADA.....	144
5.7 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	147
5.7.1 Delineamento experimental para os ensaios em leito fixo.....	148
6 CONCLUSÕES	155
REFERÊNCIAS	158

1 INTRODUÇÃO

A administração de medicamentos é uma prática comum no mundo todo, neste contexto, o ácido acetilsalicílico (AAS) é um medicamento que possui histórico de consumo considerável por tratar-se de um analgésico de fácil acesso e dispensado de receituário à sua comercialização. Desta forma, o aporte dos fármacos no ambiente é variado, partindo da indústria e estendendo-se até o consumo inadequado.

Há ainda a problemática envolvendo o descarte dos resíduos farmacológicos, pois embora a introdução destes poluentes no ambiente seja conhecida, pouco se sabe a respeito das consequências provocadas aos seres vivos. E apesar da contaminação de ambientes por fármacos ser uma preocupação mundial, ainda não existem parâmetros efetivamente fixados na legislação atual brasileira, que controlem seu lançamento (BILA; DEZOTTI, 2003; AMÉRICO et al., 2013).

O ácido acetilsalicílico é um analgésico indicado para alívio de dores de cabeça, inflamações, artrite, e preventivo à isquemia e infarto do miocárdio. Este fármaco age inibindo as enzimas ciclooxigenases, diminuindo a produção de prostaglandinas (BARTON; SIBAI, 1991), substâncias químicas produzidas pelo corpo que causam inflamação e, conseqüentemente dor (OSSWALD, 2001).

Identificar a presença dos fármacos nos rios, sistemas de abastecimento e tratamento de águas e de sistemas de tratamento de esgotos é pertinente, uma vez que, muitos destes são prescritos, consumidos e descartados há mais de séculos (RICHARDSON E BROWN, 1985). Porém, mais o que identificá-los, é preciso propor metodologias de controle, tratamento e remediação aos ambientes contaminados.

Neste sentido, a adsorção é um método comumente empregado para remoção destes micropoluentes, por ser um método eficiente, de simples instalação e operação e uma das metodologias mais promissoras para remoção de contaminantes de águas e efluentes (CLAUDINO, 2003; BHATNAGAR, SILLANPPA, 2010; BHATNAGAR, KUMAR, SILLANPPA, 2011; GAO et al., 2010).

O carvão ativado tem sido comumente utilizando como material adsorvente, pois suas propriedades texturais viabilizam remoção de micropoluentes quase que completa (CLAUDINO, 2003). Entretanto, existe uma preocupação envolvendo o custo deste produto, pois que embora o carvão ativado apresente elevada

capacidade de adsorver moléculas orgânicas, este tem alto custo e a recuperação do resíduo nem sempre é viável (AQUINO, BRANDT E CHERNICHARO, 2013; BHATNAGAR, SILLANPPA, 2010), inviabilizando, em muitos casos, sua aplicação em larga escala.

Diante disso, busca-se o aperfeiçoamento de materiais adsorventes alternativos que representem eficiência de remoção de poluentes, redução de custos e vantagens ambientais (BHATNAGAR, SILLANPPA, 2010).

Como alternativa, desenvolvem-se cada vez mais pesquisas relacionadas à utilização de resíduos ou subprodutos urbanos ou agrícolas com potencial de adsorção, como por exemplo, os resíduos do babaçu, uma vez que o fruto é comumente cultivado e encontrado no Brasil. A principal vantagem atribuída a este, se utilizado como material adsorvente no tratamento de águas e efluentes é a de deixar de ser considerado um resíduo e passar a ser um produto, de baixo custo e de considerável disponibilidade.

Relacionando ainda aos benefícios de utilizar um adsorvente, que tem como precursor um resíduo, faz-se pertinente prever a capacidade de regeneração do mesmo, definindo e aproveitando todo o seu potencial de utilização, como forma de redução de custos e, conseqüentemente, resíduos gerados.

Diante disto, a capacidade de remoção de fármacos por meio de carvão ativado, neste caso, do ácido acetilsalicílico, pode ser relacionada a fatores como a funcionalização ou não dos materiais adsorventes, à presença de grupos funcionais compatíveis, à temperatura, ao tempo de contato e ao pH.

A fim de fundamentar a escolha de materiais com capacidade de adsorção e dessorção que correspondam a suas condições ótimas de operação (HO, PORTER E MCKAY, 2002), faz-se necessária a investigação e correlação dos dados obtidos aos métodos de cinética e equilíbrio da reação. Para isto, foram propostos ajustes dos dados obtidos a dois modelos cinéticos, de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, e três modelos de equilíbrio da reação, sendo eles de Langmuir, Freundlich e Sips.

Portanto, é proposto neste trabalho, a avaliação da capacidade de remoção do ácido acetilsalicílico por adsorção, utilizando o carvão ativado de babaçu em sua forma comercial (*in natura*) e funcionalizado com ácido nítrico, investigando-se a influência da funcionalização, bem como das variações de temperatura, tempo de contato e pH.

Complementarmente, também foi proposta a avaliação da capacidade de regeneração dos adsorventes estudados, além de uma breve e introdutória investigação ao processo de adsorção em leito fixo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade de adsorção e dessorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado de babaçu *in natura* e funcionalizado com HNO₃.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar física e quimicamente os materiais adsorventes utilizados;
- Avaliar o comportamento da adsorção e dessorção do ácido acetilsalicílico em diferentes pH, por meio de estudos cinéticos e de equilíbrio;
- Determinar as propriedades termodinâmicas, variação de entalpia (ΔH^0), entropia (ΔS^0) e energia livre de Gibbs (ΔG^0) padrões, para determinar o efeito do calor e a espontaneidade da adsorção;
- Propor mecanismos de adsorção e dessorção que melhor representem a interação entre adsorvente e adsorvato;
- Estudar a influência da funcionalização do adsorvente na capacidade de adsorção e dessorção do ácido acetilsalicílico;
- Determinar os ciclos de adsorção e dessorção, na melhor condição verificada, e;
- Estudar preliminarmente o comportamento da adsorção de AAS em leito fixo.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MICROPOLUENTES EMERGENTES

Micropoluentes emergentes é o nome utilizado para identificar contaminantes como produtos farmacêuticos, esteróis, hormônios sintéticos e naturais, produtos de higiene pessoal, surfactantes, hidrocarbonetos e drogas ilícitas, que em sua maioria, não possuem limite de detecção especificado em legislação vigente e que por causarem importantes alterações ao ambiente e aos sistemas endócrino humano e animal vêm sendo discutidos pela comunidade científica (BARCELÓ, 2003).

Fármacos caracterizam-se por serem substâncias químicas conhecidas, de estrutura química definida, usados para prevenir, diagnosticar e tratar doenças. Estes, no entanto, não podem criar funções celulares ou de tecidos, podendo apenas, aumentar ou diminuir as funções corpóreas, dependendo de seus próprios mecanismos de ação, e influenciando positivamente no tratamento de doenças (SCHELLACK, 2006).

De acordo com Philippi e Martins (2005) o descarte inadequado dos fármacos pode comprometer a qualidade do ambiente, principalmente da água disponível para consumo.

Historicamente os micropoluentes vêm sendo identificados nos ambientes aquáticos e efluentes há mais de 40 anos. Na década de 1970 em efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE) dos Estados Unidos da América (EUA), Garrison, Pope e Allen (1976) identificaram ácido clofíbrico, Tabak e Bunch (1970) relataram a presença de hormônios e Hignite e Azarnoff (1977) verificaram a presença de ácido salicílico e clofibrato, na ordem de microgramas por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Nos anos 1980, Richardson e Brown (1985) mencionaram a presença de ácido acetilsalicílico, cafeína e diazepam no efluente de uma ETE em Londres, e Rogers, Birtwell e Kruznyski (1986) verificaram a presença de fármacos como ibuprofeno e naproxeno, em esgoto sanitário no Canadá.

No fim dos anos 1990, a contribuição dos resíduos fármacos no ambiente preocupava ainda mais alguns pesquisadores devido à falta de conhecimento sobre as consequências causadas por estes no ambiente. Halling-Sørensen et al. (1998)

publicaram uma revisão a respeito da ocorrência e destinação final de diversos fármacos e Ternes (1998) evidenciou a presença destes micropoluentes em rios e efluentes de ETEs na Alemanha.

No Brasil, somente a partir de 1999 existem relatos da presença destes resíduos em mananciais superficiais utilizados para captação de água no Estado do Rio de Janeiro (STUMPF et al., 1999), e em estações de tratamento de esgotos, onde Ternes et al. (1999) registraram a presença de hormônios no Canadá, Alemanha e no Brasil.

A partir dos anos 2000 podem ser citadas as publicações de Kolpin et al. (2002) que trataram 95 poluentes encontrados em águas residuárias nos EUA, sendo que destes, apenas 14 atingiram os padrões de potabilidade estabelecidos; Zuccato et al. (2006) que apresentaram uma revisão das causas, ocorrências, efeitos e controle destes micropoluentes na Itália; Kim et al. (2007) que identificaram e avaliaram a remoção dos fármacos na Coreia do Sul; Kasprzyk-Hordern, Dinsdale e Guwy (2009) que verificaram a eficiência de remoção dos fármacos, produtos de cuidados pessoais, desreguladores endócrinos e drogas ilícitas em duas estações de tratamento de efluentes convencionais no Reino Unido; e Sim et al. (2011) que apontaram a presença de fármacos em águas residuárias das principais bacias hidrográficas da Coreia.

Além disso, Bila e Dezotti (2003) e Crestana e Silva (2011) relacionaram dados sobre a presença de diferentes classes de fármacos, como antibióticos, anti-inflamatórios, hormônios, meios de contraste de raios-X e analgésicos, que são administrados diariamente e descartados no esgoto doméstico atingindo águas superficiais, subterrâneas, solo e estações de tratamento de água e esgoto.

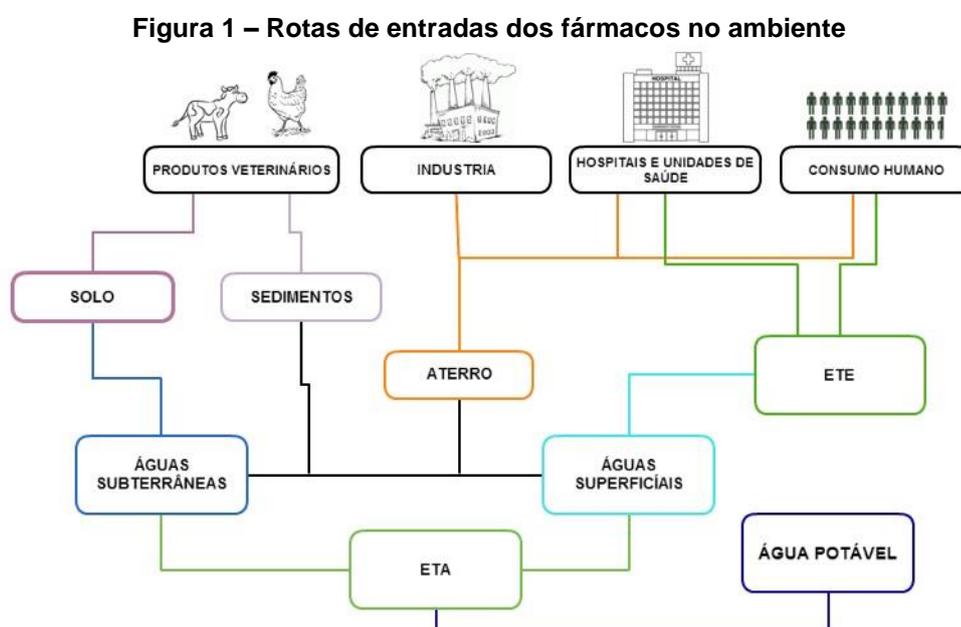
Santos et al. (2010) organizaram os dados de 134 artigos, referentes à frequência de ocorrência de fármacos em ambientes aquáticos, onde destaca-se a presença de anti-inflamatórios não esteroidais (16%), antibióticos (15%), reguladores lipídicos (12%) e hormônios sintéticos (9%).

Os estudos envolvendo a identificação de micropoluentes no ambiente destacam que o problema não é atribuído apenas ao descarte irregular destes, mas também ao fato de que ainda não são claros os riscos e efeitos ambientais decorrentes desta disposição (HALLING-SØRENSEN et al., 1998, KÜMMERER, 2010; TONUCCI, 2014; RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Desta forma, Halling-Sørensen et al. (1998) já chamavam a atenção para a importância de se identificar a origem de entrada dos fármacos no ambiente e assim, propor maneiras de controle para o descarte inadequado e tecnologias de tratamento eficientes.

3.1.1 Entrada dos fármacos no ambiente

As principais rotas de entrada dos fármacos no ambiente se devem ao descarte inadequado de resíduos contaminados em unidades de saúde (hospitais, postos de saúde e clínicas médicas), ao descarte inadequado dos resíduos gerados na indústria farmacêutica e principalmente ao consumo humano e animal feito de maneira adequada ou não (Figura 1).



Fonte: BILA E DEZOTTI, 2003 (adaptado).

Richardson e Brown (1985) apontam a indústria farmacêutica e o consumo humano como as duas principais fontes de contaminação do ambiente por fármacos.

De acordo com Santos e Ferreira (2012), este setor industrial cresceu aproximadamente 40% no período dentre 2006 e 2011. Em 2013, o faturamento deste setor foi de aproximadamente R\$ 60 bilhões (PÚBLIO, 2015) e a previsão é que em 2018 o país esteja no 5º lugar do ranking mundial de consumo de fármacos (IMS HEALTH, 2014). Ainda de acordo com dados da IMS HEALTH (2017), as vendas das indústrias farmacêuticas brasileiras ultrapassaram 85 bilhões de reais em 2016, resultando em um aumento de aproximadamente 13% com relação ao ano anterior. Este crescimento produtivo repercute significativamente na entrada de micropoluentes no ambiente (GALINDO et al., 2012), uma vez que a legislação brasileira não estabelece limites de lançamento para este tipo de poluentes.

Há de se considerar a contribuição resultante do uso de medicamentos, este que pode ser feito de maneira consciente ou não, sendo o uso indiscriminado um dos fatores que contribuem para o aumento da ocorrência de fármacos no ambiente (ZUCCATO et al., 2006; GOOSSENS et al., 2005).

O uso racional de medicamentos no Brasil é uma realidade distante (CASTRO et al., 2000) e Santos et al. (2016) ressaltam que a facilidade na aquisição de medicamentos associada a automedicação, contribuem para o acúmulo de medicamentos nas residências e, conseqüentemente, ao descarte inadequado destas substâncias.

No estudo realizado por Mulroy (2001), verificou-se que após a administração, de 50 a 90% dos fármacos, muitos deles inalterados, são introduzidos nos esgotos sanitários por humanos via sistema excretor. No caso dos medicamentos de uso veterinário, este percentual pode atingir até 95% (SARMAH; MEYER; BOXALL, 2006). Além disso, de acordo com dados da ANVISA (2004), em média 20% da produção farmacêutica do Brasil é descartada sem se quer ser administrada.

Neste caso, os lodos e resíduos de dejetos animais também necessitam de tratamento adequando, pois de acordo com Bila e Dezotti (2003) estes se não tratados e posteriormente utilizados como fertilizantes agrícolas podem influenciar na dispersão destes micropoluentes no ambiente.

Reis Filho et al. (2007) expõem ainda os agravantes que estes micropoluentes causam ao ambiente quanto à periculosidade, persistência, o impacto causado à biota, além dos efeitos que podem ocorrer devido aos mecanismos de ação sinérgica atribuído aos mesmos.

Algumas pesquisas já constataram os efeitos causados por estes poluentes no ambiente, como por exemplo, Robinson et al. (2002) que observaram a feminilização de peixes machos pela presença de hormônios, dentre eles o estrógeno, em águas superficiais na América do Norte; Berger, Petersen e Bueningpfaue (1986) que afirmam que estes lançamentos inadequados podem influenciar na resistência de bactérias a determinados antibióticos, que pode ser atribuída à mutação de genes, transferência de genes mutados ou à seleção natural; e recentemente, Napoleão et al. (2011) relatam que a exposição prolongada aos micropoluentes emergentes é capaz de influenciar na redução da fertilidade de homens e provocar câncer de mama em mulheres.

Recentemente foi publicado pelo United Nations Environment Programme (UNEP) o relatório *Frontiers* (2017) que discorre, dentre outros assuntos, sobre a resistência aos antibióticos, considerando esta uma questão de ameaça a saúde pública e ao desenvolvimento sustentável. O relatório cita que em alguns países a bactéria *Escherichia coli* já possui total resistência a aminopenicilinas, por exemplo, e, além disto, atribui grande parte desta resistência ao descarte inadequado e a má gestão dos resíduos no ambiente, enfatizando a necessidade de gerenciamento eficaz daquilo que é lançado no ambiente.

Adicionalmente, Zuccato et al. (2006) afirmam que a contaminação por produtos farmacêuticos, assim como o ácido acetilsalicílico, deve ser monitorada devido aos riscos envolvidos nas cadeias alimentares dos seres vivos, fazendo deste um assunto amplamente pertinente.

3.2 ÁCIDO ACETILSALICÍLICO

Existem relatos de que as cascas do salgueiro branco (*Salix alba* L.) eram utilizadas no tratamento de dores e febre pelos chineses há mais de 2.500 anos, contudo, somente em 1826 os químicos Brugnadelli e Fontana constataram que o princípio ativo presente na casca da planta era a salicílna. Posteriormente, em 1860 a primeira fórmula comercial foi desenvolvida pelo químico alemão Hermann Kolbe, mas foi só em 1899, que Dresser introduziu o ácido acetilsalicílico na medicina

(BRENOL; XAVIER; MARASCA, 2000; MAIA, 2007), sendo um dos medicamentos mais consumidos mundialmente (PINTO, 2008).

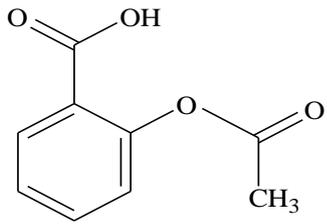
O ácido acetilsalicílico (AAS) é classificado como uma droga anti-inflamatória não esteroidal (AINE) (RANG et al., 2003; HARDMAN; LIMBIRD; GILMAN, 2003). É um fármaco analgésico originalmente com formato cristalino e de coloração branca, embora seu produto farmacêutico encontre-se em forma de pó comprimido (SIGMA-ALDRICH, 2015), com nome comercial mais comum de Aspirina®.

Por ser considerado o agente terapêutico mais confiável do mundo (HUSSAIN et al., 2012) o AAS é comumente indicado como agente anti-inflamatório, antipirético, analgésico e antiplaquetário (RANG et al., 2003; HARDMAN; LIMBIRD; GILMAN, 2003) indicado principalmente no combate a dores de cabeça, artrite, reumatismo e na prevenção de acidentes cardiovasculares (SILVA, 2004). É um dos medicamentos presente nas listas elaboradas pela Organização Mundial da Saúde (OMS, 2017) e pelo Ministério da Saúde (RENAME, 2015) como um dos medicamentos essenciais para a medicina.

Além disso, de acordo com um artigo de revisão publicado por Frouws et al. (2017) o uso de AAS combinado com os tratamentos convencionais, podem elevar significativamente a melhora de pacientes com câncer.

Este composto possui baixa estabilidade e é facilmente hidrolisado, sendo o ácido acético e o ácido salicílico os produtos desta reação, porém quando em contato com solventes como etanol, acetona e metanol a solubilidade pode ser potencializada (MAIA, 2007). Algumas propriedades do AAS são apresentadas no Quadro 1.

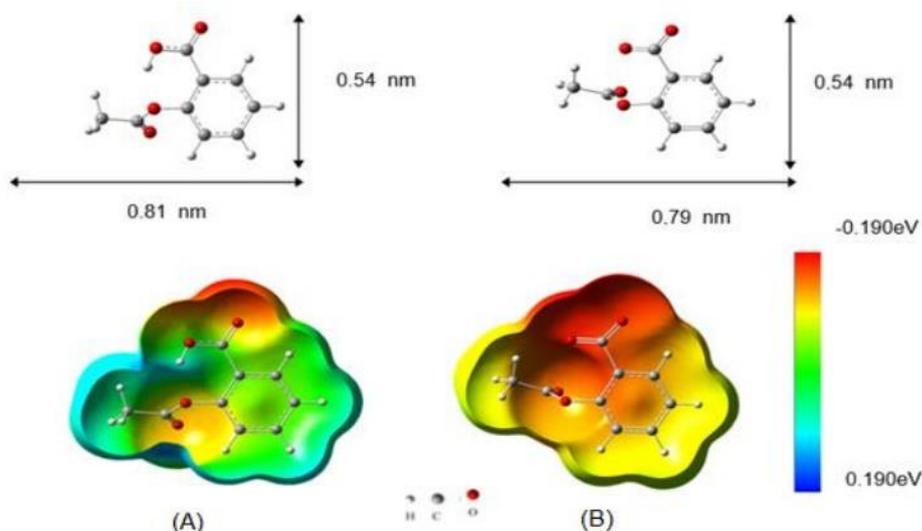
Quadro 1 – Propriedades do ácido acetilsalicílico

Estrutura molecular	
Fórmula molecular	C ₉ H ₈ O 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	137 °C
Solubilidade	0,00217 g cm ⁻³ (a 20 °C)
pKa	3,5

Fonte: SIGMA-ALDRICH, 2015.

Lima (2016) descreve que conhecer a configuração eletrostática do adsorvato é de fundamental importância para o processo de adsorção, desta forma, o autor determinou o potencial eletrostático do AAS (Figura 2). O autor explica que em pH abaixo de 3,0 o AAS se mostra baixa densidade eletrônica e influência dos grupos carboxílicos, onde o elemento mais eletronegativo é o oxigênio (Figura 2A). Em pH maior que 3,5 (pKa) a molécula de AAS se apresenta na forma aniônica, e então, o grupo carboxilato passa a apresentar alta densidade eletrônica (Figura 2B).

Figura 2 – Estrutura do AAS e potencial eletrostático para (A) pH neutro (2,0 e 3,0) e (B) pH aniônico (>3,5)



Fonte: LIMA, 2016.

Como consequência da baixa estabilidade, fácil hidrólise e solubilidade do AAS, a presença deste no ambiente pode ser relatada por alguns autores, como Richardson e Brown (1985) e Stumpf et al. (1999) que detectaram aproximadamente $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ em efluentes de ETE na Irlanda e no Brasil, respectivamente. E Ternes (1998) que registrou aproximadamente $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ em efluentes de ETEs e $0,34 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais na Alemanha.

Recentemente, Ekpeghere et al. (2017) identificaram a presença de fármacos em lodo de ETEs e de sistemas de tratamento de esgoto oriundos da bovinocultura na Coreia. O AAS foi verificado em ambos os casos com maior ocorrência dentre os fármacos registrados e frequência em cem por cento das amostras. Os autores relacionam esta ocorrência ao fato deste medicamento não necessitar de prescrição médica e por ser o medicamento mais produzido no país.

Melo et al. (2009) descrevem que os resíduos farmacológicos biologicamente ativos no ambiente podem promover graves impactos tanto ao ecossistema aquático quanto aos indivíduos expostos.

Contudo, embora o AAS seja amplamente utilizado no mundo todo e seus benefícios sejam conhecidos, conforme já relatado, a exposição contínua a este fármaco pode ocasionar a manifestação de algumas patologias, como asma induzida ou sinusite crônica (VARALDA E MOTTA, 2009; WALGAMA E HWANG, 2017), urticária ou angioedema (VARALDA E MOTTA, 2009), zumbidos e síndrome de Reye (PRADO, CINCOTTO E MACHADO, 2017).

Neste sentido, cabe destacar que a União Europeia publicou a Decisão nº. 2015/495, de 20 de março de 2015, que consiste em uma atualização à Diretiva nº. 2008/105/CE, de 16 de Dezembro de 2008, referente a normas de qualidade ambiental da água. A atualização concerne a uma lista estabelecendo limites de detecção para monitoramento de diversos micropoluentes como inseticidas, pesticidas, herbicidas, antibióticos, hormônios e um fármaco, o diclofenaco, indicando a preocupação global quanto ao descarte inadequado destes.

No Brasil embora sejam regulamentados padrões de qualidade e de potabilidade das águas, bem como de lançamento de efluentes mediante as Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº. 357, de 17 de março de 2005 e 430, de 16 de maio de 2011 e na Portaria do Ministério da Saúde nº. 2914, de 14 de dezembro de 2011, nestas não são definidos limites ou parâmetros legais quanto à presença ou descarte de fármacos no ambiente.

Desta forma, a julgar que os benefícios associados ao emprego dos fármacos são incontestáveis, que estes se sobressaem aos inconvenientes relatados e que cessão de uso destes não é uma alternativa viável (TIWARI et al., 2017), é indispensável o desenvolvimento de tecnologias efetivas de tratamento que proporcionem controle e gerenciamento quanto ao descarte dos mesmos no ambiente.

3.3 FORMAS DE TRATAMENTO DOS FÁRMACOS

Tiwari et al. (2017) relatam que o uso de medicamento e o descarte de fármacos no ambiente é inevitável, e que os efeitos decorrentes de sua disposição no ambiente constituem-se em distúrbios causados a fauna e flora aquática, riscos à saúde humana e no desenvolvimento de microrganismos resistentes a algumas drogas. Os mesmos autores concluíram que o tratamento adequado destes poluentes é a maneira mais eficaz de proteger o ambiente, a saúde e a segurança dos seres vivos.

Para Couto Junior (2014) o controle de fármacos na fonte, como a separação de águas contaminadas em hospitais, ou o desenvolvimento de sistemas de tratamento que eliminem estes compostos estão entre as propostas de maior sucesso para reduzir a poluição por fármacos no ambiente. Porém, considerando que estes poluentes já estão sendo identificados em águas superficiais, subterrâneas e águas residuárias, o tratamento se faz necessário.

De acordo com Rihardson e Brown (1985) os fármacos podem se comportar de três diferentes formas no ambiente aquático, isoladas ou simultaneamente, sendo: a) biodegradáveis; b) de degradação parcial, condicionados a alguma alteração metabólica ou c) persistentes. Os autores chamam a atenção a estes aspectos, pois conhecer o comportamento dos fármacos, assim como de seus metabólitos interfere diretamente na escolha e na eficiência do tratamento desejado.

Conforme relatado por Ternes (1998), Heberer (2002) e mais recentemente por Tiwari et al. (2017), os tratamentos convencionais, presentes na maior parte das ETAs e ETEs do Brasil, não são eficazes na remoção total destes micropoluentes.

Diante disto, tratamentos aplicados para remoção efetiva destes poluentes vem sendo estudados, e em algumas pesquisas a remoção é proposta por meio de osmose reversa (KHAMIS et al., 2011), processos oxidativos avançados (MELO et al, 2009), adsorção por zeólitas e argilas (LAM et al., 1998; RAKIC et al., 2013; ASUMPÇÃO et al., 2015) e por carvões ativados, que de acordo com Basta, Ondrey e Moore (1994) mostram-se eficientes na remoção dos fármacos sendo cada vez mais comuns estudos sobre a capacidade de novos e conhecidos adsorventes, como demonstrado nas referências apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 – Pesquisas relacionadas à adsorção de fármacos

Referência	Adsorvato	Adsorvente
Álvarez-Torellas et al. (2017)	Carbamazepina e Ciprofloxacina	Carvão ativado comercial, nanotubos e nanofibras de carbono, carvão ativado de caroço de pêssego e casca de arroz funcionalizados com H ₃ PO ₄
Lin, Jiang e Xu (2017)	Ibuprofeno e Sulfametoxazol	Carvão ativado comercial e de lascas de madeira (biochar)
Marques et al. (2017)	Paracetamol e Ácido Clorofíbrico	Carvão ativado
Jodeh et al. (2016)	Diclofenaco de Sódio	Carvões Ativados de tecidos dos tubérculos de cíclame
Larous e Meniai (2016)	Diclofenaco	Carvão ativado de caroço de azeitona
Lima (2016)	Paracetamol e Ácido Acetilsalicílico	Carvão ativado de dendê funcionalizado com H ₂ SO ₄ , HNO ₃ e HCl
Mondal et al. (2016)	Ibuprofeno	Carvão ativado de casca de feijão
Essandoh et al. (2015)	Ácido salicílico e Ibuprofeno	Biomassa carbonizada de madeira
Ferreira et al. (2015a) e Ferreira et al. (2015b)	Paracetamol	Carvões ativados de dendê e babaçu
Iovino et al. (2015)	Ibuprofeno	Carvão ativado comercial
Kyzas e Deliyanni (2015)	Dicloridrato de Pramipexol e Dorzalamida	Carvão ativado de casca de batata
Mansouri et al. (2015)	Ibuprofeno e Amoxicilina	Carvão ativado de caroço de azeitona
Rakic et al. (2015)	Ácido Salicílico, Ácido Acetilsalicílico e Diclofenaco	Carvões ativados comerciais
Saucier et al. (2015)	Diclofenaco de sódio e Nimesulida	Carvão ativado de casca de cacau pirolisado e funcionalizado com HCl
Álvarez-Torellas et al. (2015)	Diclofenaco de sódio	Carvão ativado de caroço de pêssego funcionalizado com H ₃ PO ₄
Dubey et al. (2014)	Ibuprofeno, Naproxeno e Ácido clorofíbrico	Carvão ativado de folhas de framboesa
Antunes et al. (2012)	Diclofenaco	Carvão ativado de bagaço de uva Isabel
Erba et al. (2012)	Diclofenaco, Ibuprofeno, Naproxeno e Paracetamol	Carvão ativado biologicamente
Cabrita et al. (2010)	Analgésicos	Carvões ativados de resíduos urbanos
Del Piero et al. (2009)	Paracetamol	Bagaço da cana-de-açúcar
Beninati, Semeraro e Mastragostino (2008)	Paracetamol e Ácido Acetilsalicílico	Carvões ativados comerciais naturais e termicamente tratados
Mestre et al. (2007)	Ibuprofeno	Carvão ativado funcionalizado
Bautista-Toledo et al. (2005)	Bisfenol A	Três tipos de carvões ativados comerciais
Otero et al. (2005)	Ácido Salicílico	Carvão ativado comercial em coluna
Otero, Grande e Rodrigues (2004)	Ácido Salicílico	Carvão ativado comercial

3.3.1 Adsorção

O fenômeno de adsorção resulta de combinações de forças, tanto de natureza física, quanto química. Deste modo alguns fatores interferem neste fenômeno, dentre eles área específica, porosidade, volume e distribuição de poros, densidade, granulometria, umidade, temperatura, pH, pH_{pcz} , dentre outros (FOUST et al., 1982).

De acordo com Gomide (1988), a adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual alguns sólidos, especialmente aqueles com maior área específica (poros ativos) possuem maior capacidade de adsorção, ou seja, de separar os sólidos de uma solução.

Para Ruthven (1984), esta operação unitária ocorre devido à tendência de acumulação de uma substância (adsorvato) sobre outra (adsorvente).

Este processo é frequentemente utilizado na remoção de contaminantes que estão em baixa concentração na solução de líquidos ou gases, sendo empregado na remoção de poluentes e na recuperação de solventes ou produtos de alto valor agregado (PUPIM, 2005). Além disto, este processo agrega vantagens como o menor consumo de energia (SCHEER, 2002) e menor custo, se comparado a tecnologias mais complexas de tratamento. Além disto, pode contribuir para minimização de impactos ambientais (BASTA; ONDREY; MOORE, 1994).

O fundamento da adsorção, contudo, é atribuído ao tipo de interações entre adsorvato e adsorvente, caracterizando o tipo da reação (RUTHVEN, 1984).

3.3.1.1 Tipos de adsorção

É importante a contextualização da adsorção quanto às suas interações, que podem ocorrer de forma física (fisissorção), química (quimissorção) (RUTHVEN, 1984) ou por meio de microrganismos biológicos (biossorção) (VOLESKY E HOLAN, 1995).

Em sistemas sólido-líquido, a adsorção física possui menor complexidade, pois a interação entre as moléculas do meio e do sólido é fraca e não ocorre

transferência de elétrons, sendo considerado um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984). Neste tipo de reação o processo de dessorção é facilitado, tornando possível a reutilização do adsorvente e recuperação do adsorvato (ZAMBON, 2003).

A reação é denominada de adsorção química ou quimissorção quando ocorre troca de elétrons entre as moléculas do adsorvente e do adsorvato, sendo as forças de ligação de naturezas covalentes ou iônicas, provocando alterações na natureza do adsorvato (RUTHVEN, 1984). Esta alteração é que caracteriza a reação como potencialmente irreversível (SCHEER, 2002).

As interações químicas e físicas também possuem significativo destaque nas reações de biossorção, que embora seja um conceito relativamente novo, consiste na remoção de contaminantes utilizando as funções biológicas de microrganismos como algas, fungos, leveduras, bactérias ou macrófitas aquáticas (VOLESKY E HOLAN, 1995).

As principais diferenças entre a fisissorção e quimissorção são apresentadas no Quadro 3.

Quadro 3 – Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química

Adsorção física	Adsorção química
Causada por forças de van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Baixo calor de adsorção (2 – 6 Kcal mol ⁻¹)	Calor de adsorção na ordem de entalpias de reação (10-200 Kcal mol ⁻¹)
Há formação de monocamadas e/ou multicamadas	Há formação apenas de monocamada
Não ocorre dissociação das moléculas	Pode ocorrer dissociação das moléculas
Não precisa de ativação e pode ser reversível	Precisa de ativação e pode ser irreversível
Não há transferência de elétrons, mas pode ocorrer polarização do adsorvato	Há transferência de elétrons
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A velocidade da reação pode ser lenta ou rápida	A reação ocorre instantaneamente
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado em sua superfície

Fonte: RUTHVEN, 1984 (adaptado).

3.3.2 Materiais Adsorventes

De acordo com Ruthven (1984) a escolha de um adsorvente ideal está relacionada a diferentes fatores, como volume e diâmetros dos poros e área

específica. Diante da variedade de produtos viáveis à adsorção, esta escolha precisa estar fundamentada na interação adsorvente/adsorvato.

O processo de adsorção pode ocorrer mediante diferentes adsorventes, como o carvão ativado, sílica gel, alumina, zeólitas, dentre outros, contudo, para alcançar eficiência satisfatória na remoção dos poluentes algumas propriedades devem ser consideradas (RUTHVEN, 1984), tais como área específica, propriedades do adsorvente, propriedades do adsorvato, temperatura e pH (FOUST et al., 1982; COONEY, 1998).

Os carvões ativados representam os adsorventes mais utilizados no processo de adsorção e uma ampla variedade de materiais pode ser associada a esta denominação, como resíduos agrícolas, urbanos e industriais (COUTO JUNIOR et al., 2014).

Adicionalmente, Sherev e Brink (1980) descrevem que não existe um carvão ativado que seja cem por cento eficiente, e diante disso, cabe aos pesquisadores determinar quais as condições ideais para a otimização do processo adsorvativo de determinado composto.

3.3.2.1 Carvão ativado

O carvão ativado é um tipo comum de adsorvente, de origem carbonácea, não grafitica, com aparência cristalina e que tem como características principais elevada área específica e porosidade (SHREVE e BRINK, 1980; JANKOWSKA; SWIATKOWSKI; CHOMA, 1992). Na fabricação, a origem do carvão pode ser vegetal, como madeira, serragem, casca de coco, casca e caroço de frutas; animal, como ossos; ou mineral, como material betuminoso, plástico e pneus (SHREVE e BRINK, 1980; FERREIRA, 2011).

O uso do carvão ativado como adsorvente de poluentes líquidos e gasosos é decorrente de suas propriedades texturais e natureza química de sua superfície, responsáveis por sua grande capacidade de adsorção (CLAUDINO, 2003). De acordo com Shreve e Brink (1980), o primeiro registro da utilização deste material é datado de 1974 em uma refinaria de açúcar britânica que passou a purificar seu produto com filtros de carvão ativado proveniente da decomposição de madeira.

Desde então, variados precursores vem sendo desenvolvidos e estudados na remoção de diferentes poluentes (Quadros 4 e 5).

Quadro 4 – Pesquisas realizadas utilizando diferentes precursores como adsorvente

Precursor	Adsorvato	Referências
Bagaço de Cana de Açúcar	Metais pesados, Corantes e Fenol	Albertini, Carmo e Prado Filho (2007), Chao, Chang e Nieva (2014), Graebin et al. 2014; Soares e Amaral, (2012); Srivastava et al. (2006)
Casca de Maracujá	Metais pesados e Corantes	Gerola e Dragunski (2015), Jacques et al. (2007); Pavan et al. (2008)
Casca de Noz	Corantes	De Costa, Furmanski e Dominguini (2015)
Casca de Banana	Metais pesados	Annadurai, Juang e Lee (2002)
Caroço de Pêssego	Metais pesados, Fármacos e Cafeína	Chao, Chang e Nieva (2014); Álvarez-Torrellas et al, (2015)
Casca de Laranja	Metais pesados e Corantes	Annadurai, Juang e Lee (2002), Massocatto et al. (2010) Lugo-Lugo et al. (2012), Moreno-Piraján e Giraldo (2012), Chao, Chang e Nieva (2014), Nandeshwar et al. (2016); Mafra et al. (2013)
Caroço de Azeitona	Fármacos	Larous e Meniai (2016)
Farelo de Arroz	Metais pesados	Montanher, Oliveira e Rollemberg (2005)
Casca de Coco Verde	Metais pesados, Cloro residual e Corantes	Sousa et al. (2007); Jaguaribe et al. (2005); Rocha et al. (2012)
Semente de Girassol	Metais pesados	Zou et al. (2015)
Ossos de Animais	Metais pesados	Lim et al. (2012), Hyder, Begum e Egiebor (2015), Slimani et al. (2017)
Bambu	Pesticidas	Santana et al. (2017)

O carvão ativado é usualmente obtido pela decomposição térmica de materiais carbonáceos seguido da ativação térmica (entre 700 °C e 1000 °C), conferindo a ela porosidade e maior área superficial, está última podendo ultrapassar 1000 m² g⁻¹ (RUTHVEN, 1984). Shreve e Brink (1980) relataram que dois quilogramas de carvão ativado tenham aproximadamente 2,8 m² de área superficial.

A porosidade é caracterizada pela distribuição dos microcristais presentes no carvão, e quando esta é elevada, há aumento de sua área de contato (RUTHVEN, 1984). De acordo com o mesmo autor e com os padrões da União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, os carvões ativados podem ser classificados como microporosos, mesoporosos e macroporosos (Tabela 1).

Os carvões são também classificados como higroscópicos, quando sua superfície é polar e possuem afinidade com substâncias apolares, e hidrofóbicos,

quando a superfície é não-polar e a afinidade não se dá com substâncias polares (BRANDÃO et al., 2006).

Tabela 1 – Diâmetro de poros em carvões ativados convencionais

	Microporos	Mesoporos	Macroporos
Diâmetro (nm)	<2	2-50	>50

Densidade da partícula de 0,6 - 0,9 g cm⁻³ e porosidade de 0,4 a 0,6

Fonte: RUTHVEN, 1984 (adaptado) e IUPAC, 1985.

Considerando a classificação apresentada, a IUPAC subdivide ainda os carvões microporosos em ultramicroporosos, com diâmetro menor que 0,5 nm e em supermicroporos, com diâmetro variável entre 0,5 a 0,2 nm (RODRIGUEZ-REINOSO e LINARES-SOLANO, 1989).

Desde os anos 1980 a aplicação de carvões ativados tem sido verificada em diversos segmentos industriais, como no refino de óleos e açúcares, purificação de alimentos, remoção de odores e cores, recuperação de solventes, gases e outros produtos, tratamento dos resíduos gerados, remoção de metais, dentre outros (SHREVE e BRINK, 1980).

Aliada a capacidade de adsorção destes materiais, Moro et al. (2017) avaliaram a predisposição de redução da toxicidade de produtos farmacêuticos em águas residuais quando tratadas por adsorventes produzidos com cana-de-açúcar e fibras de coco verde. Os pesquisadores concluíram que há viabilidade de tratamento com redução dos efeitos tóxicos por diversos produtos farmacêuticos, sendo esta uma vantagem adicional ao tratamento com este tipo de material.

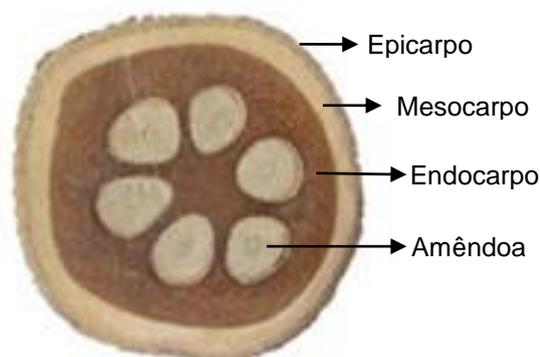
A utilização de resíduos agroindustriais, como os resíduos do babaçu, como matéria prima para a produção de materiais adsorventes “verdes” vem sendo estudada, em maior escala quando se tratam de metais pesados e corantes, enquanto que ainda não são frequentes as pesquisas envolvendo a adsorção de fármacos, pesticidas ou compostos fenólicos, por exemplo (KYZAS E KOSTOGLU, 2014).

3.3.2.1.1 Babaçu

Nativa do Brasil, a palmeira que dá origem ao babaçu pertence a família botânica Arecaceae Schultz Sch., gênero *Orbignya* Mart. ex Endl. Sua ocorrência é representada por duas espécies, *Orbignya phalerata* Mart. e *Orbignya oleifera* Burret. principalmente nos Estados do Maranhão, Mato Grosso, Tocantins, Amazonas, Goiás, Pará e Piauí (TEIXEIRA, 2008). Morfologicamente, o babaçu é formado por epicarpo (~11,8%), mesocarpo (~22%), endocarpo (~58,6%) e amêndoa (~7,6%) (TEIXEIRA, 2008) (Figura 3), sendo que a quantidade de amêndoas varia de acordo com a espécie da planta (LORENZI et al., 2010).

A amêndoa é considerada a parte mais importante do babaçu, e é utilizada atualmente na indústria farmacêutica, como cosmético, na geração de bicompostíveis além de ser um alimento rico em óleos (LORENZI et al., 2010).

Figura 3 - Corte transversal do babaçu



Fonte: LORENZI et al., 2010.

De acordo com os últimos dados publicados pelo Sistema Nacional de Informações Florestais (SNIF), aproximadamente 80 mil toneladas de amêndoa de babaçu foram produzidas e exploradas no ano de 2015, sendo o produto oleaginoso com maior valor de produção no país, contribuindo significativamente para geração de subprodutos como a casca e o caroço (SNIF, 2016).

A utilização do carvão ativado de babaçu nos processos adsortivos vem sendo estudada devido à disponibilidade e o baixo valor agregado a este resíduo.

Diante disto, foram desenvolvidos alguns trabalhos de pesquisa avaliando o potencial adsorvivo deste material, conforme apresentado no Quadro 5.

Quadro 5 – Pesquisas realizadas utilizando o carvão ativado de babaçu como adsorvente

Referência	Adsorvato
Reck et al. (2016)	Amarelo Trartazina
Couto Junior et al. (2015)	Cafeína
Ferreira et al. (2015b)	Paracetamol
Wandembruck et al. (2015)	Diuron
Lima et al. (2014)	Cobre, Cromo e Zinco
Silva et al. (2014)	Azul de Metileno
Vieira et al. (2011)	Azul Remazol 160, Ruby S2G, Vermelho Remazol 5R, Violeta Brilhante Remazol 5R, Verde Oliva Indanthrene
Vieira et al. (2010)	Cobre
Dantas et al. (2009)	Diuron e Hexazinona
Vieira et al. (2009)	Azul Remazol 160, Ruby S2G, Vermelho Remazol 5R, Violeta Brilhante Remazol 5R, Verde Oliva Indanthrene

Adicionalmente, algumas pesquisas têm sido desenvolvidas para avaliar a influência das modificações químicas e físicas dos adsorventes na capacidade de adsorção. Este processo é usualmente chamado de modificação ou funcionalização de adsorventes.

3.4 FUNCIONALIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

De acordo com Cabrita (2009), a capacidade de atrair moléculas atribuída aos adsorventes pode ser otimizada por meio da funcionalização, ou seja, modificando as propriedades físicas e/ou químicas da superfície destes materiais. Uma das vantagens desta prática é a potencialização do número e do tamanho dos poros, proporcionando maior área de contato entre adsorvato e adsorvente, e conseqüentemente, melhoria da adsorção (CABRITA, 2009).

Yin, Aroua e Daud (2007) citam três tipos mais comuns de funcionalização e tratamento aplicado para que esse potencial de adsorção seja alcançado, conforme apresentado no Quadro 6.

Quadro 6 – Tipos mais comuns de funcionalização e tratamento aplicado

Tipo de Funcionalização	Tratamento Aplicado
Funcionalização Química Funcionalização Física Funcionalização Biológica	Tratamento Ácido Tratamento Básico Impregnação de Materiais Tratamento Térmico Bioadsorção

Fonte: YIN, AROUA E DAUD, 2007.

De acordo com estes autores, a funcionalização química consiste na exposição do adsorvente a um agente ácido ou básico, e na impregnação de materiais, fundamentado na distribuição de metais ou polímeros na estrutura interna do adsorvente. Este último método difere do tratamento ácido ou básico por não interferir significativamente no pH do adsorvente.

Os autores conceituam que a funcionalização física consiste na exposição do adsorvente a altas temperaturas e a funcionalização biológica baseia-se na exposição do adsorvente a um agente biológico capaz de criar um biofilme sobre a superfície deste, otimizando, em alguns casos, a capacidade de adsorção.

Diversas pesquisas têm sido desenvolvidas envolvendo a funcionalização de adsorventes, como por Zhao et al. (2005) que avaliaram os efeitos da funcionalização química com HNO_3 , H_2O_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ no processo de adsorção do Cr (IV); Park e Jang (2002) que estudaram o comportamento do carvão funcionalizado com HCl e NaOH na adsorção de Cr (IV); Jiang et al. (2003) que observaram o potencial do carvão ativado funcionalizado com H_2SO_4 na remoção de macropoluentes no tratamento de água.

Além destes autores, Kilic, Apaydin-Varol e Pütün (2011) avaliaram os efeitos da funcionalização de resíduos de tabaco com K_2CO_3 e KOH; Galhetas et al. (2014) propuseram modificação química de cinzas de pinheiro com K_2CO_3 na adsorção de paracetamol; Mestre et al. (2011) estudaram a remoção do paracetamol e do diclofenaco de sódio mediante funcionalização de carvão ativado de sisal com K_2CO_3 ; Couto Júnior et al. (2015) observaram a remoção de cafeína utilizando carvão ativado convencional e funcionalizado em atmosfera inerte.

A funcionalização química é a mais comumente estudada, por apresentar melhor relação custo/benefício quando comparada à funcionalização física. No entanto, Yin, Aroua e Daud (2007) observaram limitações adsorptivas relacionadas a estas alterações, e ressaltaram que a eficiência no processo depende do máximo

conhecimento tanto do adsorvente quanto do adsorvato, e conseqüentemente, de suas interações.

Essencial tanto para os processos de adsorção envolvendo matérias conhecidos, quanto quando envolve materiais funcionalizados é a caracterização do processo, e desta forma, este é avaliado e ajustado aos modelos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos.

3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Cinética de adsorção é o termo que representa a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente (HO, MACKAY, 1998; NASCIMENTO et al., 2014).

Estes estudos são de grande importância, pois a partir deles são obtidas informações sobre o comportamento temporal entre adsorvato-adsorvente no processo de adsorção e contribuem para a determinação do equilíbrio de tal reação (OLIVEIRA, 2009).

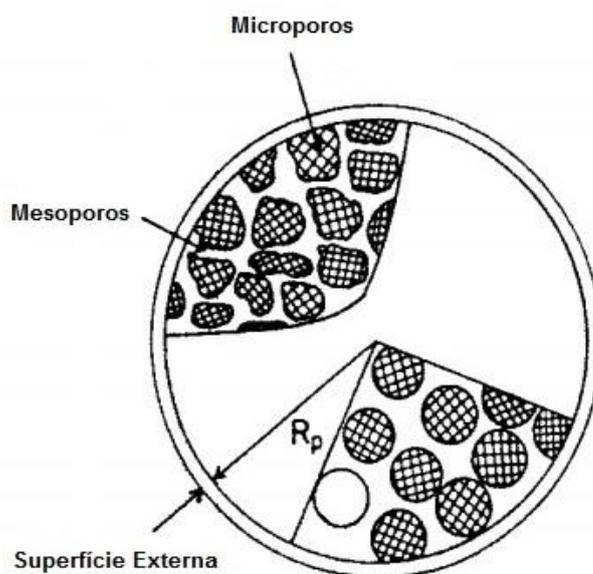
Alguns fatores podem interferir na velocidade de reação, sendo eles temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas, distribuição e tamanho dos poros do adsorvente (HO, 2006; NASCIMENTO et al., 2014).

Estes mesmos autores explicam que o processo de adsorção ocorre em três etapas, sendo a primeira na camada superficial, a segunda na camada intermediária, entre mesoporos e microporos e a terceira nas camadas mais internas dos carvões ativados, ou seja, unicamente nos microporos, considerando superfície ideal, cristalina, uniforme e esférica (Figura 4).

Na primeira etapa da adsorção, a velocidade de adsorção é intensificada, pois agitação e a concentração do adsorvato podem contribuir de forma mais intensa ao processo. A segunda etapa é especialmente determinante se o adsorvente possuir microporos e tender ao equilíbrio, já na terceira etapa a velocidade de adsorção tende a diminuir, em função da redução da concentração do adsorvato na solução e

da saturação do adsorvente (RUTHVEN, 1984; HO, MACKAY, 1998; HO, 2006; NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 4 – Representação sistemática da adsorção em diferentes etapas, onde R_p corresponde ao raio da partícula



Fonte: RUTHVEN, 1984.

Desta forma, os ensaios cinéticos da reação de adsorção auxiliam na determinação das características do adsorvente em função da velocidade de cada uma destas etapas. Para auxiliar nesta definição, alguns modelos foram desenvolvidos, sendo mais utilizados os modelos lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

3.5.1 Modelos Cinéticos

Os mecanismos de velocidade de adsorção podem ser analisados utilizando os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, dentre outros. Além de expressarem a velocidade da reação, estes modelos contribuem para a definição do tipo de reação entre adsorvente e adsorvato.

O modelo de pseudo-primeira ordem representa predominantemente o processo de fisissorção, enquanto que o modelo de pseudo-segunda ordem indica a ocorrência de quimissorção.

Na Equação 1 é representado o modelo de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898).

$$\frac{dq_{ta}}{dt} = k_{1a} \cdot (q_{ea} - q_{ta}) \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

k_{1a} = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_{ea} e q_{ta} = são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Integrando-se a Equação 1, e impondo as condições iniciais de $t = 0$ e $q_t = 0$, tem-se a Equação 2.

$$q_{ta} = q_{ea} \cdot (1 - e^{-k_{1a} \cdot t}) \quad \text{Equação 2}$$

O modelo de pseudo-segunda ordem é expresso pela Equação 3 (HO, MCKAY, 1999).

$$\frac{dq_{ta}}{dt} = k_{2a} \cdot (q_{ea} - q_{ta})^2 \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

k_{2a} é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Integrando-se a Equação 3 sob as condições de $t=0$ e $q_t = 0$, obtém-se a Equação 4.

$$q_{ta} = \frac{q_{ea}^2 \cdot k_{2a} \cdot t_a}{1 + (k_{2a} \cdot q_{ea} \cdot t_a)} \quad \text{Equação 4}$$

No Quadro 7 são apresentadas algumas pesquisas envolvendo adsorção com carvões ativados para remoção de diferentes adsorvatos.

Quadro 7 – Modelos de ajustes cinéticos relacionados à adsorção em carvões ativados

Referência	Adsorvato	Adsorvente	Modelo de Ajuste Cinético
Del Vecchio et al. (2017)	Ácido Acetilsalicílico	Carvão ativado comercial	Pseudo-primeira ordem
Marques et al. (2017)	Paracetamol e Ácido Clorofíbrico	Carvão ativado	Pseudo-segunda ordem
Lin, Jiang e Xu (2017)	Ibuprofeno e Sulfametoxazol	Carvão ativado comercial e derivado de madeira	Pseudo-segunda ordem
Acosta et al. (2016)	Tetraciclina	Carvão ativado de resíduos de pneu	Pseudo-primeira ordem
Larous e Meniai (2016)	Diclofenaco	Carvão ativado de caroço de azeitona	Pseudo-segunda ordem
Lima (2016)	Paracetamol e Ácido Acetilsalicílico	Carvão ativado de dendê funcionalizado com H ₂ SO ₄ , HNO ₃ e HCl	Pseudo-segunda ordem
Mondal et al. (2016)	Ibuprofeno	Carvão ativado de casca de feijão	Pseudo-segunda ordem
Couto Junior et al. (2015)	Cafeína	Carvões ativados de dendê e babaçu	Pseudo-segunda ordem
Essandoh et al. (2015)	Ácido salicílico e Ibuprofeno	Biomassa carbonizada de madeira	Pseudo-segunda ordem
Ferreira et al. (2015 ^a) e Ferreira et al. (2015 ^b)	Paracetamol	Carvões ativados de dendê e babaçu	Pseudo-segunda ordem
Kyzas e Deliyanni (2015)	Efluente farmacêutico	Carvão ativado de casca de batata	Pseudo-segunda ordem
Mansouri et al. (2015)	Ibuprofeno e Amoxicilina	Carvão ativado de caroço de azeitona	Pseudo-segunda ordem
Zou et al. (2015)	Cromo	Carvão ativado de semente de girassol	Pseudo-segunda ordem
Massocatto et al. (2014)	Chumbo	Carvão ativado de casca de laranja	Pseudo-segunda ordem
Antunes et al. (2012)	Diclofenaco	Carvão ativado de bagaço de uva Isabel	Pseudo-segunda ordem
Cabrita et al. (2010)	Analgésicos	Carvões ativados de resíduos urbanos	Pseudo-segunda ordem
Mestre et al. (2007)	Ibuprofeno	Carvão ativado funcionalizado	Pseudo-segunda ordem

No Quadro 7 é possível notar que os melhores ajustes cinéticos são mais frequentes ao modelo de pseudo-segunda ordem do que ao de pseudo-primeira ordem.

O AAS foi estudado por Del Vecchio et al. (2017) e Lima (2016) que verificaram os melhores ajustes para pH ácidos em todas as variações dos adsorventes estudados.

O carvão ativado de babaçu foi estudado por Couto Junior et al. (2015), Ferreira et al. (2015a) e Ferreira et al. (2015b) que também constataram melhor ajuste dos dados de adsorção ao modelo de pseudo-segunda ordem em pH ácido em todos os casos.

3.6 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO – ISOTERMAS

As isotermas de adsorção são os métodos mais eficientes para representar o estado de equilíbrio do processo adsorptivo, pois associam informações do adsorvato, do adsorvente e da interação entre ambos (BANSAL E GOYAL, 2005).

Para Kyzas e Kostoglou (2014) as isotermas referem-se ao ponto chave do processo adsorptivo, ou seja, a capacidade de um determinado material adsorver um determinado contaminante.

Considerando as interferências no processo de adsorção, é possível avaliar a capacidade da adsorção por meio da quantidade de material adsorvido por massa de adsorvente em um volume conhecido, em função da concentração do adsorvato em equilíbrio na solução. Esta expressão é denominada isoterma de adsorção, pois nela é demonstrada a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes, em condição constante de temperatura e pH (COONEY, 1998).

A capacidade de adsorção de um determinado adsorvente é calculada de acordo com a Equação 5.

$$q_{ta} = \frac{C_{0a} - C_{ea}}{m} \cdot V \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

q_{ta} = quantidade de adsorvato por unidade de massa (mg g^{-1});

C_{0a} = concentração inicial de adsorvato em fase fluida (mg L^{-1});

C_{ea} = concentração final de adsorvato ou concentração no equilíbrio em fase fluida (mg L^{-1});

V = volume da solução do adsorvato (L);

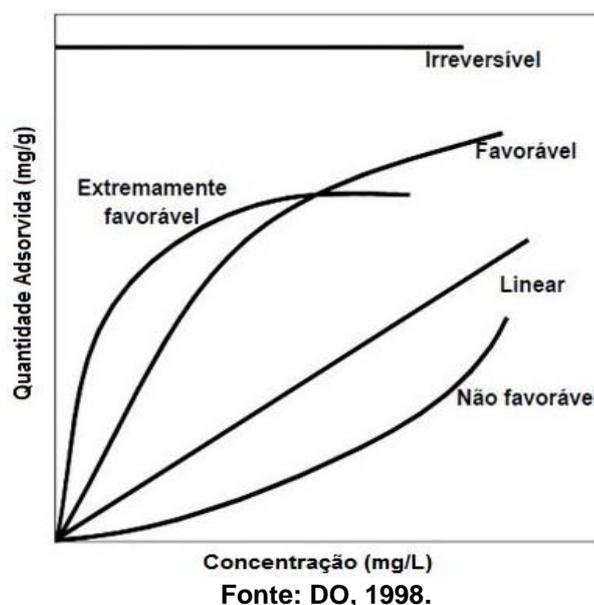
m = massa do adsorvente (mg).

A interpretação da curva das isothermas possibilita compreender o processo de adsorção (DO, 1998). Segundo este autor, a isoterma linear passa pela origem e implica em uma proporcionalidade entre a quantidade de adsorvato adsorvida e sua concentração no fluido. Quando a isoterma é côncava para baixo, é dita favorável, pois há grande quantidade adsorvida mesmo em baixas concentrações de adsorvato na solução. A isoterma irreversível é verificada quando a quantidade adsorvida é máxima e independe da concentração do adsorvato no equilíbrio. A isoterma desfavorável mostra que só há aumento significativo da capacidade adsorvida para situações em que a concentração de adsorvato em solução é elevada (Figura 5).

Segundo Gregg e Sing (1982) e Ruthven (1984) as isothermas de adsorção podem ser agrupadas em diferentes classes, de acordo com as características de porosidade do material adsorvente.

Giles et al. (1960) classificaram as isothermas de adsorção em quatro diferentes classes, sendo elas S (*Spherical*), L (*Langmuir*), H (*High affinity*) e C (*Constant partition*), estas classes foram então divididas em quatro subgrupos, de acordo com seu comportamento em diferentes concentrações de adsorvato (Figura 6).

Figura 5 – Isotermas de Adsorção



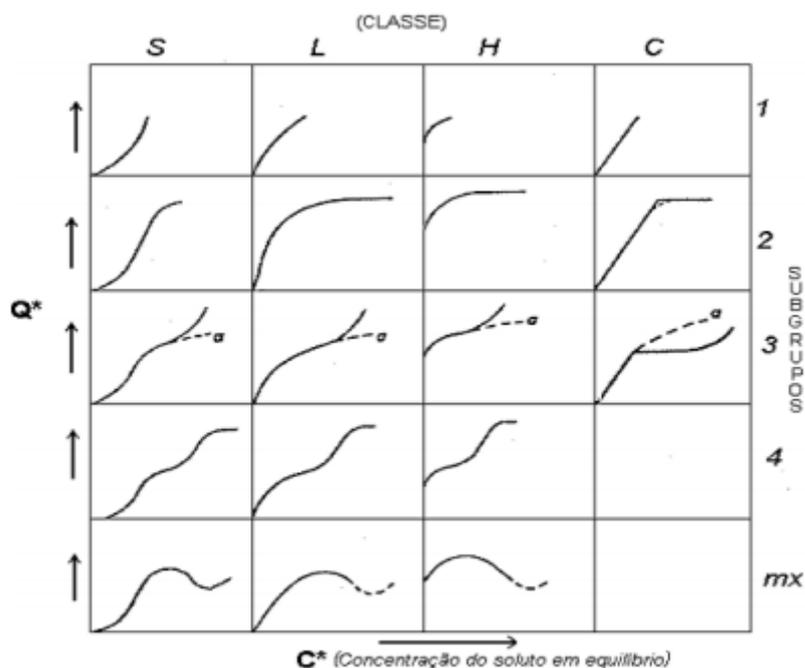
As isotermas do tipo S apresentam curvatura convexa à abcissa, indicando que inicialmente a adsorção é baixa e o aumento é gradativo e proporcional ao número de moléculas adsorvidas, caracterizando um tipo de adsorção, chamada de cooperativa, onde a afinidade entre adsorvente e adsorvato é baixa.

O tipo L é representado por isotermas côncavas ao eixo x e não lineares, onde há afinidade entre adsorvente e adsorvato, assim como a formação de monocamadas, sendo comumente associada a reações de quimissorção.

Isotermas do tipo H indicam a existência de forte interação entre adsorvente e adsorvato, uma vez que os sítios ativos são rapidamente preenchidos e o equilíbrio é alcançado em um curto espaço de tempo.

As isotermas do tipo C indicam a presença de microporos e afinidade constante entre adsorvente e adsorvato (Giles et al., 1960).

Figura 6 – Classificação das isotermas de adsorção



Fonte: GILES et al. 1960.

Alguns modelos matemáticos foram desenvolvidos para ajuste e interpretação dos dados de equilíbrio da adsorção, sendo os mais comuns os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich (Sips) e Temkin, que representam as reações de quimissorção enquanto os modelos de Dubinin e Brunauer-Emmet-Teller (BET) representam as reações onde a adsorção é predominantemente de natureza física (BANSAL E GOYAL, 2005).

Freitas (2005) e Nascimento et al. (2014) citam que as isotermas de Langmuir e Freundlich são comumente utilizadas em processos de adsorção sólido-líquido. A explicação está na habilidade que estes modelos têm de representar a capacidade máxima de adsorção do material e também, na sua capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO et al., 2014). Estes autores citam ainda o fato de que nestes modelos são considerados dois parâmetros, tornando mais fácil sua utilização e interpretação.

3.6.1 Isotermas de Langmuir

O modelo de Langmuir foi o primeiro a ser desenvolvido para ajuste do equilíbrio da reação de adsorção e nele é contemplada a hipótese de que as moléculas são adsorvidas e se aderem em sítios ativos definidos e fixamente localizados na superfície do adsorvente. Cada um destes sítios pode acomodar uma monocamada e a energia de adsorção de cada espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície (LANGMUIR, 1916; COONEY, 1998).

De acordo com a classificação das isotermas da Giles et al. (1960), este modelo, considerado o mais simples, apresenta adsorção em materiais não porosos e microporosos, além de representar o processo de adsorção química (BANSAL E GOYAL, 2005; SCHEER, 2002). Na Equação 6 é apresentada a isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot k_L \cdot C_t}{1 + (k_L \cdot C_t)} \quad \text{Equação 6}$$

Em que:

q_e = quantidade de adsorvato por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1});

$q_{m\acute{a}x}$ = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

k_L = constante de Langmuir (L mg^{-1});

C_t = concentração de adsorvato no equilíbrio ou tempo t em fase fluida (mg L^{-1}).

Algumas pesquisas envolvendo a adsorção de diferentes adsorventes são apresentadas no Quadro 8. A adsorção do AAS foi reportada por Lima (2016) que verificou a maior aproximação de R^2 a 1,0 ao utilizar o modelo de Langmuir; Rakic et al. (2015) que notaram que a quantidade adsorvida foi de aproximadamente $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ e Beninati, Semeraro e Mastragostino (2008) que observaram melhor adsorção em carvão ativado no pH 2,3.

Bautista-Toledo et al. (2005), Cabrita et al.(2010), Ferreira et al. (2015a), Ferreira et al. (2015b), Larous e Meniai (2016), Mansouri et al. (2015), Mestre et al.

(2007) obtiveram os melhores ajustes dos resultados da adsorção de fármacos em carvões ativados pelo modelo de isoterma de Langmuir.

Quadro 8 – Pesquisas de adsorção em carvões ativados com reação ajustada ao modelo de equilíbrio de Langmuir

Referência	Adsorvato	Adsorvente
Del Vecchio et al. (2017)	Ácido Acetilsalicílico	Carvão ativado
Marques et al. (2017)	Paracetamol e Ácido Clorofíbrico	Carvão ativado
Lin, Jiang e Xu (2017)	Ibuprofeno e Sulfametoxazol	Carvão ativado comercial e derivado de madeira
Santana et al. (2017)	2,4-diclorofenoxiacético	Carvão ativado de bambu funcionalizado com H ₃ PO ₄ e atmosfera inerte
Acosta et al. (2016)	Tetraciclina	Carvão ativado de resíduos de pneu, e carvão ativado funcionalizado com KOH
Lima (2016)	Paracetamol e Ácido Acetilsalicílico	Carvão ativado de dendê funcionalizado com H ₂ SO ₄ , HNO ₃ e HCl
Mondal et al. (2016)	Ibuprofeno	Carvão ativado de casca de feijão
Couto Junior et al. (2015)	Cafeína	Carvões ativados de dendê e babaçu
Ferreira et al. (2015 ^a) e Ferreira et al. (2015 ^b)	Paracetamol	Carvões ativados de dendê e babaçu
Iovino et al. (2015)	Ibuprofeno	Carvão ativado comercial
Mansouri et al. (2015)	Ibuprofeno e Amoxicilina	Carvão ativado de caroço de azeitona
Rakic et al. (2015)	Ácido Salicílico, Ácido Acetilsalicílico e Diclofenaco	Carvões ativados comerciais
Zou et al. (2015)	Cromo	Carvão ativado de semente de girassol
Massocatto et al. (2014)	Chumbo	Carvão ativado de casca de laranja
Lugo-Lugo et al. (2012)	Cromo e ferro	Carvão ativado de casca de laranja
Cabrita et al. (2010)	Analgésicos	Carvões ativados de resíduos urbanos
Del Piero et al. (2009)	Paracetamol	Bagaço da cana-de-açúcar
Beninati, Semeraro e Mastragostino (2008)	Paracetamol e Ácido Acetilsalicílico	Carvões ativados comerciais naturais e termicamente tratados
Mestre et al. (2007)	Ibuprofeno	Carvão ativado funcionalizado
Bautista-Toledo et al. (2005)	Bisfenol A	Três tipos de carvões ativados comerciais

3.6.2 Isotermas de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi inicialmente adotada de maneira empírica e, posteriormente descreveu-se matematicamente sua fórmula, que é utilizada até hoje

para energias superficiais heterogêneas (FREUNDLICH, 1906; COONEY, 1998). É uma configuração mais restrita do que a isoterma de Langmuir, e é aplicável em faixas de pressão média (BANSAL E GOYAL, 2005).

Neste modelo não há limitação da capacidade de adsorção, sendo está favorável até que exista predisposição à adsorção no meio. Por isto, é aplicado somente abaixo da concentração de saturação, na qual ocorre condensação ou cristalização, ou seja, quando a adsorção não é mais significativa (SUZUKI, 1990). Este modelo indica, principalmente, as interações físicas na superfície do carvão. Este modelo é representado na Equação 7.

$$q_e = k_F \cdot C_t^{1/n} \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

q_e = quantidade de adsorvato por unidade de massa (mg g^{-1});

k_F = é a constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{-1/n} \text{g}^{-1}$);

C_t = concentração de equilíbrio no tempo t (mg L^{-1});

$1/n$ = expoente de Freundlich.

O parâmetro $1/n$ define a afinidade do adsorvente pelo adsorvato e é relativo à intensidade da adsorção, ou seja, quanto menor, porém mais próximo de um for esta razão, mais favorável será a reação. Usualmente o valor de n deve ser sempre maior que um (BANSAL E GOYAL, 2005).

No Quadro 9 são apresentadas algumas pesquisas envolvendo a adsorção em carvões ativados com melhores ajustes da adsorção atribuídos ao modelo de isoterma de Freundlich.

Quadro 9 – Pesquisas de adsorção em carvões ativados com reação ajustada ao modelo de equilíbrio de Freundlich

Referência	Adsorvato	Adsorvente
Jodeh et al. (2016)	Diclofenaco de Sódio	Carvões Ativados de tecidos dos tubérculos de cíclame
Kyzas e Deliyanni (2015)	Dicloridrato de Pramipexol e Dorzalamida	Carvão ativado de casca de batata
Santana et al. (2017)	Metribuzin e Furdan	Carvão ativado de bambu funcionalizado com H ₃ PO ₄ e atmosfera inerte
Antunes et al. (2012)	Diclofenaco	Carvão ativado de bagaço de uva Isabel
Soares e Amaral (2012)	Reative black 5 e azul índigo	Carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar
Montanher, Oliveira e Rollemberg (2005)	Cádmio, Cobre, Chumbo e Zinco	Carvão ativado de farelo de arroz

3.6.3 Isotermas de Sips

O modelo de isotermas de Sips corresponde à combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich utilizado nos casos em que uma molécula ocupa dois sítios ativos (SIPS, 1948; HO, PORTER E MCKAY, 2001).

Neste modelo o ajuste é dependente da concentração do adsorvato em solução, sendo que se resume ao modelo de Freundlich quando em baixas concentrações e ao modelo de Langmuir quando em altas concentrações (HO, PORTER E MCKAY, 2001). Este modelo é definido pela Equação 8.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot (k_S \cdot C_t)^n}{1 + (k_S \cdot C_t)^n} \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

q_e = quantidade de adsorvato por unidade de massa (mg g^{-1});

$q_{m\acute{a}x}$ = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

k_S = constante de Sips (L mg^{-1});

C_t = concentração de adsorvato no equilíbrio ou tempo t em fase fluida (mg L^{-1});

n = coeficiente de heterogeneidade da superfície do adsorvente (adimensional).

Quanto mais próximo da unidade for o coeficiente de heterogeneidade (n), mais próximo do proposto pelo modelo de Langmuir estará a isotermas, indicando que a superfície do adsorvente é mais homogênea, enquanto que, quanto mais distante de um, maior a heterogeneidade da superfície do material estudado em relação ao sistema proposto (HO, PORTER E MCKAY, 2001), conferindo maior correlação do sistema ao modelo de Freundlich.

No Quadro 10 são apresentadas algumas pesquisas de adsorção com melhor ajuste no equilíbrio atribuído ao modelo de Sips.

Quadro 10 – Pesquisas de adsorção em carvões ativados com reação ajustada ao modelo de equilíbrio de Sips

Referência	Adsorvato	Adsorvente
Álvarez-Torrellas et al. (2017)	Carbamazepina e Ciprofloxacina	Carvão ativado comercial, caroço de pêsego e casca de arroz, funcionalizados com H_3PO_4
Franco et al. (2017)	Amoxicilina	Carvão ativado
Essandoh et al. (2015)	Ácido salicílico e Ibuprofeno	Biochar* de madeira

*Legenda: Biochar produzido a partir do subproduto de bio-óleo produzido por pirólise rápida de briquetes de pinheiro.

3.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

De acordo com a definição de Bauman (1972) a termodinâmica corresponde ao fluxo de energia e das propriedades de equilíbrio associadas à matéria, sob condições de equilíbrio da reação. Segundo Marin et al. (2015) a temperatura é um dos parâmetros que mais influenciam nas relações de equilíbrio da adsorção, pois afeta a agitação das moléculas do sistema, interferindo nas forças de atração e repulsão entre o adsorvato e o adsorvente.

Nascimento et al. (2014) descreveram a termodinâmica como o estudo das variações física e química associadas às variações da temperatura, e que por isso, possui grande domínio e aplicação.

O calor da adsorção pode ser expresso em quantidade de calor total (Q) distribuída em um grama de carvão ($J g^{-1}$) ou em calor diferencial de adsorção ou

entalpia ($-\Delta H^\circ$) (kJ mol^{-1}), sendo esta a maneira mais utilizada (BANSAL E GOYAL, 2005).

Convencionalmente três parâmetros termodinâmicos são utilizados para expressar as características do processo de adsorção, sendo a entalpia de adsorção (ΔH°), energia livre de Gibbs (ΔG°) e entropia (ΔS°). Estes parâmetros são importantes para determinar a forma de ocorrência do processo adsorptivo, se o processo é exotérmico ou endotérmico, estabelecer padrão de afinidade entre adsorvente e adsorvato e classificar a origem do processo de adsorção, se físico ou químico (ATKINS, 1999; NASCIMENTO et al., 2014).

De acordo com Rajoriya et al. (2007), a entalpia de adsorção ΔG° relaciona-se com a constante de equilíbrio e pode ser calculada pela equação clássica de van't Hoff (Equação 9). Este parâmetro também é relacionado com ΔH° e ΔS° a temperatura constante e pode ser calculado pela Equação 10.

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K \quad \text{Equação 9}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Equação 10}$$

Os valores da constante de equilíbrio para cada temperatura são dispostos no gráfico de $\ln(K)$ *versus* $1/T$, e assim, é possível determinar ΔH° e ΔS° por meio da combinação das Equações 9 e 10 (Equação 11).

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Equação 11}$$

Em que:

ΔG° = variação de energia livre (kJ mol^{-1});

ΔH° = variação de entalpia (kJ mol^{-1});

ΔS° = variação de entropia ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$);

R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$);

T = temperatura absoluta (K);

K = constante de equilíbrio termodinâmico de adsorção.

De acordo com Nascimento et al. (2014) o fluxo de energia entre adsorvente e adsorvato pode ser espontâneo, quando ΔG° é menor que zero, ou não espontâneo, quando este é maior que zero. No processo de adsorção, as forças atrativas atuam de modo a sempre haver liberação de energia e valores negativos de ΔH° caracterizam o processo de adsorção como exotérmico. Os valores de ΔS° estão diretamente ligados aos graus de liberdade do sistema, sendo que quando este é positivo indica aleatoriedade, afinidade e espontaneidade na interface sólido-líquido (RAJORIYA et al., 2007).

Srivastava et al. (2006) descreveram que a termodinâmica de adsorção, nos sistemas sólido-líquido, é influenciada pela: i) dessorção das moléculas do solvente (normalmente água), previamente adsorvidas e ii) adsorção das moléculas do adsorvato. Isto quer dizer que, o esforço envolvido entre as moléculas do adsorvente e do adsorvato sob estas condições é que determinará a quantidade de energia liberada pelo sistema.

A termodinâmica também é utilizada para fundamentar os processos de dessorção, pois teoricamente, a energia impregada no processo de adsorção também caracteriza a natureza da adsorção (química ou física), influenciando na capacidade final de dessorção do sistema (NASCIMENTO et al., 2014).

3.8 DESSORÇÃO

Segundo Thomas e Crittenden (1998) o processo de adsorção ocorre até que as moléculas do adsorvente não estejam completamente saturadas pelo adsorvato. Após a saturação, o adsorvato pode ser descartado, sendo necessária a prévia estabilização do mesmo, o que agrega custos ao processo de adsorção. Desta forma, uma alternativa a ser considerada é a possibilidade de regeneração ou dessorção deste adsorvente (KYZAS E KOSTOGLU, 2014).

Para Amorim (2000), Kyzas, Lazaridis e Mitropoulos (2012) e Kyzas, Lazaridis e Kostoglou (2014) o principal objetivo da dessorção, ou regeneração, é recuperar adsorvato e adsorvente, sem prejudicar a capacidade adsortiva deste último,

proporcionando sua reutilização em vários ciclos de adsorção/dessorção. Brown et al. (2004) acrescentam que a destruição do adsorvato também pode ser considerada uma possibilidade para restauração da capacidade adsorptiva do adsorvente.

Outros autores, contudo, descrevem que o processo de regeneração pode ser oneroso, não direto e ocasionar perda do adsorvente (CRINI, 2006), uma vez que é comumente realizado envolvendo processos térmicos ou químicos (ANIA, PARRA, MENÉNDEZ, 2007).

Desta forma, a viabilidade do processo de dessorção não envolve apenas a questão ambiental quanto à reutilização dos adsorventes e adsorvato, mas também à capacidade do adsorvente se regenerar e os custos envolvidos neste processo (THOMAS E CRITTENDEN, 1998).

No processo de dessorção, a capacidade final regenerada pode ser influenciada por alguns fatores, tais como, aumento da temperatura, diferenças de pressão, concentração (adsorvato e regenerante), pH e tipo de adsorção (quimissorção ou fisissorção) (THOMAS E CRITTENDEN, 1998). Desta forma, de acordo com as características dos materiais envolvidos no processo, a dessorção pode ser desenvolvida química, eletroquímica ou termicamente, ou ainda por oxidação, ultrassom ou por irradiação de micro-ondas (CARVALHO, 2013).

Kyzas, Lazaridis e Kostoglou (2014) relataram que pouquíssimos estudos descrevem o processo de dessorção, sendo muitas vezes apresentados estudos completos de adsorção e apenas elucidações quanto aos regenerantes mais apropriados ao sistema estudado. Os autores citam a importância econômica de estudar o comportamento cinético da dessorção, principalmente para otimização de processos em leito fixo. Diante disto, os autores estudaram adsorção e dessorção de um corante em polímeros de quitosana modificados utilizando água deionizada em pH 10 como regenerante.

Brown et al. (2004) estudaram a capacidade de regeneração eletroquímica de um carvão ativado comercial (Nyex 100) saturado com corante, alcançando 100% de regeneração do adsorvente. Neste caso, os autores consideraram a regeneração como química, pois esta ocorreu por meio da ação eletroquímica induzida por uma corrente contínua.

Algumas pesquisas envolvendo a dessorção de carvões ativados são apresentadas no Quadro 11.

Quadro 11 – Pesquisas envolvendo a dessorção de carvões ativados

Referência	Adsorvato	Adsorvente	Regeneração/Regenerante
Marques et al. (2017)	Paracetamol e Ácido Clorofíbrico	Carvão ativado	Térmica (400 e 600 °C)
Schimitt et al. (2017)	Enxofre e Nitrogênio	Carvão ativado de babaçu comercial e impregnado com cobre	Acetona, etanol, benzeno e tolueno
Kyzas e Deliyanni (2015)	Efluente farmacêutico	Carvão ativado de casca de batata	Solução aquosa
Essandoh et al. (2015)	Ácido salicílico e Ibuprofeno	Biomassa carbonizada de madeira	Metanol
Antunes et al. (2012)	Diclofenaco	Carvão ativado de bagaço de uva Isabel	Solução aquosa
Kyzas, Lazaridis e Mitropoulos (2012)	Corantes <i>Basic Blue 3G</i> e <i>Remazol Blue</i>	Carvão ativado de café	Solução aquosa
Ip, Bardford e McKay (2009)	Corante <i>Black 5</i>	Carvão ativado comercial, turfa, carvão de osso animal e carvão ativado de bambu funcionalizado com ácido fosfórico	Água deionizada e fosfato de sódio
Ozkaya (2006)	Fenol	Carvão ativado	Hidróxido de sódio

Schimitt et al. (2017) avaliaram a capacidade de regeneração do carvão ativado de babaçu comercial e funcionalizado com cobre, na remoção de enxofre e nitrogênio, utilizando acetona, etanol, benzeno e tolueno como regenerantes. O melhor regenerante para ambos adsorventes foi o tolueno, proporcionando 64,7% de regeneração de enxofre e 83,3% de nitrogênio.

Kyzas e Deliyanni (2014) avaliaram a interferência do pH no processo de dessorção dos fármacos dicloridrato de pramipexol e dorzalamida adsorvidos em carvão ativado de casca de batata pirolisado e modificado hidrotermicamente, ambos funcionalizados com ácido nítrico. Os autores verificaram que o pH ótimo na dessorção foi o que apresentou menor capacidade adsorvativa, atingindo capacidade de regeneração de 89% para o carvão modificado hidrotermicamente e de 35% para a amostra pirolisada.

Na literatura pouco é reportado sobre ajuste de dados experimentais por modelos matemáticos de equilíbrio ou termodinâmica envolvendo a dessorção. Uma pesquisa interessante é a de Tseng et al. (2009) que aplicaram os mesmos parâmetros de ajustes de equilíbrio utilizado para as isotermas de adsorção às isotermas de dessorção, sendo este já detalhado nos itens 3.6.1, 3.6.2 e 3.6.3.

Os dados cinéticos, porém, podem ser ajustados a modelos específicos para a dessorção.

3.8.1 Cinética de dessorção

Dois modelos cinéticos de dessorção descritos na literatura são os de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, nomenclatura utilizada também nos processos de adsorção.

O modelo de pseudo-primeira ordem é apresentado como o mais simples e mais utilizado para análise e ajuste dos dados cinéticos de dessorção, e é representado na Equação 12 (TSENG et al., 2009).

$$\frac{dq_{td}}{dt} = -k_{1d} \cdot (q_{td} - q_{ed}) \quad \text{Equação 12}$$

Em que:

k_{1d} = constante da taxa de dessorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

q_{ed} = quantidade de adsorvato dessorvido no equilíbrio em fase fluida (mg g^{-1});

q_{td} = quantidade de adsorvato dessorvido em qualquer instante t em fase fluida (mg g^{-1}).

Ao integrar a Equação 12, com a condição inicial $q_{td} = q_{0d}$ em $t = 0$, tem-se a seguinte equação não linear (Equação 13).

$$q_{td} = (q_{0d} - q_{ed}) \cdot e^{-k_{1d}t} + q_{ed} \quad \text{Equação 13}$$

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

O modelo de pseudo-segunda ordem é expresso na Equação 14.

$$\frac{dq_{td}}{dt} = -k_{2d} \cdot (q_{td} - q_{ed})^2 \quad \text{Equação 14}$$

Em que:

k_{2d} = constante da taxa de dessorção do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Integrando a Equação 14, com a condição inicial $q_{td} = q_{0d}$ em $t = 0$, tem-se a Equação 15.

$$q_{td} = q_{ed} + \frac{q_{ed} - q_{0d}}{k_{2d}t \cdot (q_{ed} - q_{0d}) - 1} \quad \text{Equação 15}$$

Da mesma forma que para o modelo de pseudo-primeira ordem, k_{2d} e q_{ed} podem ser obtidos pelo gráfico de q_{td} *versus* t , com ajuste não linear.

Adicionalmente aos estudos de dessorção, alguns autores incluem a verificação da capacidade adsortiva ao longo do tempo em suas pesquisas, por meio de ciclos de dessorção para estimar a vida útil dos adsorventes.

A diminuição da capacidade adsortiva observada nestes ciclos pode ser atribuída a três principais motivos, como a saturação progressiva dos sítios ativos do adsorvente por moléculas de adsorvato; a degradação do adsorvente devido a condições extremas de pH e ao bloqueio progressivo dos sítios ativos do adsorvente por possíveis impurezas que podem acarretar na diminuição da capacidade adsortiva (KYZAS E DELIYANNI, 2014).

3.9 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

As informações obtidas em ensaios de bancada oferecem parâmetros mínimos para determinar a viabilidade da adsorção no leito fixo. Porém, tanto os dados cinéticos quanto as isotermas de adsorção não são precisos quando relacionados ao leito fixo, uma vez que na coluna o sistema é dinâmico, tornando este processo de adsorção mais complexo (RUTHVEN, 1984; MCKAY E BINO, 1990).

Ruthven (1984) ao fazer uma síntese de informações publicadas sobre adsorção em leito fixo já relatava a importância associada à determinação de variáveis como tamanho de poros e partículas, velocidade do fluido e dimensionamento da coluna. Adicionalmente McKay e Bino (1990) reportaram a importância da determinação da capacidade de adsorção esperada, bem como o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato para o cálculo de dimensionamento da coluna.

Ao considerar um sistema com multivariáveis, a eficiência da adsorção em leito fixo é avaliada por meio de curvas de ruptura ou *breakthrough curve* expressa pela razão entre a concentração da saída da coluna (C) pela concentração de entrada da coluna (C_0) *versus* tempo (t). Na maioria das vezes as multivariáveis consideradas são a velocidade de escoamento do fluido, a zona de transferência de massa (ZTM) e o tempo de contato (PARK E KNAEBEL, 1992; HINES E MADDOX, 1985).

Na Figura 7 é apresentada uma curva de ruptura para um caso real. É possível perceber que a transferência de massa evolui melhor na primeira camada do adsorvente, fazendo com que C/C_0 seja bem próximo de zero. Conforme ocorre a saturação de cada camada do adsorvente, a ZTM ocorre nas camadas seguintes, até que o adsorvente esteja saturado (GEANKOPLIS, 1998).

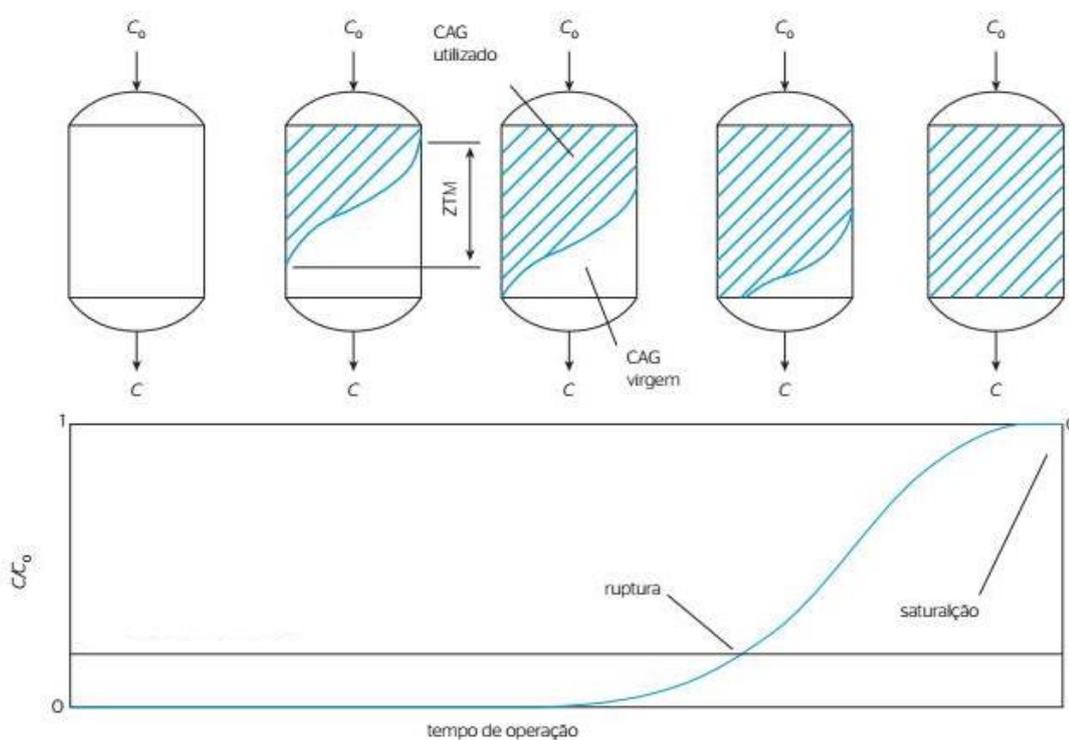
Na curva apresentada, o ponto no qual a concentração na saída (C) do sistema atinge 5% em relação à concentração na entrada (C_0) é chamado de ponto de ruptura. A partir deste ponto a concentração de saída tende a aumentar gradativamente (GEANKOPLIS, 1998).

A saturação do leito, por sua vez, é definida pelo ponto de saturação, identificado quando a concentração de saída (C) alcança 95% da concentração de entrada do sistema (C_0), indicando perda de eficiência do adsorvente e a necessidade de troca ou regeneração do mesmo (GEANKOPLIS, 1998).

A ZTM pode variar em função do diâmetro das partículas, tamanho e volume de poros, concentração inicial do adsorvato em solução e vazão, interferindo assim, na forma da curva de ruptura (COUTO JUNIOR, 2014).

A principal vantagem do sistema de adsorção em leito fixo é a facilidade de reproduzir um experimento em escala de bancada para uma escalar real (BORBA et al., 2008).

Figura 7 – Curva de ruptura para leito fixo



Fonte: VOLTAN et al. (2016).

Franco et al. (2017) avaliaram a remoção de amoxicilina por carvão ativado comercial em leito fixo variando a concentração inicial do adsorvato (20, 60 e 100 mg L⁻¹), massa do adsorvente (0,5; 1 e 1,5 g) e a taxa de alimentação da coluna (3, 4 e 5 mL L⁻¹). Os autores verificaram aumento tanto do ponto de ruptura quanto do ponto de saturação em função da maior massa do adsorvente e da menor velocidade de alimentação. O aumento da concentração inicial influenciou no aumento do ponto de ruptura e no decréscimo do ponto de saturação. A ZTM foi maior quando a velocidade de alimentação e a concentração de adsorvato foram maiores e diminuiu com a redução da massa do adsorvente.

Darweesh e Ahmed (2017) verificaram a influência da variação da altura da massa de adsorvente (15, 20 e 25 cm), taxa de alimentação da coluna (0,5; 1 e 1,5 cm³ min⁻¹) e concentração inicial (75, 150 e 225 mg L⁻¹) na adsorção dos antibióticos ciproflaxacina e norflaxacina em carvão ativado de caroço de tâmara funcionalizado com K₂CO₃. Os autores notaram que a menor taxa de alimentação da coluna, maior massa de adsorvente (altura do leito) e menor concentração inicial dos

adsorvatos contribuíram para o aumento dos pontos de ruptura e saturação em ambos os casos.

Nazari et al. (2016) avaliaram a capacidade do carvão ativado de casca de noz na remoção do antibiótico cefalexina em solução aquosa em leito fixo. Os autores variaram a altura do leito de adsorvente na coluna (1,5; 2 e 2,5 cm), concentração inicial do adsorvato (50, 100 e 150 mg L⁻¹) e taxa de alimentação do sistema (4,5; 6 e 7,5 mL min⁻¹). Ao final, os autores verificaram melhor configuração do sistema com massa de 100 mg L⁻¹, taxa de alimentação de 4,5 mL min⁻¹ e o leito fixo com altura de 2 cm.

Liu et al. (2013) estudaram a capacidade do carvão ativado de bambu na remoção dos antibióticos tetraciclina e cloranfenicol em leito fixo por meio da variação da altura do leito de adsorvente na coluna (2, 4 e 6 cm), da taxa de alimentação da coluna (3,3; 6,6 e 10 mL min⁻¹) e da concentração inicial dos adsorvatos (20, 50 e 80 mg L⁻¹). Os autores notaram que a maior altura de adsorvente proposta e as menores taxa de alimentação e concentração inicial foram responsáveis pela verificação de maiores pontos de ruptura e pontos de saturação.

Couto Junior (2014) estudou a eficiência do carvão ativado de babaçu na remoção de paracetamol e cafeína em coluna de leito fixo. O autor variou a concentração inicial do adsorvato (50, 75 e 100 mg L⁻¹) em duas configurações da coluna de leito fixo, sendo uma com água alcalina e outra com água sem dureza. O autor afirmou que a melhor configuração da adsorção de ambos adsorvatos foi representada pela concentração inicial de 50 mg L⁻¹ e taxa de alimentação constante de 3 mL min⁻¹.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Saneamento (LabSan) do Departamento Acadêmico de Construção Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Curitiba, sede Ecoville.

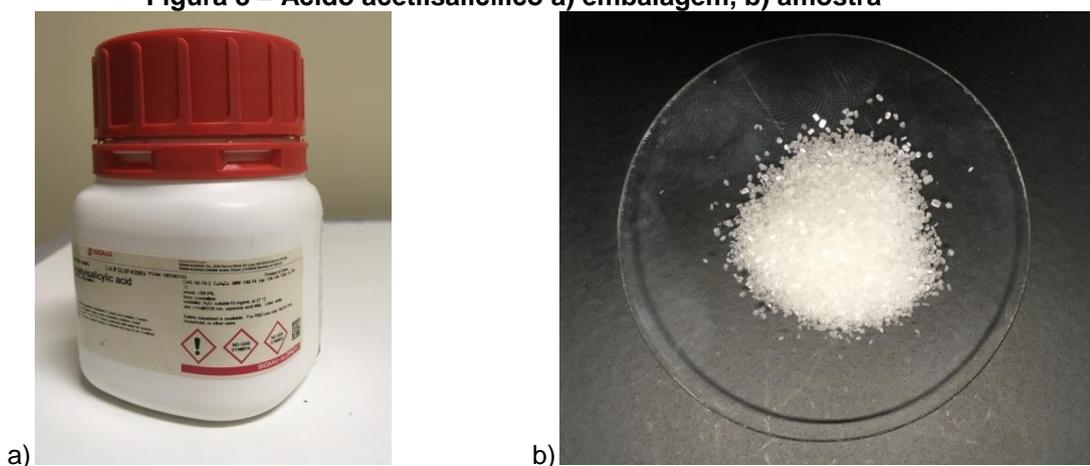
4.1 MATERIAIS

Neste item são descritos os principais materiais utilizados nesta pesquisa.

4.1.1 Adsorvato

O ácido acetilsalicílico ($C_9H_8O_4$) foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich (número CAS 50-78-2), e possui pureza maior de 99% (Figura 8).

Figura 8 – Ácido acetilsalicílico a) embalagem, b) amostra



Fonte: Autoria própria.

O AAS foi utilizado da maneira como recebido e as soluções foram preparadas a fim de se obter a concentração de $50 \text{ mg}_{\text{AAS}} \text{ L}^{-1}$. Para isto, foram pesados 50 mg de AAS e dissolvidos em 100 mL de metanol PA (CH_3OH), adquirido da empresa NEON (número CAS 67-56-1) com pureza maior a 99%, adicionando-se posteriormente 900 mL água deionizada, produzida em laboratório, em temperatura ambiente.

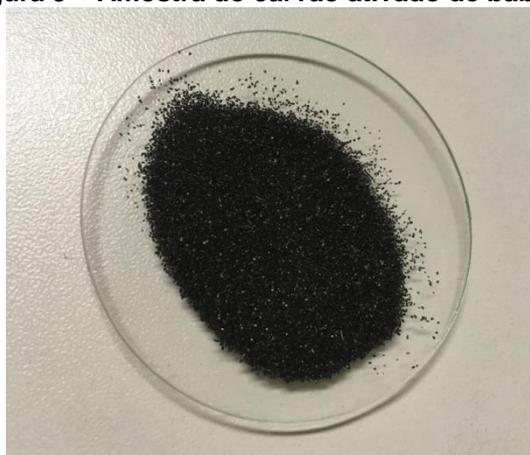
O metanol foi utilizado para dissolver o adsorvato, pois foi verificado que o AAS na presença deste álcool é facilmente solubilizado.

4.1.2 Adsorventes

O adsorvente utilizado foi o carvão ativado comercial, produzido da casca do coco de babaçu (BIOCARBON CS TOBASA), cedido pela empresa TOBASA Bioindustrial S/A (Figura 9) na forma granulada.

Este material foi utilizado em sua forma comercial ou *in natura*, denominado de CAB e funcionalizado quimicamente com solução de ácido nítrico (HNO_3) a 1 M, denominado CAA.

Figura 9 – Amostra do carvão ativado de babaçu



Fonte: Autoria própria.

4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Os métodos experimentais foram desenvolvidos em quatro etapas e estas foram fundamentadas para o preparo das amostras de adsorventes, caracterização físico-química destas e na execução dos ensaios de cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção e dessorção, conforme demonstrado no Quadro 12.

Na terceira etapa também foram executados os ciclos de adsorção e dessorção.

A quarta etapa dos experimentos é relativa aos ensaios de adsorção, executados em coluna de adsorção de leito fixo.

Quadro 12 – Etapas de desenvolvimento da pesquisa

Primeira Etapa – Preparo dos Adsorventes	Funcionalização com HNO ₃ 1 M.
Segunda Etapa – Caracterização físico química	Determinação das curvas de absorvância, pH da solução do AAS e dos adsorventes. Determinação do teor de cinzas, teor e umidade, teor de material volátil, granulometria, análise elementar, microscopia eletrônica de varredura (MEV), pH no ponto de carga zero (pH _{PCZ}), adsorção/dessorção de N ₂ , espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e determinação dos grupos funcionais de Boehm dos adsorventes.
Terceira Etapa – Ensaios de Adsorção e Dessorção em Batelada	Execução dos ensaios cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos de adsorção e dessorção, ajustes aos modelos propostos por literatura específica e ciclos de adsorção e dessorção.
Quarta Etapa – Ensaios de Adsorção em Leito Fixo	Execução dos ensaios de adsorção em leito fixo, com variação de massa, pH e temperatura.

Fonte: Autoria própria.

4.2.1 Caracterização da solução do AAS

Para a caracterização do AAS foram determinados o pH da solução e os comprimentos de ondas para cada valor de pH estudados, mediante análise de espectroscopia por absorção no UV-Vis.

4.2.1.1 Espectroscopia por absorção eletrônica no UV-Vis e pH da solução

Conhecendo o pH da solução é possível determinar a carga superficial do adsorvente e a dissociação do adsorvato, possibilitando o controle das interações eletrostáticas envolvidas no processo (TONUCCI, 2014).

Neste trabalho, os valores do pH da solução do ácido acetilsalicílico foram verificados de acordo com metodologia reportada por Eaton et al. (2005), utilizando pHmetro EVEN, modelo PHS-3E.

A espectroscopia de absorção na região do UV-Vis tem ampla aplicação na caracterização de uma série de propriedades de diversas espécies orgânicas e inorgânicas (GALO; COLOMBO, 2009).

Os espectros eletrônicos de absorção UV-Vis da solução do ácido acetilsalicílico foram obtidos utilizando espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR 5000, com cubeta de quartzo e caminho óptico de 1 cm.

A varredura do comprimento de onda do AAS foi realizada na faixa de comprimento de onda de 190 a 1100 nm. Para isto foram preparadas soluções do AAS com concentrações variando de 2 a 50 mg L⁻¹ para todos os pH estudados (2; 3,5; 4,5; 6,4; 10). A solução inicial, para diluição, foi preparada com concentração de 50 mg L⁻¹ do ácido acetilsalicílico, água deionizada e metanol, na proporção volumétrica de 1:10.

Posteriormente foram obtidas as equações das retas de calibração, a partir do gráfico de concentração de AAS *versus* absorbância em pH específico (Equação 16).

$$y = ax + b$$

Equação 16

Em que:

y = absorbância medida (abs);

x = concentração de adsorvato em solução (mg L⁻¹).

4.2.2 Funcionalização dos materiais adsorventes

A funcionalização do carvão ativado de babaçu foi realizada a partir de adaptações da metodologia descrita por Lima (2016). Para isto foi utilizado o aparato experimental apresentado na Figura 10, no qual as amostras do carvão ativado de babaçu *in natura* foram mantidas em contato direto com solução do HNO_3 a 1 mol L^{-1} a temperatura constante de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 6 h, na proporção de 1 g de carvão para 10 mL de solução.

Posteriormente o material foi lavado com água deionizada até que o pH fosse estabilizado para então ser seco em estufa MedClave, modelo 2, a $60 (5)^\circ\text{C}$ durante 24 h e foi acondicionado em dessecador de sílica gel para posterior utilização.

Figura 10 – Aparato experimental utilizado para a funcionalização dos adsorventes com HNO_3



Fonte: Autoria própria.

4.2.3 Caracterização físico-química dos adsorventes

A partir da caracterização físico-química dos materiais adsorventes foi possível determinar área específica, diâmetro médio e volume de poros, pH, ponto de carga zero (pH_{PCZ}), os grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes, características morfológicas, a composição elementar, granulometria, teor de cinzas, teor de umidade, teor de material volátil e massa específica aparente.

4.2.3.1 pH

Os valores do pH dos adsorventes foram determinados em triplicata de acordo com metodologia adaptada da norma ASTM D 3838-80 (1999).

Inicialmente foram pesados 10 g de cada material e colocados em contato com 100 mL de água deionizada. Estes materiais foram lavados exaustivamente, com trocas de água deionizada a cada 12 h, até a estabilização do pH, verificado com um pHmetro 74 EVEN, modelo PHS-3E, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0. Após lavagem, os adsorventes foram secos em estufa MedClave, modelo 2, a 60°C durante 24 h e armazenados em béqueres em dessecador de vidro contendo sílica gel para posterior utilização.

4.2.3.2 Teor de cinzas

O teor de cinzas dos materiais adsorventes foi determinado a partir de adaptação dos procedimentos descritos na norma ASTM 2866-94, em triplicata.

O procedimento consistiu em calcinar quatro cadinhos na mufla da marca ZEZIMAQ, modelo 2000.G a temperatura de 650 (25)°C durante uma hora. Em seguida, os cadinhos foram colocados em dessecador de vidro contendo sílica gel até atingirem a temperatura ambiente e suas massas foram determinadas em balança digital analítica Shimadzu, modelo AUY220. Concomitantemente, massas

de aproximadamente 9 g dos materiais adsorventes foram secas em estufa MedClave, modelo 2, a 150 (5)°C durante 3 h, e em seguida transferidas para dessecador até que a temperatura ambiente fosse atingida.

Depois de secas e resfriadas, massas de aproximadamente 5 g de cada amostra dos adsorventes foram pesadas nos cadinhos calcinados. Os cadinhos foram, então, levados novamente para mufla e mantidos a temperatura de 650 (25)°C durante 8 h para carbonização das amostras. Posteriormente, os cadinhos foram transferidos para o dessecador até que fosse atingida a temperatura ambiente, para finalmente serem determinadas suas massas de acordo com a Equação 17.

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{\text{Massa de sólidos restantes}}{\text{Massa inicial da amostra}} \cdot 100 \quad \text{Equação 17}$$

4.2.3.3 Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado seguindo a adaptação proposta por Baettker (2015) a norma ASTM D 2867-04 (2004). Desta forma foram pesados 2 g dos materiais adsorventes estudados e acondicionados em béqueres de 50 mL previamente tarados em balança analítica Marconi, modelo AUW220D. As massas dos béqueres, bem como dos materiais adsorventes e dos conjuntos béqueres e materiais adsorventes foram determinadas.

Em seguida, os béqueres com as amostras foram colocados em estufa MedClave, modelo 2, a 150 (5)°C durante 3 h. Após este período, as amostras foram retiradas da estufa, resfriadas em dessecador com sílica gel até atingirem a temperatura ambiente para posteriormente terem suas massas verificadas. O teor de umidade foi determinado de acordo com a Equação 18.

$$\text{TU (\%)} = \frac{(C-D)}{(C-B)} \cdot 100 \quad \text{Equação 18}$$

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).

4.2.3.4 Teor de material volátil

O teor de material volátil foi determinado em triplicata de acordo com metodologia descrita na norma ASTM D 5832-98 (2003). Inicialmente foi determinado o teor de umidade conforme descrito no item 4.2.3.3, e posteriormente a massa dos cadinhos, previamente calcinados em mufla ZEZIMAQ, modelo 2000.G, a 950 °C durante 30 min. O conjunto cadinho mais amostra foi resfriado em dessecador de vidro contendo sílica gel para posterior utilização. As massas foram determinadas em balança analítica de precisão Marconi, modelo AUW220D.

Em seguida, foi acrescentado aos cadinhos tarados, aproximadamente, 1 g das amostras dos adsorventes. Os cadinhos foram então colocados na mufla a 950 (25)°C por 7 min (10) s. Após este período, os cadinhos foram retirados da mufla e resfriados no dessecador até que atingissem temperatura ambiente para posterior determinação da massa em balança de precisão.

Os percentuais da perda de peso são descritos na Equação 19.

$$\text{Perda de peso (\%)} = \frac{(C-D)}{(C-B)} \cdot 100 \quad \text{Equação 19}$$

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 de acordo com a Equação 20.

$$VM = E - F$$

Equação 20

Em que:

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

E = perda de peso (%) definida pela Equação 19;

F = teor de umidade (%) definido pela Equação 18.

4.2.3.5 Massa específica aparente

A determinação da massa específica aparente dos materiais adsorventes foi realizada em triplicata de acordo com procedimentos descritos na ABNT NBR 12076 (1991). A norma define massa unitária como a relação entre a massa do adsorvente lançado no recipiente e o volume deste recipiente, considerando, assim, os vazios entre os grãos.

O procedimento consistiu em secar durante 3 h, aproximadamente 70 g dos materiais adsorventes, o suficiente para encher uma proveta de 100 mL, e durante 30 min uma proveta de 100 mL em temperatura de 130 (5)°C. Após o resfriamento dos adsorventes e da proveta em dessecador até a temperatura ambiente, foi determinada a massa da proveta em uma balança digital de precisão Marconi, modelo AUW220D. Cada proveta foi preenchida com as amostras dos adsorventes até 100 mL (100 cm³) e novamente foi determinada sua massa.

O valor obtido foi subtraído da massa da proveta para obter a massa dos adsorventes. O fundo da proveta foi batido em uma superfície de madeira até a compactação do material e foi anotado o volume correspondente ao nível ocupado pelo carvão (mL) para calcular a densidade aparente pela Equação 21.

$$\rho_a = \frac{Ma - Mb}{V}$$

Equação 21

Em que:

ρ_a = densidade aparente (g mL^{-1} ou g cm^{-3});

M_a = massa da proveta (g);

M_b = massa de carvão ativado somada a massa da proveta (g);

V = volume determinado após a compactação do material (mL^{-1} ou cm^{-3}).

4.2.3.6 Granulometria

Inicialmente o adsorvente foi triturado, moído e peneirado, conforme procedimento descrito da NBR NM 248 (2003). Neste procedimento foi pesada amostra de 100 g do material adsorvente previamente selecionada e posteriormente seca em estufa MedClave, modelo 2, a temperatura variável de 105 a 110 °C durante 3 h.

A amostra foi depositada em um conjunto de peneiras BERTEL, em ordem crescente do diâmetro nominal de abertura da malha (Tabela 2). Este conjunto de peneiras foi afixado em um peneirador eletrogravimétrico CONTENCE e mantido em agitação por 3 min. Posteriormente, o material adsorvente retido for retirado cuidadosamente de cada uma das peneiras para determinação das massas com a finalidade de padronizar o material adsorvente a ser utilizado.

O material, com granulometria definida, foi utilizado para os ensaios de adsorção tanto na forma comercial, quanto na forma funcionalizada com HNO_3 .

Tabela 2 – Série de peneiras utilizadas

ASTM (<i>mesh</i>)	Abertura (mm)
30	0,590
50	0,297
100	0,149
200	0,074

Após determinadas as massas retidas em cada peneira, foi determinado o módulo de finura (MF), a partir do somatório das porcentagens acumuladas do

adsorvente nas peneiras de série normal da NBR 248 (2003), dividida por 100. Este módulo é utilizado para avaliar qualitativamente a finura dos grãos.

4.2.3.7 Análise elementar

A análise elementar das amostras do carvão foi determinada no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (USP) com o equipamento Perkin Elmer 2400 series II, baseado no método de Pregl-Dumas, com combustão das amostras em atmosfera com oxigênio puro, para posterior detecção através de um detector de condutividade térmica.

O teor de oxigênio foi determinado a partir da diferença entre C, H e N.

4.2.3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento para identificação e análise das características microestruturais de amostras biológicas e não-biológicas, que permite estudo de diversas superfícies (CASTRO, 2002).

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura, as amostras de carvão ativado de babaçu natural e funcionalizadas com HNO_3 foram devidamente secas em estufa MedClave, modelo 2, a 40 °C durante 12 h.

Posteriormente, as amostras foram fixadas em um *strub* com fita de carbono e recobertas por uma camada de ouro pelo processo de metalização com ouro, no metalizador Quorum, modelo Q150RES. As imagens das amostras foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EVO/MAI 15 para reprodução de imagens com diferentes aproximações, disponível no Laboratório do Departamento Acadêmico de Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Curitiba, sede Centro.

4.2.3.9 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

De acordo com Park e Regalbuto (1995), o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra, ou seja, quando o pH do meio estiver abaixo do valor determinado de pH_{PCZ} o adsorvente atrai, preferencialmente, adsorvatos aniônicos, já quando o pH da solução for maior que o pH_{PCZ} a maior atração será para as moléculas catiônicas, porém, quando o pH da solução for igual ao valor do pH_{PCZ} a tendência é de que não ocorra reação, uma vez que esta é a região onde ocorrerá repulsão de moléculas carregadas positiva e negativamente.

Na determinação do pH_{PCZ} baseada no trabalho de Park e Regalbuto (1995), foi inicialmente preparada uma solução de cloreto de sódio (NaCl) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e igualmente distribuída em onze frascos de erlenmeyer de 125 mL. Nos frascos, as soluções tiveram os valores de pH ajustados em 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12, utilizando soluções de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico (HCl) e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (NaOH). Após o ajuste do pH, foram acrescentados 0,10 g de cada um dos materiais adsorventes estudados.

Os erlenmeyers foram mantidos a temperatura controlada de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação a 150 rpm em uma Incubadora Shaker SL222 marca SOLAB, durante 24 h. Após este período, as soluções foram filtradas em papel de filtro quantitativo de faixa azul, e posteriormente feitas as determinações do pH final em um pHmetro Even, modelo PHS-3E previamente calibrado.

O procedimento foi realizado em triplicata e o gráfico do pH final *versus* pH inicial indica que o pH_{PCZ} é determinado pelo valor onde o eixo das abscissas é interceptado.

4.2.3.10 Adsorção/Dessorção de N_2

A análise textural do carvão ativado de babaçu *in natura* e funcionalizado quimicamente incluiu a determinação da área de superficial, área de microporos, volume total dos poros, volume de microporos e a distribuição do tamanho dos

poros, foram determinadas por adsorção de N_2 em um Analisador de Estrutura ASAP 2020, Micrometrics, EUA, a $-296\text{ }^\circ\text{C}$ com N_2 líquido, no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM).

Os dados obtidos foram analisados por diferentes métodos conforme apresentado no Quadro 13.

Quadro 13 – Métodos de análise de dados de adsorção/dessorção de N_2

Métodos	Determinação
Brunauer, Emmett e Teller (BET)	Área superficial (A_{BET})
Langmuir	Área superficial (A_{LANG})
Barret, Joyner e Halenda (BJH)	Distribuição do volume de poros e Diâmetro médio dos poros
Teoria Funcional de Densidade (TFD)	Volume total dos poros ($V_{\alpha Total}$) e curva de distribuição de poros
<i>t</i> -plot	Volume de microporos ($V_{\alpha Total}$)
AlphaS	Volume de ultramicroporos ($V_{\alpha Ultra}$)

Fonte: Rodriguez-Reinoso et al. (1987).

O volume de mesoporos (V_{Mesos}) foi calculado como a diferença entre o volume total (V_{Total}) e o volume de microporos ($V_{\alpha Total}$) e o volume de supermicroporos ($V_{\alpha Super}$) pela diferença entre o volume de microporos ($V_{\alpha Total}$) e o volume de ultramicroporos ($V_{\alpha Ultra}$).

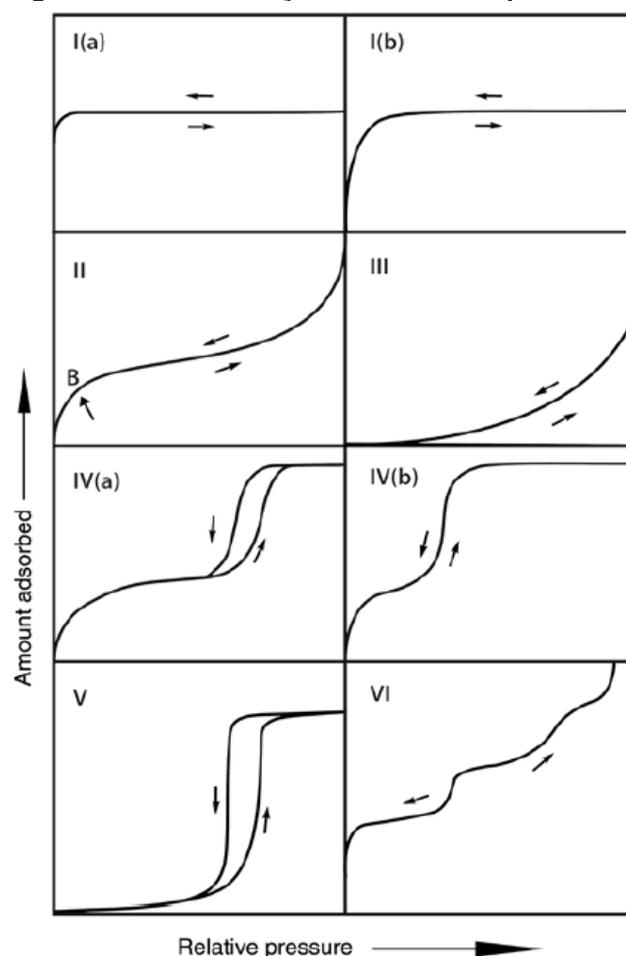
Para a classificação das isotermas produzidas foram utilizados os conceitos propostos por Brunauer, Deming, Deming e Teller em 1940, comumente conhecidas pela classificação BET, e as atualizações propostas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 2015; THOMMES et al., 2015) (Figura 11).

As isotermas do tipo I caracterizam adsorventes microporosos, pois apresentam rápido volume adsorvido com o aumento da pressão. Esta classe representa adsorção em monocamada e pode ser reversível, a última atualização da IUPAC, acrescentou as isotermas do tipo I(a), que possuem características microporosas, compreendidas por poros menores ou iguais a um nanômetro, já as isotermas do tipo I(b) são aquelas com poros menores ou iguais a 2,5 nm (RUTHVEN, 1984; THOMMES et al., 2015; IUPAC, 2015).

Isotermas do tipo II representam adsorventes macroporosos ou não porosos. As isotermas do tipo III e V são incomuns e ocorrem quanto a interação entre

adsorvente e adsorvato é fraca. As isotermas do tipo IV caracterizam adsorventes mesoporosos, a inclinação da curva indica a homogeneidade de distribuição dos poros (RUTHVEN, 1984). As isotermas do tipo VI são caracterizadas por estarem associadas a superfícies quase uniformes, não porosas ou mesoporosas, a configuração IV(a) apresenta histerese, que é potencialmente dependente de características como temperatura e sistema de adsorção, já a configuração IV(b), que tem como característica principal a reversibilidade (RUTHVEN, 1984; THOMMES et al., 2015; IUPAC, 2015).

Figura 11 – Classificação de isotermas pela IUPAC



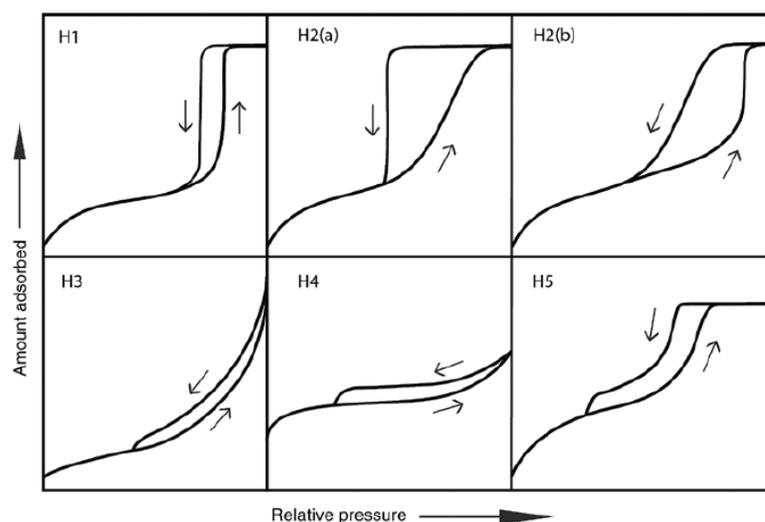
Fonte: Thommes et al. (2015); Iupac (2015).

Gregg e Sing (1982) identificam a ocorrência de histereses. Este fenômeno consiste na diferença entre os caminhos percorridos na dessorção e adsorção de N_2 , e pode ser associada à adsorção em multicamadas e a presença de mesoporos. A

IUPAC, a partir de 2015, passou a recomendar uma classificação para as histereses divididas seis em tipos, sendo eles: H1, H2(a), H2(b), H3, H4 e H5 (Figura 12) (THOMMES et al., 2015; IUPAC, 2015).

As histereses do tipo H1 são aquelas representadas por mesoporos distribuídos uniformemente; as de tipo H2(a), que possuem alças de dessorção íngremes, estão associadas a poros mais complexos e com maior propensão ao bloqueio de poros, fato esse que ocorre também às histereses do tipo H2(b), porém em menores proporções. Características relativas às histereses do tipo H3 estão relacionadas a ocorrência de agregados não rígidos aos mesoporos, normalmente é associada a isothermas do tipo II.

Figura 12 – Classificação IUPAC para as histereses de adsorção



Fonte: Thommes et al. (2015); IUPAC (2015).

As histereses H4 assemelham-se as H3, porém são mais associadas às isothermas de tipo I e II e, por fim, as histereses do tipo H5 são menos comuns, pois caracterizam formas distintas de estruturas de poros, contendo mesoporos abertos e parcialmente bloqueados (THOMMES et al., 2015; IUPAC, 2015).

4.2.3.11 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada em Fourier (FTIR) verifica as frequências de vibrações de átomos de uma molécula, e neste caso auxilia na identificação dos grupos funcionais presentes nos materiais adsorventes (CHIA, 1988).

A metodologia utilizada para análise e verificação dos resultados foi baseada na norma ASTM E 1252 (2013) e foi realizada no Laboratório do Departamento Acadêmico de Engenharia de Alimentos (DAEA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), câmpus Campo Mourão e no Laboratório Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi) da UTFPR, câmpus Ecoville. O equipamento utilizado foi FTIR Shimadzu, modelo Affinity-1.

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

4.2.3.12 Determinação dos grupos funcionais de acordo com o método de Boehm

Em 1994, Boehm desenvolveu um método, hoje chamado de titulação de Boehm para identificação dos grupos funcionais. Neste método os grupos básicos, presentes na superfície dos adsorventes, são neutralizados por ácido clorídrico (HCl) e os grupos superficiais ácidos (carboxílico, lactônicos e fenólicos) são neutralizados por bases como carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de sódio (NaOH) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3) (BOEHM, 2002).

Para obtenção dos grupos ácidos, amostras dos materiais adsorventes foram pesadas (0,50 g) e acondicionadas em erlenmeyers de 250 mL. Para cada amostra foram adicionados 50 mL da solução padronizada de NaOH (0,1 mEq L^{-1}), Na_2CO_3 (0,1 mEq L^{-1}) e NaHCO_3 (0,1 mEq L^{-1}). Os erlenmeyers foram fechados e

agitados em uma Incubadora Shaker SL222 marca SOLAB, a 150 rpm durante 24 h. Posteriormente, as amostras foram filtradas papel de filtro quantitativo faixa azul e coletadas alíquotas de 10 mL.

Para cada alíquota de 10 mL de NaOH foram adicionados 15 mL da solução de HCl ($0,1 \text{ mEq L}^{-1}$) e o indicador fenolftaleína, titulando-as por retorno com a solução de NaOH. Para as alíquotas de 10 mL de Na_2CO_3 e de NaHCO_3 , foram adicionados 15 mL e 20 mL de HCl, respectivamente, e o indicador fenolftaleína. Ambas foram submetidas a aquecimento, até início da ebulição para remoção de CO_2 . Depois de resfriadas, as alíquotas foram tituladas com a solução padrão de NaOH. Testes em branco, sem os adsorventes, também foram realizados seguindo a mesma metodologia. Os resultados foram expressos em mEq g^{-1} .

A quantidade de cada grupo ácido (mEq g^{-1}) foi determinada a partir da diferença do volume de solução gasta de NaOH, na titulação da amostra e na titulação do branco. A quantidade de grupos carboxílicos foi determinada por meio da titulação da alíquota de Na_2CO_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 NaHCO_3 .

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

$$\text{mEq} = \frac{V_t \cdot N_b \cdot (V_{am} - V_b)}{V_{al}} \quad \text{Equação 22}$$

Em que:

V_t = Volume total da solução de HCL, NaOH, Na_2CO_3 ou NaHCO_3 (mL);

N_b = Concentração da solução de NaOH (mEq L^{-1});

V_{am} e V_b = Volume das soluções de NaOH gastos nas titulações do volume da amostra e do branco (mL);

V_{al} = Volume da alíquota do filtrado (mL).

Procedimento semelhante foi utilizado para determinação dos grupos superficiais básicos, no entanto, as amostras permaneceram em contato com a

solução de HCL (0,1 N). Depois de filtrada, uma alíquota de 10 mL foi retirada e adicionado fenolftaleína, titulando-se com a solução padrão de NaOH (0,1 mEq L⁻¹).

A Equação 22 foi utilizada no cálculo, porém invertendo os valores dentro dos parênteses ($V_b - V_{am}$). Todas as análises foram realizadas em duplicata.

4.2.4 Ensaios de adsorção em batelada

Nos estudos de adsorção em batelada foram avaliados os dados de cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção, para os adsorventes *in natura* e funcionalizado quimicamente com HNO₃.

4.2.4.1 Cinética de adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados em triplicata seguindo adaptações da metodologia utilizada por Ferreira et al. (2015). Os erlenmeyers foram preenchidos com 20 mL de solução do AAS com concentração de 50 mg L⁻¹ e pH ajustado em pH < pHP_{PCZ}, pH = 3,5 (pKa do AAS), pH = pHP_{PCZ}, pH > pHP_{PCZ}. A esta solução foram adicionados 10 mg do adsorvente previamente pesados. Posteriormente os frascos foram fechados e mantidos sob agitação controlada de 150 rpm e temperatura de 25 °C em um na Incubadora Shaker SL222 marca SOLAB. As amostras foram retiradas nos intervalos de 0,083, 0,16, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,5, 2, 3, 4, 5, 6 e 8 h. Após a retirada, o adsorvente foi separado da fase fluida por filtração em papel filtro quantitativo de faixa azul e efetuada a leitura da concentração remanescente do AAS da solução em um espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR/5000, no comprimento de onda verificado para cada pH estudado.

Os resultados experimentais foram ajustados a modelos cinéticos, descritos nas equações de pseudo-primeira (Equação 2, item 3.5.1) e pseudo-segunda (Equação 4, item 3.5.1) ordem (LAGERGREN, 1898, HO; MCKAY, 1999), utilizando o *software* Origin® 9.0 (durante o período da licença gratuita).

4.2.4.2 Isotermas de adsorção

Os ensaios para determinar as isotermas de adsorção foram conduzidos em duplicata a partir de adaptações da metodologia descrita por Ferreira et al. (2015). As variações da massa do adsorvente de 0,007, 0,008, 0,009, 0,010, 0,012, 0,014, 0,016, 0,018, 0,022, 0,030, 0,040 e 0,050 g foram colocadas em contato com 20 mL da solução do AAS com concentração de 50 mg L^{-1} em frascos de erlenmeyer de 125 mL com pH ajustado em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, $\text{pH} = \text{pK}_A$, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCZ}}$ e $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, com agitação constante de 150 rpm e tempo de contato estabelecido pelos ensaios cinéticos.

Posteriormente o adsorvente foi separado da fase fluida por filtração em papel filtro quantitativo de faixa azul e efetuada a leitura da concentração remanescente do AAS da solução em um espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR/5000.

Com os resultados experimentais foram construídos os gráficos da quantidade do adsorvato por unidade de massa (q_e) *versus* concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio (C) e ajustados aos modelos das isotermas de Langmuir (Equação 6, item 3.6.1) e de Freundlich (Equação 7, item 3.6.2), utilizando o *software* Origin® 9.0 (durante o período da licença gratuita).

4.2.4.3 Termodinâmica de adsorção

Após a realização dos ensaios e a construção das isotermas de adsorção, foi conduzido o estudo termodinâmico da adsorção do AAS nas temperaturas de 25 °C, 45 °C e 55 °C, e desta forma, foram calculados os parâmetros termodinâmicos energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0), entalpia padrão (ΔH^0) e entropia padrão (ΔS^0) apenas para o melhor valor de pH verificado.

Os ensaios para determinar a termodinâmica da adsorção foram conduzidos como os ensaios das isotermas de adsorção, em duplicata, a partir de adaptações da metodologia descrita por Ferreira et al. (2015). As variações da massa do adsorvente de 0,007, 0,008, 0,009, 0,010, 0,012, 0,014, 0,016, 0,018, 0,022, 0,030, 0,040 e 0,050 g foram colocadas em contato com 20 mL da solução do AAS com

concentração de 50 mg L^{-1} em frascos de erlenmeyer de 125 mL com pH ajustado em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, $\text{pH} = \text{pK}_A$, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCZ}}$ e $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$.

Os frascos erlenmeyer contendo as amostras foram colocadas em Incubadora Shaker SL222 marca SOLAB, nas temperaturas estabelecidas, mantidos sob agitação constante de 150 rpm pelo período verificado como de equilíbrio. Posteriormente as amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo de faixa azul e lidas diretamente no espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR/5000.

Com os resultados experimentais foram construídos os gráficos da quantidade do adsorvato por unidade de massa (q_e) *versus* concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio (C), conforme descrito no item 3.8 e ajustados aos modelos das isothermas de Langmuir, Freundlich e Sips utilizando as Equações 6 (item 3.6.1) 7 (item 3.6.2) e 8 (item 3.6.3), utilizando o *software* Origin® 9.0 (durante o período da licença gratuita).

Os parâmetros termodinâmicos de ΔG° , ΔH° e ΔS° foram calculados por meio da Equação 11 (item 3.7).

4.2.5 Ensaios de dessorção em batelada

Para os experimentos da dessorção em batelada, os materiais adsorventes foram saturados com AAS a fim de identificar o melhor valor do pH e o material regenerante mais adequado ao processo. Foram avaliados os dados cinéticos, de equilíbrio, termodinâmicos, bem como os ciclos de adsorção e dessorção.

4.2.5.1 Preparo do material adsorvente

Inicialmente foi realizada a saturação de 5 g do adsorvente por meio do contato com 500 mL da solução do AAS na concentração de 50 mg L^{-1} , na melhor condição de pH verificada à adsorção. O material permaneceu sob agitação e temperatura controlada em uma incubadora Shaker SL222, marca SOLAB, a 25°C até que o tempo de equilíbrio fosse atingido. Em seguida o material foi filtrado em

papel quantitativo de faixa azul e o adsorvente seco em estufa MedClave, modelo 2, a 60 (5)°C durante 24 h.

Posteriormente, a concentração de AAS em solução foi determinada por meio da leitura da absorvância em espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR/5000 e a concentração do AAS em fase sólida foi determinada pela Equação 23.

$$q_{tda} = (C_{0d} - C_{ed}) \cdot V \quad \text{Equação 23}$$

Em que:

q_{tda} = Quantidade de adsorvato dessorvido em fase fluida (mg L^{-1});

C_{0d} = Concentração inicial de adsorvato em fase fluida (mg L^{-1});

C_{ed} = Concentração final de adsorvato ou no equilíbrio na fase fluida (mg L^{-1});

V = Volume da solução (L).

4.2.5.2 Escolha do regenerante e pH de dessorção

Nos ensaios de dessorção para escolha do par ótimo regenerante e pH foram testados água deionizada (100%), solução de metanol (50%) e etanol (50%) como regenerantes para os valores de pH de 2, 3,5, $\text{pH}=\text{pH}_{\text{PCZ}}$ e 10. O hidróxido de sódio (1 M) também foi testado, porém somente no pH da solução (pH 10).

A estas soluções foram adicionados 10 mg do adsorvente saturado com massas do AAS previamente pesadas, e posteriormente os frascos de erlenmeyer foram mantidos a temperatura de 25 °C sob agitação controlada de 150 rpm em incubadora Shaker SL222 marca SOLAB, até que fosse atingido o tempo de equilíbrio, determinado por meio das isotermas de adsorção. Em seguida o material foi filtrado em papel filtro quantitativo de faixa azul e as absorvâncias das amostras foram lidas diretamente no espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR/5000.

Com os resultados experimentais foram construídos gráficos do pH *versus* percentual da dessorção.

4.2.5.3 Cinética de dessorção

Os ensaios cinéticos de dessorção foram realizados em triplicata de acordo com os mesmos procedimentos descritos no item 4.2.3.1, com preenchimento dos frascos de erlenmeyer com 20 mL da solução regenerante escolhida na melhor condição verificada do pH.

Nesta solução foram adicionados 10 mg do adsorvente saturado com AAS, e posteriormente os frascos foram fechados e mantidos a temperatura de 25 °C sob agitação controlada de 150 rpm em uma incubadora Shaker SL222 marca SOLAB. As amostras foram retiradas nos intervalos de tempo de 0,083, 0,16, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,5, 2, 3, 4, 5, 6 e 8 h.

Posteriormente o adsorvente foi separado da fase fluida por filtração em papel filtro quantitativo de faixa azul e efetuada a leitura da concentração remanescente do AAS da solução em um espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR/5000, em comprimento de onda específico. A quantidade de adsorvato dessorvido (q_{td})(mg g⁻¹) foi determinada como apresentado na Equação 24.

$$q_{td} = \frac{C_{ed} \cdot V}{m} \quad \text{Equação 24}$$

Em que:

C_{ed} = Concentração final do adsorvato em fase fluida em qualquer instante t (mg L⁻¹);

V = Volume de solução regenerante (L);

m = Massa do adsorvente (g).

Para determinar a quantidade de AAS retida na fase sólida utilizou-se a Equação 25.

$$q_{tds} = q_{tda} - q_{td} \quad \text{Equação 25}$$

Em que:

q_{tda} = Quantidade do adsorvato adsorvido no adsorvente (mg g^{-1});

q_t = Quantidade do adsorvato desorvido do adsorvente (mg g^{-1}).

Os resultados experimentais obtidos foram ajustados a modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 13, item 3.8.1) e pseudo-segunda ordem (Equação 15, item 3.8.1) (TSENG et al., 2009), utilizando o *software* Origin® 9.0 (durante o período da licença gratuita).

4.2.5.4 Isotermas de dessorção

Os ensaios de equilíbrio da dessorção foram conduzidos em duplicata com variações da massa do adsorvente saturado com solução do AAS, em 0,007, 0,008, 0,009, 0,010, 0,012, 0,014, 0,016, 0,018, 0,022, 0,030, 0,040 e 0,050 g. Estas amostras foram colocadas em contato com 20 mL da solução regenerante com pH ajustado na condição ótima e tempo de contato para o equilíbrio. Posteriormente o adsorvente foi separado da fase fluida por filtração em papel filtro quantitativo de faixa azul e efetuada a leitura da concentração remanescente do AAS da solução em um espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR/5000.

Com os resultados experimentais foram construídos os gráficos da quantidade desorvida (q_e) *versus* concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio (C) e ajustado ao modelo de isoterma de Sips utilizando a Equação 8 (item 3.6.3) e o *software* Origin® 9.0 (durante o período da licença gratuita).

4.2.5.5 Termodinâmica da dessorção

Após a realização dos ensaios cinéticos e a construção das isotermas de dessorção foi conduzido o estudo termodinâmico da dessorção do AAS nas temperaturas de 25 °C, 45 °C e 55 °C, e desta forma, calculados os parâmetros termodinâmicos energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0), entalpia padrão (ΔH^0) e entropia padrão (ΔS^0) apenas para o melhor resultado verificado do pH.

Os ensaios termodinâmicos foram conduzidos em duplicata com variações da massa do adsorvente saturado com solução do AAS, em 0,007, 0,008, 0,009, 0,010, 0,012, 0,014, 0,016, 0,018, 0,022, 0,030, 0,040 e 0,050 g. As amostras foram colocadas em contato com 20 mL da solução regenerante com pH ajustado na condição ótima de tempo de contato para o equilíbrio, com a temperatura definida ajustada previamente. Posteriormente o adsorvente foi separado da fase fluida por filtração em papel filtro quantitativo de faixa azul e efetuada a leitura da concentração remanescente do AAS da solução em um espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR/5000. A quantidade de AAS dessorvido em cada instante foi determinada pela Equação 23 e os ajustes obedeceram ao modelo de isoterma de Sips utilizando a Equação 8 (item 3.6.3) e o *software* Origin® 9.0 (durante o período da licença gratuita).

Os parâmetros termodinâmicos de ΔG° , ΔH° e ΔS° foram calculados de acordo com a Equação 11 (item 3.7).

4.2.6 Ciclos de adsorção e dessorção

A eficiência de reutilização dos adsorventes foi investigada de acordo com a metodologia proposta por Kyzas, Lazaridis e Kostoglou (2014) na qual são realizados ciclos compostos de duas etapas, adsorção e dessorção, os autores demonstram que a quantidade de ciclos executados pode ser variável, dependendo do comportamento do adsorvato e adsorvente no sistema.

Desta forma, para realização da primeira etapa de cada ciclo massas de 50 mg dos materiais adsorventes foram adicionadas a 20 mL de solução de AAS com concentração inicial de 100 mg L^{-1} . O pH da solução foi ajustado para o melhor valor verificado no processo de adsorção. Posteriormente os frascos foram fechados e mantidos sob agitação controlada de 150 rpm e temperatura de 25°C em uma incubadora Shaker SL222 marca SOLAB.

Depois de atingido o tempo de equilíbrio, determinado pela cinética de adsorção, o material adsorvente saturado com AAS, foi separado da fase fluida por filtração em papel filtro quantitativo de faixa azul. Foi efetuada a leitura da

concentração remanescente do AAS da solução remanescente em um espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR/5000.

Na segunda etapa (processo de dessorção), o material adsorvente retido no filtro da primeira etapa foi colocado em contato com 20 mL da solução regenerante, na melhor condição verificada nos ensaios de dessorção executados para cada material adsorvente. Os frascos contendo as amostras foram fechados e mantidos sob agitação controlada de 150 rpm e temperatura de 25 °C em uma incubadora Shaker SL222 marca SOLAB. Depois de atingido o tempo de equilíbrio, determinado pela cinética de dessorção, o material adsorvente foi separado da fase fluida por filtração em papel filtro quantitativo de faixa azul e efetuada a leitura da concentração remanescente do AAS da solução em um espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR/5000.

Este ciclo foi executado em triplicata, e a quantidade adsorvida foi determinada pela Equação 5 e a quantidade de AAS dessorvido foi determinada pela Equação 24. O percentual correspondente à eficiência da adsorção e dessorção foi expresso por meio da Equação 26.

$$P_{ad} = \frac{q_t}{q_{tds}} \cdot 100 \quad \text{Equação 26}$$

Em que:

q_t = Quantidade do adsorvato dessorvido do adsorvente (mg g^{-1});

q_{tds} = Quantidade do adsorvato retido na fase sólida (mg g^{-1}).

4.2.7 Estudos estatísticos para os ensaios em batelada

Com objetivo de avaliar a influência da funcionalização química do adsorvente com ácido nítrico nos ensaios de adsorção em batelada foi aplicada análise estatística utilizando o *software* Origin® 9.0 (durante o período da licença gratuita).

As hipóteses aventadas foram a hipótese nula (H_0) na qual é assumido que não existem diferenças significativas entre os adsorventes e a hipótese alternativa (H_1) que propõem que existem diferenças entre os processos estudados. O nível de significância adotado foi de 95% ($\alpha = 0,05$).

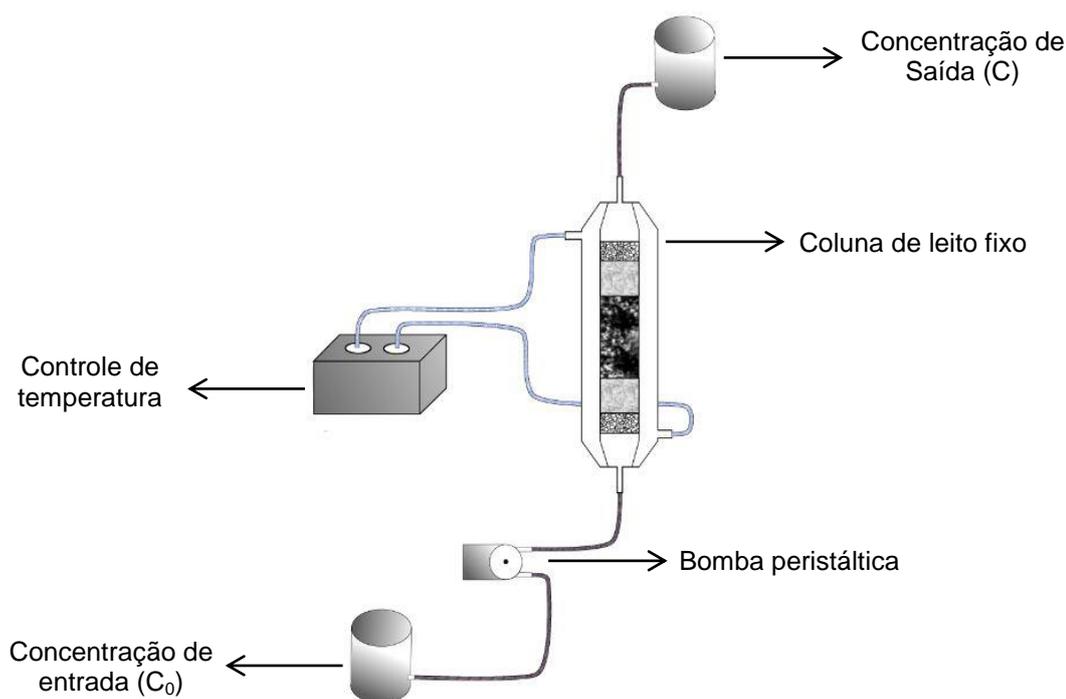
Os resultados foram representados por gráficos de dispersão e *Boxplot*, incluindo neste último os dados de mediana (percentil 50%), quartis inferior (percentil 25%) e superior (percentil 75%) e a medida da dispersão dos dados, como os valores mínimos e máximos.

4.2.8 Ensaio de adsorção em leito fixo

Os ensaios de adsorção em coluna de leito fixo foram realizados com o material adsorvente que apresentou melhores condições de adsorção e dessorção.

Para isto, foi montado um sistema composto por uma coluna de vidro borossilicato (1,2 cm de diâmetro interno e 40 cm de comprimento) (Figura 13).

Figura 13 – Módulo experimental de adsorção do AAS no CAB em leito fixo (fora de escala)

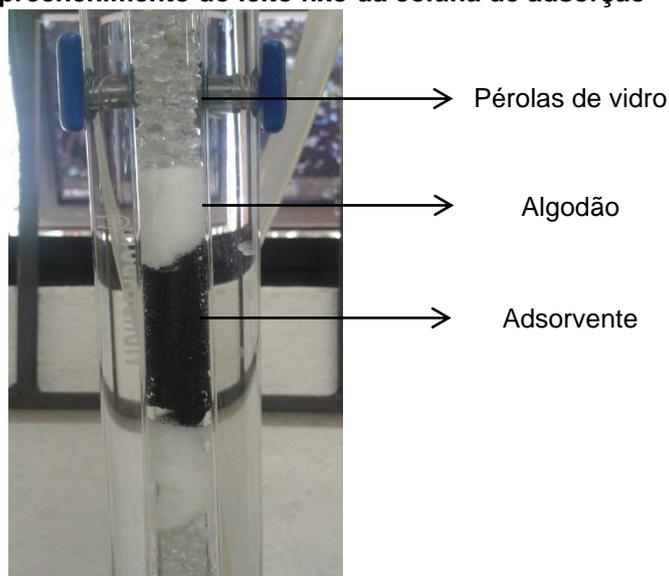


Fonte: Autoria própria.

A coluna de leito fixo foi alimentada em sentido ascendente com solução aquosa com concentração inicial do AAS de 50 mg L^{-1} armazenada em um reservatório de 50 L, a continuidade da alimentação se deu por uma bomba peristáltica de fluxo pistão ProMinent, modelo Concept B com vazão afluyente de 1 mL L^{-1} . A temperatura da coluna de leito fixo foi controlada por um banho termostático Nova Ética, modelo 314 DN.

As massas do adsorvente foram definidas em 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 g representando as alturas no leito fixo de 0,9; 1,2; 4,0 e 10,5 cm, respectivamente. Para garantir que o adsorvente permanecesse no sistema, o material foi devidamente sustentado por algodão e pérolas de vidro em ambas as suas extremidades, conforme detalhe ampliado na Figura 14.

Figura 14 – Detalhe do preenchimento do leito fixo da coluna de adsorção



Fonte: Autoria própria.

Em todos os ensaios foram mantidas constantes a temperatura em $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e o pH da solução do AAS foi determinado em 3,5.

Os ensaios se deram com fluxo de alimentação ascendente e com tempo de contato de 123 minutos, sendo de dez minutos os intervalos de coleta das amostras.

4.2.8.1 Estatística e delineamento experimental para os ensaios em leito fixo

A fim de determinar a condição ótima para a adsorção na coluna de leito fixo foram executadas duas metodologias estatísticas.

A primeira metodologia foi aplicada aos dados referentes às variações de massa do material adsorvente e como os dados não apresentaram normalidade na distribuição, foi escolhido o teste de Kruskal-Wallis, com nível de significância de 95% ($\alpha = 0,05$).

Na segunda metodologia foi aplicado o tratamento estatístico do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para verificação das condições ótimas do par pH (2,0; 3,2; 6,0; 8,8 e 10,0) e temperatura (25, 29, 40, 51 e 55 °C). A temperatura nos ensaios foi mantida constante por convecção.

No delineamento experimental foi adotado planejamento fatorial 2^2 , com níveis (-1 e +1), pontos axiais (-1,414 e +1,414), a definição e distribuição dos valores correspondentes as variáveis codificadas (Tabela 3) foi feita de acordo com o verificado em bancada.

Tabela 3 – Níveis dos fatores experimentais utilizados no delineamento estatístico

Fatores Experimentais	Variáveis codificadas				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Fator 1 (pH)	2	3,2	6	8,8	10
Fator 2 (temperatura)	25	29,4	40	50,6	55

Nota: $\alpha = (2^N)^{1/4} = 1,414$; N= número de variáveis independentes.

A partir da definição dos fatores experimentais referentes a cada variável codificada foi proposta a matriz do planejamento estatístico para esta investigação, sendo composto de nove combinações, resultado em onze ensaios, com triplicata no ponto central (Tabela 4).

Tabela 4 – Matriz do delineamento experimental

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis descodificadas	
	pH	Temperatura	pH	Temperatura
1	-	-	3,2	29
2	+	-	8,8	29
3	-	+	3,2	51
4	+	+	8,8	51
5	-1,414	0	2,0	40
6	1,414	0	10,0	40
7	0	-1,414	6,0	25
8	0	1,414	6,0	55
9	0	0	6,0	40
10	0	0	6,0	40
11	0	0	6,0	40

Esta análise compreendeu a determinação dos efeitos das variáveis independentes e o resultado final foi expresso por meio de um gráfico de superfície de resposta tridimensional, considerando a concentração do AAS em função do valor de pH e da temperatura, com uso do *software* Statística 10.0 (durante o período de licença gratuita).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos quanto à caracterização físico-química dos adsorventes e adsorvato estudados, bem como àqueles obtidos por meio dos ensaios cinéticos, de equilíbrio, termodinâmicos de adsorção e dessorção. Os resultados alcançados por meios do comportamento dos ciclos de adsorção/dessorção e dos estudos preliminares de adsorção em leito fixo também são aqui expostos.

5.1 ESPECTROSCOPIA POR ABSORÇÃO ELETRÔNICA NO UV-Vis DA SOLUÇÃO DO AAS EM DIFERENTES VALORES DE pH

Inicialmente, foram produzidas as curvas analíticas do AAS para os valores de pH estudados a fim de quantificar a concentração do adsorvato pelo valor da absorbância lida em comprimento de onda definido, conforme procedimento descrito no item 4.2.1.2 (Figura 15).

A partir destas curvas foram determinados os comprimentos de onda (λ) para identificação do AAS de 240 nm para pH 2,0 e pH 3,5, 237 nm para pH 6,4 e pH 10,0 e 236 nm para pH 4,5. A partir dos pontos encontrados foi feito ajuste por regressão linear para obtenção das equações e do coeficiente de correlação (R^2) de acordo com a Lei de Lambert-Beer, posteriormente utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho a fim de relacionar a absorbância lida no espectrofotômetro com a concentração do adsorvato presente na solução.

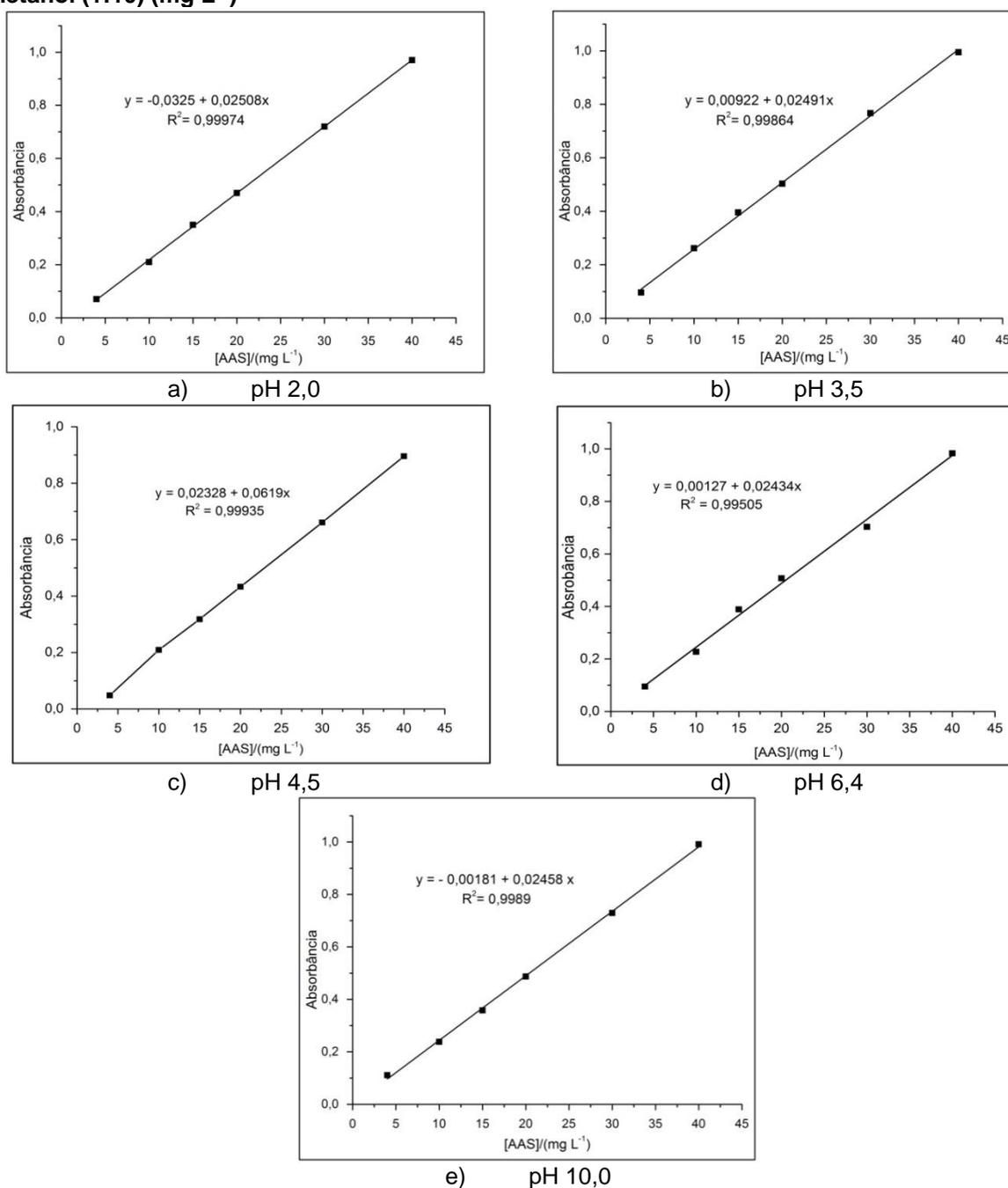
Os valores obtidos foram similares à faixa de comprimento de onda reportada por outros autores para o AAS de 290 nm (KOOHSHEKAN et al., 2016), 230 nm (SIRIVAT, PARADEE e PAIRATWACHAPEN, 2015), 296,5 nm (FERRIT, DEL VALLE e MATINEZ, 2007), 296 nm (ANTUNES, SANTA e MENDES, 2008), 271,8 nm (DINÇ, 1999) e 223 nm (LIMA, 2016).

A variação do comprimento de onda em diferentes valores de pH pode estar relacionada a modificações moleculares decorrentes da adição de HCl e NaOH, alterando a vibração da mesma e conseqüentemente a absorção luminosa, uma vez

que foram obtidos comprimentos de onda correspondentes aos valores de pH ácidos e básicos.

Sena e Poppi (2004) observaram alterações no pico de absorção do AAS em diferentes valores de pH, sendo de 229 nm em solução com pH ácido e nenhum comprimento de onda máximo de absorção em solução com pH maior que 5,0. Os autores atribuíram isto à capacidade de ionização do AAS em íons de acetilsalicilato.

Figura 15 – Curva analítica da absorbância pela concentração do AAS na solução aquosa com metanol (1:10) (mg L⁻¹)



Embora tenham sido determinados comprimentos de onda diferentes para os respectivos valores de pH, é possível observar que as alterações não foram expressivas, uma vez que a variação ocorreu na faixa de 236 nm a 240 nm e os valores verificados foram corroborados pelo intervalo descrito na literatura.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAS ADSORVENTES

5.2.1 Análises físico-químicas

Neste item são apresentados os resultados obtidos quanto à classificação granulométrica, determinação dos valores de pH e pH_{PCZ} , teor de cinzas, teor de umidade, teor de material volátil, massa específica aparente e granulometria para os materiais adsorventes estudados.

Os valores do pH e pH_{PCZ} dos adsorventes foram determinados em triplicata, e os valores encontrados são apresentados na Tabela 5 e na Figura 16.

Tabela 5 – Valores de pH e pH_{PCZ} dos adsorventes

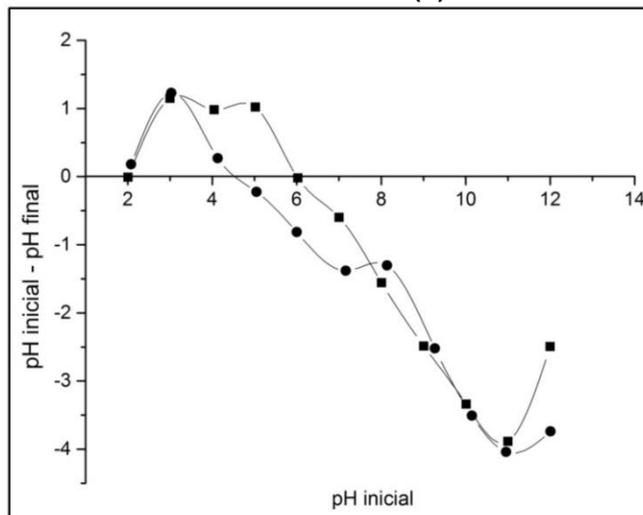
Adsorvente	Número de amostras	pH natural	pH_{PCZ}
CAB	3	8,3	6,4
CAA	3	6,3	4,5

O pH_{PCZ} permite identificar em quais valores de pH o adsorvato terá maior atração ou repulsão, além de determinar o pH neutro para a superfície do material adsorvente, desta forma existe maior atração quando $pH < pH_{PCZ}$ e repulsão quando $pH > pH_{PCZ}$ (AL-DEGS et al., 2010). Diante disso a importância de se conhecer os valores, tanto de pH, quanto de pH_{PCZ} , pois estes influenciam diretamente as interações nos processos de adsorção e dessorção.

Na Tabela 5 e na Figura 16 é possível verificar que o pH natural dos adsorventes antes e após a funcionalização química apresentaram maior tendência

à basicidade, porém os valores de pH_{PCZ} se mostraram ácidos, em especial, do CAB. Isso ocorreu devido à decomposição dos elementos (grupos funcionais) presentes na superfície do carvão (COUTO JUNIOR et al., 2015).

Figura 16 – Comportamento do pH_{PCZ} para carvão ativado de babaçu natural (■) e funcionalizado (●)



O pH_{PCZ} do carvão ativado de babaçu foi relatado por alguns autores anteriormente, como Ferreira et al. (2015) e Lima et al. (2014) que verificaram pH_{PCZ} de 3,9 e 8,39 respectivamente, estes valores diferem tanto entre si, quanto do verificado no presente estudo. Por outro lado, Couto Junior et al. (2015), Wandembruck et al. (2015), Vieira et al. (2009) e Vieira et al. (2010) verificaram valores de pH_{PCZ} de 7,4; 7,58 e 6,7, que se aproximaram de 6,4, valor verificado no presente estudo.

Para o carvão ativado de babaçu funcionalizado com ácido nítrico, o valor do pH_{PCZ} resultou em 4,5. Ferreira (2015) e Couto Junior (2015) verificaram valores de pH_{PCZ} de 3,6 e 2,8 para o mesmo material funcionalizado quimicamente com HNO_3 , respectivamente. Estes autores corroboraram a afirmação feita por Mourão et al. (2011) de que o carvão ativado modificado quimicamente com ácido nítrico tende a apresentar aumento dos grupos funcionais oxigenados, diminuindo o pH_{PCZ} , quando comparado ao material sem modificação química, confirmando os resultados obtidos neste trabalho.

Vieira et al. (2010) também analisaram o pH_{PCZ} do carvão ativado de babaçu funcionalizado, e obtiveram valores de pH_{PCZ} de 5,7, 5,6 e 5,4 ao proporem modificações com os anidridos maleato, succinato e ftalato, respectivamente.

Ferreira et al. (2015) e Couto Junior et al. (2015) notaram a interferência da dureza na adsorção de paracetamol e cafeína, respectivamente, pois o processo adsorptivo ocorreu de maneira mais favorável em pH ácido, inferior ao pH_{PCZ} que se mostrou importante marcador na determinação do pH ideal para adsorção.

A divergência de valores é notória, porém pode-se perceber que existe coerência nos resultados, uma vez que os valores de pH_{PCZ} diminuem após a modificação química dos materiais adsorventes.

Desta forma, conhecer o ponto de carga zero do material adsorvente é necessário quando pretende-se avaliar um valor ótimo de pH para adsorção. Além disto, estes valores podem ser contrastados com outros resultados, fornecendo maiores informações quanto à capacidade adsorptiva do material estudado.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados médios e os valores de desvio padrão da caracterização física e química das amostras do CAB e CAA em termos de teor de umidade, teor de material volátil e massa específica aparente.

Tabela 6 – Características físico-químicas dos materiais adsorventes

Características	Número de amostras	CAB	CAA
Teor de Cinzas (%)	3	10,0 (0,30)*	7,4 (0,30)
Teor de Umidade (%)	3	13,5 (0,30)	7,6 (0,08)
Teor de Material Volátil (%)	3	56,8 (0,30)	11,6 (2,70)
Massa Específica Aparente (g cm⁻³)	3	0,6 (0,01)	0,6 (0,01)

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

O teor de cinzas é considerado um parâmetro que indica a qualidade do carvão ativado comercial, sendo que valores superiores a 15% indicam presença de material inorgânico, o que pode prejudicar as interações entre adsorvente e adsorvato (JAGUARIBE et al., 2005; BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005). Os teores de cinzas dos adsorventes estudados neste trabalho foram inferiores a 15% o que

sugere a viabilidade adsorptiva dos mesmos de acordo com a afirmação dos referidos autores.

A quantidade de cinzas nos adsorventes pode influenciar na capacidade de adsorção, porém, se analisada particularmente, não é capaz de determinar a eficiência de tal capacidade.

Lopes et al. (2013) descreveram que as cinzas de carvões ativados derivados de materiais lignocelulósicos são geralmente compostas por silicatos, e Lima et al. (2014) verificaram 18% de teor de cinzas em carvão ativado de babaçu, e relacionaram este valor à presença dos metais cobre, manganês, rubídio e cálcio impregnados no material.

Santana et al. (2017) verificaram teor de cinzas de 2,82% para carvão ativado de bambu; Oliveira (2014) de 1,24% em carvão ativado de resíduos de coco verde; Montanher (2009) de 3,17% em carvão ativado de biomassa de laranja *in natura* e Honório (2013) de 4,14% em casca de soja.

De acordo com a norma ABNT NBR 2133 (1991b) os carvões ativados não devem apresentar teor de umidade superior a 8%. Fatores como a origem do material, processamento, transporte e armazenamento podem influenciar neste parâmetro. É possível perceber a influência da modificação química neste parâmetro, com a redução do teor de umidade de aproximadamente 60%.

Valores variáveis de teor de umidade têm sido reportados na literatura por Gomes (2013) e Rigobbelo (2012) de 0,33% e 7% em carvão ativado de babaçu, respectivamente; Honório (2013) de 9,11% em casca da soja; Montanher (2009) de 8,6% em biomassa de bagaço de laranja *in natura* e Oliveira (2014) de 3,51% em carvão ativado de resíduos de coco verde.

O teor de material volátil é definido como conjunto de substâncias desprendidas da madeira na forma gasosa durante a carbonização. A eliminação deste material influencia nas características físicas do carvão (OLIVEIRA et al., 1982a). De acordo com Gontijo (1996), 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.

Oliveira (2014) verificou 25,22% de teor de materiais voláteis em carvão ativado de resíduos de coco verde. E embora, nesta pesquisa, o CAB tenha apresentado mais de 50% destes materiais voláteis, a capacidade de adsorção não foi impactada. É possível observar que este teor foi reduzido em 20% com a

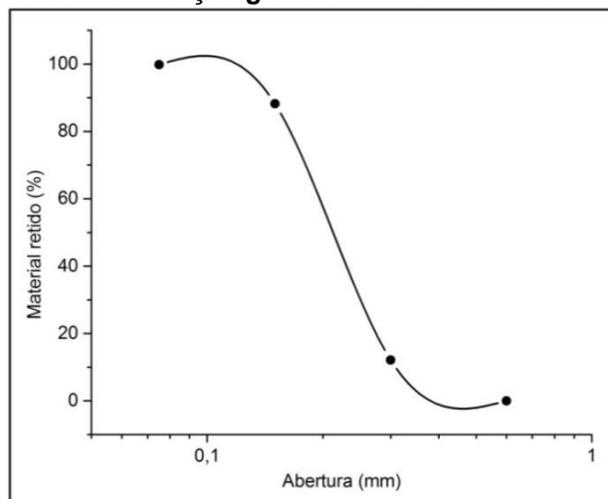
funcionalização química, fator que pode estar associado à eficiência do carvão ativado funcionalizado com ácido nítrico em algumas condições avaliadas.

A massa específica aparente também é um fator que influencia diretamente na capacidade de adsorção, principalmente em sistemas de leito fixo, pois é definida como a relação entre a massa do material no recipiente e o volume deste recipiente, considerando assim, os vazios entre os grãos (ABNT NBR 12077, 1991). Neste trabalho os dois materiais adsorventes apresentaram os mesmos valores para este parâmetro, sem diferença em função da funcionalização química.

É possível verificar a coerência entre o valor observado no presente trabalho com os verificados por Medeiros (2015), Gomes (2013) e Rigobbelo (2012) que obtiveram massa específica aparente do carvão ativado de babaçu de 0,66; 0,49 e 0,452 g cm⁻³, respectivamente. Valor similar também foi notado por Santana et al. (2017) de 0,5 g cm⁻³ para carvão ativado de bambu.

Na Figura 17 é apresentado o gráfico da distribuição granulométrica do carvão ativado de babaçu, conforme metodologia descrita na norma NBR NM 248 (ABNT, 2003).

Figura 17 – Curva de distribuição granulométrica do carvão ativado de babaçu



Na Figura 17 é possível observar que a maior quantidade do adsorvente correspondeu a granulometria de 100 *mesh*, com massa de adsorvente acumulada de aproximadamente 90%. Considerando que a contribuição do material retido nas peneiras de 50 e 200 *mesh* foi similar, aproximadamente 10% cada, a granulometria

adotada para uniformidade de ambos adsorventes no desenvolvimento deste trabalho foi de 0,175 mm.

Couto Junior (2015) utilizou os carvões ativados Norit® GAC 1240 *plus*, de casca de coco de dendê e de babaçu e classificou em 0,180 mm o diâmetro médio. Os dois últimos adsorvente também foram utilizados por Ferreira (2015) que determinou o diâmetro médio em 0,1795 mm. Vieira et al. (2009), Vieira et al. (2010) e Vieira et al. (2011) utilizaram o carvão ativado de babaçu obtiveram diâmetro médio entre 0,088 e 0,177 mm, e Lima (2016) classificou o carvão ativado de dendê com diâmetro médio de 0,181 mm.

O módulo de finura (MF), inversamente proporcional à área específica do material, verificado para o carvão ativado de babaçu foi de 1,99 e desta forma, o material foi considerado como fino de acordo com a NBR-7211 (ABNT, 1983). Silva (2017) obteve MF de 5,8 para carvão ativado Norit® 1240 W.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e análise elementar

De acordo com Dedavid, Gomes e Machado (2007) a MEV consiste em uma técnica de captação de imagens de superfícies, baseada no princípio das interações elétron-matéria. Desta forma, é possível produzir imagens em três dimensões na ordem de micrometros. Além disso, com a EDS, associada à MEV, é identificada a frequência eletromagnética da amostra e relacionada a diferentes elementos químicos, proporcionando análise qualitativa quanto aos principais elementos químicos componentes da amostra (DEDAVID, GOMES E MACHADO, 2007).

A MEV foi aplicada ao CAB previamente a sua utilização como adsorvente e com a aproximação de 100 e 300 vezes foi verificada distribuição dos poros em toda a superfície do CAB. Com aumento de pelo menos 1000 vezes o tamanho original da amostra foi possível observar sua estrutura altamente porosa com poros bem definidos, embora não possua estrutura fibrosa. Já com aproximações maiores, como de 3000 vezes, foi possível notar presença de mesoporos e microporos (Figura 18).

Características físicas semelhantes também foram reportadas por Lima et al. (2014) para o carvão ativado de babaçu, Demirbas et al. (2009) para carvão ativado de casca de avelã e Lugo-Lugo et al. (2012) para carvão ativado de casca de laranja.

Na Figura 19 são apresentadas as micrografias do carvão ativado de babaçu funcionalizado com ácido nítrico em diversas aproximações, onde é possível comparar suas características morfológicas às características do CAB, apresentadas pela Figura 18.

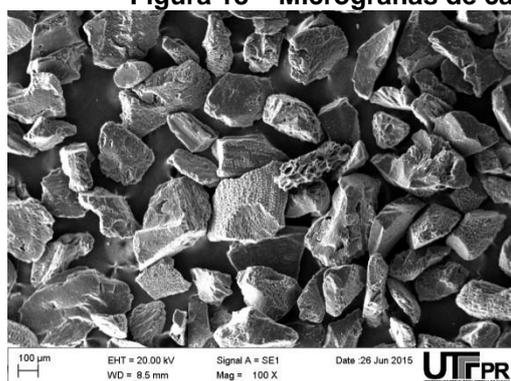
A partir desta comparação, pode se observar que as mudanças físicas nos materiais adsorventes não foram significativas, pois não são aparentes diferenças em sua estrutura porosa, não há sinais de obstrução ou preenchimento de poros, ou aumento da quantidade e distribuição dos mesmos. Nas Figuras 18 e 19, além da possibilidade de serem observadas as estruturas porosas, é notória a rugosidade e os pequenos sulcos não uniformes e não homogêneos presentes no material. Estas características associadas conferem ao material maior área específica contribuindo para a adsorção.

Alguns autores verificaram alterações na superfície externa de carvão ativado após funcionalização química e/ou física, como Jodeh et al. (2016) para o carvão ativado de casca de arroz natural e com funcionalização física (pirolisado a 500 °C) e química (KOH, H₃PO₄ e ZnCl₂) e Kyzas e Deliyanni (2014) em carvão ativado de casca de batata pirolisado a 600 °C e funcionalizado quimicamente com HNO₃. Zou et al. (2015) verificaram presença de micro e mesoporos em amostras de carvão de casca de semente de girassol após funcionalização química, Kilic, Apaydin-Varol e Pütün (2011) em amostras de resíduos do tabaco funcionalizado quimicamente.

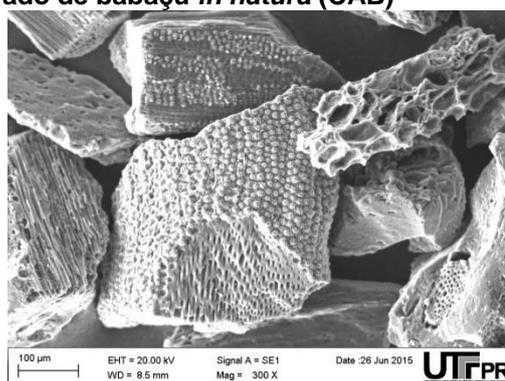
Mendonza-Carrasco et al. (2016) estudaram a funcionalização de carvão ativado proveniente de resíduos PET, com ativação física (800 °C) e química (KOH) e notaram que a ativação química resultou em uma superfície com distribuição de poros uniforme e com poros bem definidos.

Islam et al. (2016) avaliaram a modificação estrutural do carvão ativado de casca de coco *in natura* e após carbonização e impregnação de KOH, e relataram que o material apresentou maior número de poros em sua superfície após as modificações.

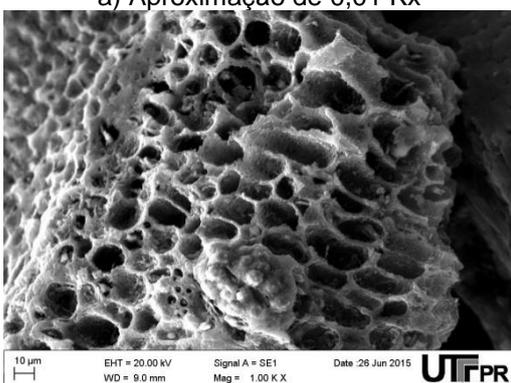
Figura 18 – Micrografias de carvão ativado de babaçu *in natura* (CAB)



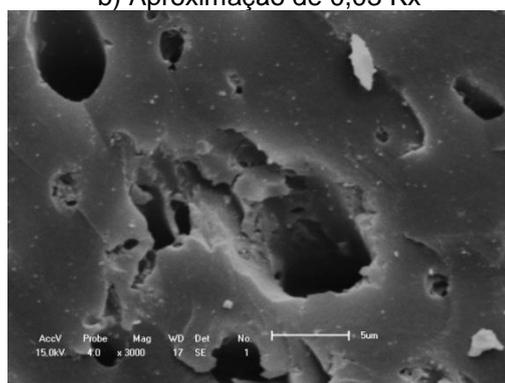
a) Aproximação de 0,01 Kx



b) Aproximação de 0,03 Kx

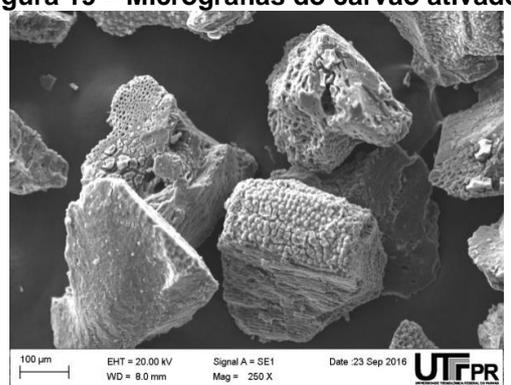


c) Aproximação de 1 Kx



d) Aproximação de 3 Kx

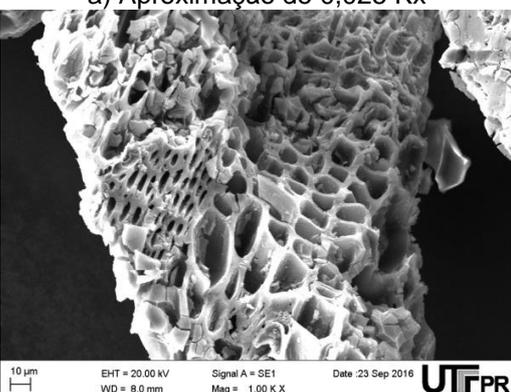
Figura 19 – Micrografias do carvão ativado de babaçu funcionalizado com ácido nítrico (CAA)



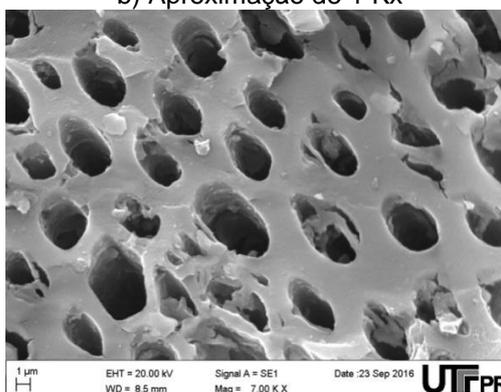
a) Aproximação de 0,025 Kx



b) Aproximação de 1 Kx



c) Aproximação de 1 Kx



d) Aproximação de 7 Kx

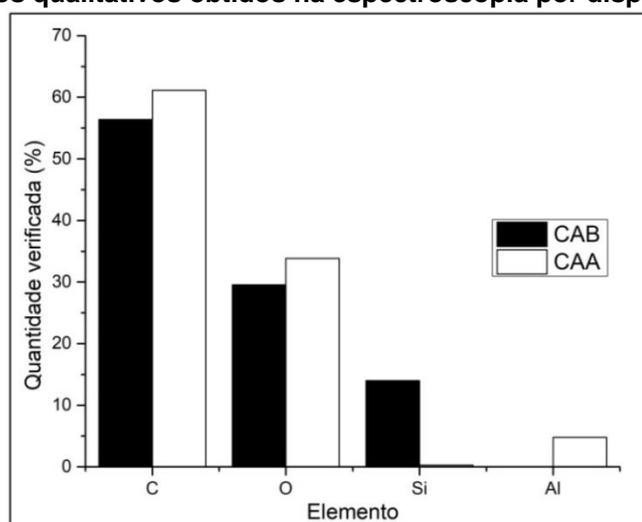
De Costa, Furmanski e Dominghini (2015) estudaram a modificação da superfície de um carvão ativado de casca de noz, com cloreto de zinco e verificaram diferenças quanto à distribuição e tamanho dos poros, sendo favorecidos pela funcionalização com cloreto de zinco (ZnCl_2).

Por outro lado, Álvarez-Torrellas et al. (2015) concluíram que a estrutura dos poros do carvão ativado de caroço de pêssigo foi mantida mesmo com modificação química com ácido nítrico (6 mol L^{-1}) e física com tratamento térmico ($875 \text{ }^\circ\text{C}$); e Lima (2016) verificou que a funcionalização química do carvão ativado de dendê, funcionalizado com H_2SO_4 , HNO_3 e HCl (1 M), promoveu desorganização dos poros, tornando-os menos definidos e homogêneos. O autor relacionou este fato à oxidação decorrente do contato dos adsorventes com os ácidos.

Além disso, Pillai et al. (2013) estudaram o amido de batata como adsorvente em sua forma natural e funcionalizado com ácido nítrico (0,75 N) e relataram que a funcionalização promoveu diminuição dos poros na superfície do adsorvente, apresentando uma superfície mais rígida.

Com a análise da EDS (Figura 20) foi possível identificar qualitativamente a presença de alguns elementos químicos como carbono e oxigênio, presentes nas estruturas orgânicas. Verificou-se a presença de alumínio, potássio e silício, sendo este último geralmente associado a grupos orgânicos de carvões ativados de origem vegetal, como relatado por Schettino Jr. et al. (2007).

Figura 20 – Resultados qualitativos obtidos na espectroscopia por dispersão de energia (EDS)



Na Tabela 7 são apresentados os resultados da análise elementar do carvão ativado de babaçu natural e funcionalizado com HNO_3 .

Tabela 7 – Análise elementar dos adsorventes CAB e CAA

Composto	CAB (%)	CAA (%)
C	75,64	79,91
H	1,96	2,58
N	0,35	0,00
Total	77,95	82,49

De acordo com Badosz e Ania (2006), o percentual de oxigênio (O) presente nos adsorventes é estimado pela diferença entre C, H e N determinados na análise elementar. Desta forma, relacionando estes com a presença de oxigênio e com os dados obtidos por meio do espectro de energia dispersiva (EDS) é possível atribuir 22% da composição do CAB aos elementos oxigênio (O), silício (Si) e potássio (K) e quase 18% do CAA aos elementos oxigênio (O), silício (Si) e alumínio (Al) (Figura 20).

Com a análise elementar, foi possível determinar a relação entre carbono e hidrogênio (C/H) para os adsorventes, correspondendo a aproximadamente 45% para o CAB e 31% para o CAA. Maiores percentuais de C/H do que de oxigênio podem ser um indicativo da necessidade de extensão do processo de carbonização, resultando em teores de umidade elevados (WARHURST et al., 1997).

Além disso, segundo os mesmos autores, a relação C/H indica o grau de aromaticidade do carvão, que está relacionado diretamente com a pirólise e a ativação do material.

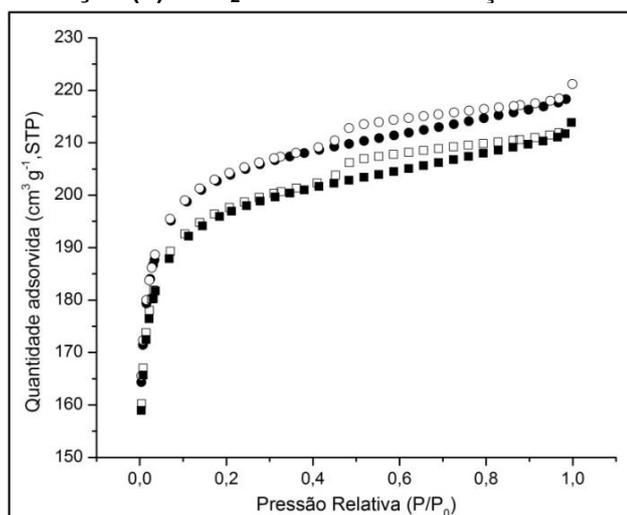
5.2.3 Adsorção/Dessorção de N_2

Na Figura 21 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 do carvão ativado *in natura* e do carvão de babaçu funcionalizado com HNO_3 .

Os adsorventes são classificados como do tipo I com histerese do tipo H4, característica de materiais microporosos com contribuição de mesoporosidade e

com distribuição de poros estreita do tipo fenda (GREGG E SING, 1982; IUPAC, 2015). A contribuição de mesoporos é pequena, uma vez que a porção destes no sólido é mínima. Tal afirmação pode ser confirmada tanto pelos dados de volume de mesoporos apresentados na Tabela 6, bem como quando observado o pequeno “loop” da histerese (ROUQUEROL et al., 1999) na Figura 21.

Figura 21 – Isotermas de (●) adsorção e (○) dessorção de N₂ do carvão ativado natural e adsorção (■) e dessorção (□) de N₂ do carvão de babaçu funcionalizado com HNO₃



Couto Junior et al. (2015) verificaram os mesmos comportamentos quando estudaram os carvões ativados de babaçu e dendê naturais e funcionalizados em atmosfera inerte, assim como Ferreira et al. (2015) ao avaliarem os dois adsorventes e Mansouri et al. (2015) para o carvão ativado de caroço de azeitona funcionalizado com dióxido de carbono (CO₂) e ácido fosfórico (H₃PO₄).

No entanto, Antunes et al. (2012) verificaram que as isotermas de adsorção e dessorção do carvão ativado proveniente de cascas de uva são classificadas como tipo II, sem presença de histerese. Segundo os autores, esta característica não impediu que o adsorvente removesse diclofenaco de sódio na condição estudada.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados das propriedades texturais do carvão ativado de babaçu *in natura* (CAB) e funcionalizado com ácido nítrico (CAA).

A área específica BET dos adsorventes não apresentou significativas alterações, porém houve decréscimo de aproximadamente 3% desta após a funcionalização química. A área específica pelo método de Langmuir, mais utilizada

para caracterizar adsorventes microporosos, é maior e confirma a presença de microporos, e também apresentou redução para o material funcionalizado quimicamente.

Tabela 8 – Propriedades texturais dos adsorventes

Propriedade	CAB	CAA
A_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	625 (20,07)*	605 (19,91)
$A_{LANGMUIR}$ ($m^2 g^{-1}$)	951,05	921,83
V_{Total} ($cm^3 g^{-1}$)	0,34	0,33
V_{Meso} ($cm^3 g^{-1}$)	0,07	0,07
$V_{\alpha Total}$ ($cm^3 g^{-1}$)**	0,27	0,26
$V_{\alpha Ultra}$ ($cm^3 g^{-1}$)**	0,20	-
$V_{\alpha Super}$ ($cm^3 g^{-1}$)**	0,07	-
Diâmetro médio dos poros (Å)	20	20

Legenda: A_{BET} : Área específica BET; $A_{LANGMUIR}$: Área específica Langmuir; V_{Total} : Volume total dos poros; V_{Meso} : Volume de mesoporos; $V_{\alpha Total}$: Volume de microporos; $V_{\alpha Ultra}$: Volume de ultramicroporos; $V_{\alpha Super}$: Volume de supermicroporos.

*Valor do desvio padrão entre parênteses; ** valor obtido pelo método α_s ; - valores não determinados.

O CAB também foi caracterizado por Couto Junior et al. (2015), Ferreira et al. (2015a), Ferreira et al. (2015b) e Gomes (2013). Os autores verificaram área específica BET de 980, 484 e 551,34 $m^2 g^{-1}$, sendo que o resultado obtido nesta pesquisa assemelha-se ao reportado pelo último autor. Ferreira (2015) também determinou a área específica de Langmuir para o CAB e CAA, com valores inferiores, sendo de 706 $m^2 g^{-1}$ e 685 $m^2 g^{-1}$, respectivamente.

Mansouri et al. (2015) registraram valores superiores de área específica BET de 1055 e 1106 $m^2 g^{-1}$ para adsorventes provenientes de caroço de azeitona, funcionalizados com CO_2 e H_3PO_4 , respectivamente.

Na Tabela 9 são apresentados alguns estudos que determinaram as propriedades texturais de diferentes adsorventes funcionalizando com HNO_3 .

Soudani, Souissi-Najar e Ouederni (2007) verificaram a influência do aumento da concentração de HNO_3 nas características de um carvão ativado de caroço de azeitona. Os autores relataram que com o aumento da concentração de ácido nítrico, tanto a área específica BET, como o volume total e poros e de microporos diminuiu consideravelmente. Os autores atribuíram este decréscimo à quebra das paredes dos poros, devido à oxidação e também ao aumento significativo dos grupos funcionais com oxigênio, provocando obstrução dos microporos.

Tabela 9 – Propriedades texturais de diferentes carvões ativados funcionalizados com HNO₃

Referência	Adsorvente	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{Total} (cm ³ g ⁻¹)	V _{αTotal} (cm ³ g ⁻¹)
Soudani, Souissi-Najar e Ouederni (2007)	Carvão ativado de caroço de azeitona (CZ) sem funcionalização	1242	0,564	0,563
	CZ 2 mol L ⁻¹	1163	0,553	0,546
	CZ 3 mol L ⁻¹	614	0,291	0,282
	CZ 4 mol L ⁻¹	212	-	-
	CZ 5 mol L ⁻¹	13	-	-
Shim, Park e Ryu (2001)	Fibra de carbono	1462	0,70	0,59
	Fibra de carbono funcionalizada com HNO ₃	976	0,48	0,39
Kyzas, Lazaridis e Deliyanni (2013)	Carvão ativado comercial (CAC) sem funcionalização	2143	1,49	0,50
	CAC funcionalizado com HNO ₃ 1 h	2327	1,63	0,32
	CAC funcionalizado com HNO ₃ 2 h	1464	0,99	0,41
	CAC funcionalizado com HNO ₃ por 3 h	1438	0,82	0,35
	CAC funcionalizado com HNO ₃ por 4 h	1276	0,83	0,37
	CAC funcionalizado com HNO ₃ por 5 h	471	0,24	0,14

Legenda: A_{BET}: Área específica BET; V_{Total}: Volume total dos poros; V_{αTotal}: Volume de microporos; - Valores não reportados.

Shim, Park e Ryu (2001) também verificaram decréscimo destas propriedades texturais em fibras de carvão ativado funcionalizado com ácido nítrico. Os autores também atribuíram este fato à obstrução dos microporos e às diferenças verificadas por estes.

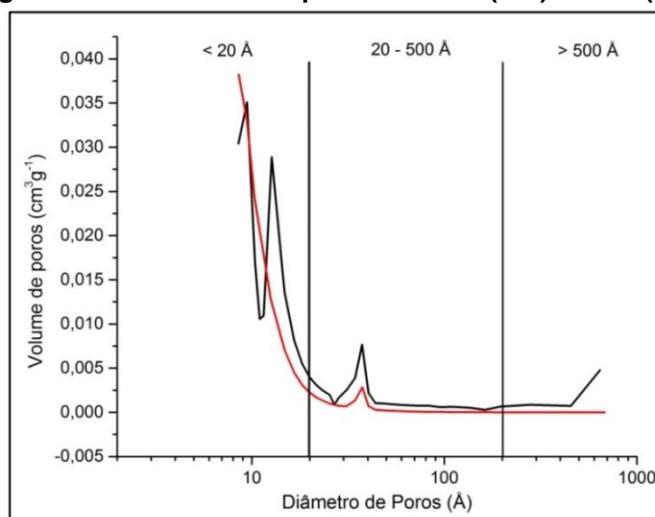
Kyzas, Lazaridis e Deliyanni (2013) avaliaram a influência do tempo de exposição de um carvão ativado comercial ao HNO₃. Os autores relataram que a área superficial BET diminuiu para a funcionalização entre 4 e 5 h, e que, com exposição de 1 e 3 h esta área aumentou. Os autores sugeriram que a diminuição ocorreu porque alguns mesoporos foram ocupados por moléculas do próprio adsorvente ou do composto químico utilizado na funcionalização.

A diminuição da área específica BET também foi registrada por Kyzas, Deliyanni e Matis (2016) quando caracterizaram carvões ativados de casca de batata funcionalizado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente em três diferentes temperaturas (400 °C, 600 °C e 800 °C). Os autores verificaram que o aumento inicial de 200 °C potencializava em 15% o tamanho da área específica BET, porém

com o aumento da temperatura para 400 °C a estrutura do carvão ativado entrou em colapso, reduzindo a zero está área e influenciando diretamente na incapacidade adsortiva do mesmo.

Na Figura 22 são apresentados os comportamentos quanto ao volume e distribuição dos poros nos adsorventes estudados, determinados pelo método BJH (GREGG e SING, 1982).

Figura 22 – Diâmetro dos poros do CAB (—) e CAA (—)



Percebe-se que os maiores volumes de poros concentram-se na faixa até 20 Å para ambos adsorventes (Figura 22), corroborando os resultados apresentados anteriormente na Tabela 8.

Estes adsorventes têm como característica serem microporosos ($0,27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para CAB e $0,26 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para CAA), com contribuição de mesoporos ($0,07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para CAB e $0,06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para CAA). O CAB possui desenvolvimento significativo do volume correspondente aos ultramicroporos ($V_{\alpha\text{Ultra}}$), sendo este mais acentuado que o volume de supermicroporos ($V_{\alpha\text{Super}}$), resultados semelhantes foram apresentados por Lima et al. (2014).

Ferreira (2015) também avaliou a capacidade adsortiva do carvão ativado de babaçu e constatou a microporosidade do material através dos métodos de BET e BJH. Lima et al. (2014) verificaram volumes de poros bem definidos para o mesmo adsorvente, porém registraram valores próximos a 5 Å.

O volume total de poros do CAB, de $0,34 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ foi influenciado pelo pico verificado de microporos de $0,035 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ verificado, embora possa ser observada a influência de picos de mesoporos com até $0,010 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. A mesoporosidade é menor no CAA, que possui volume total de poros de $0,33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, influenciado por pico único de microporos de aproximadamente $0,037 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, com decréscimo homogêneo, e pico de mesoporos de aproximadamente $0,002 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

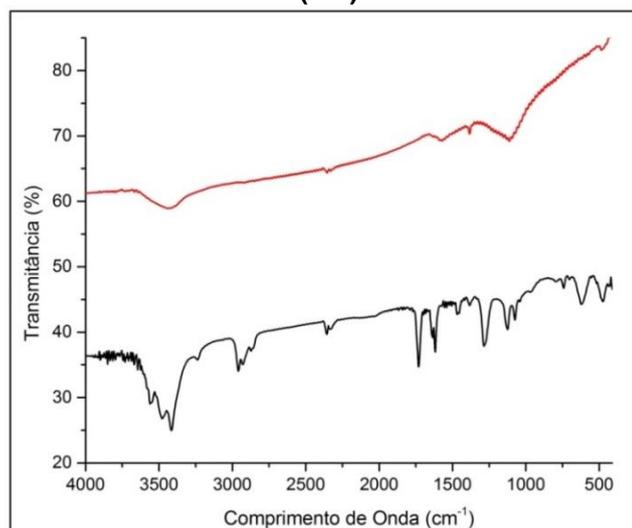
Estudos sobre a adsorção de compostos farmacêuticos em carvões ativados têm revelado que a quantidade de poluente adsorvida, é, geralmente, diretamente proporcional ao volume de microporos (MESTRE et al., 2010; CABRITA et al., 2010, COUTO JUNIOR et al., 2015, FERREIRA et al., 2015).

5.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e determinação dos grupos funcionais por titulação de Bohem

Os espectros obtidos na região do infravermelho para o carvão ativado de babaçu natural e funcionalizado com ácido nítrico são apresentados na Figura 23.

Estes resultados fornecem informações quanto às interações envolvidas no processo de adsorção e de funcionalização do material adsorvente.

Figura 23 – Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) do CAB (—) e CAA (—)



No espectro do carvão ativado de babaçu natural (CAB), é possível observar a presença da banda $3413,73\text{ cm}^{-1}$ referente ao grupo funcional $-\text{OH}$, e de grupos fenólicos (KYZAS, LAZARIDIS E DALIYANNI, 2013) e água (RAMOS et al., 2009). No adsorvente funcionalizado (CAA) esta banda também foi evidente, porém de maneira suavizada e melhor definida, o que pode estar relacionado à perda de umidade do adsorvente em questão.

As vibrações das bandas 2950 cm^{-1} e 2300 cm^{-1} no CAB indicam presença do grupo funcional $-\text{CH}$ de hidrocarbonetos e a influência dos grupos metila e metileno (RAMOS et al., 2009). A funcionalização com ácido nítrico influenciou no desaparecimento de bandas na região de 2900 cm^{-1} .

As bandas de 1700 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} , presentes em ambos adsorventes estudados, indicam presença dos grupos funcionais $\text{C}=\text{O}$ (cetonas) e $\text{C}-\text{O}$ (carbonilas), presentes em derivados celulósicos (KYZAS, LAZARIDIS E DALIYANNI, 2013). Resultados semelhantes foram obtidos por Ferreira (2015) Vieira et al. (2009) e Lambrecht et al. (2007) para o mesmo material adsorvente.

Ferreira (2015) observou a banda de 1385 cm^{-1} e a atribuiu à presença de $-\text{NO}_2$. Contudo, neste trabalho foi observada a banda na região de 1116 cm^{-1} , que indica presença de vibrações de éteres, embora a presença destes já pudesse ser observada no CAB.

As bandas de frequências mais baixas, entre 1200 e 600 cm^{-1} podem estar associadas a grupos funcionais minerais inorgânicos, como sílicas e silicatos de alumínio (HERNÁNDEZ—CALDERON, GONZÁLES-HERNÁNDEZ E LUENGO, 1982). Estas se apresentaram intensas para o CAB, enquanto que para o material funcionalizado foram reduzidas, indicando a redução destes compostos, fato que pode ser associado aos resultados obtidos pela análise elementar.

Com a funcionalização do carvão ativado, foi observada maior interferência na banda que indica presença de hidrocarbonetos, o que sugere que este grupo reage com o ácido nítrico, produto da funcionalização. Resultados semelhantes foram relatados por Kyzas e Deliyanni (2015) em estudo comparativo da pirólise com tratamento hidrotermal em carvão ativado de cascas de batata. Estes autores observaram a eliminação de grupos funcionais e o surgimento de novos grupos com as modificações propostas. Vieira et al. (2010) verificaram pequenas alterações nas bandas relacionadas aos grupos $\text{C}=\text{O}$, CH_2 e CH , atribuindo a estes as interações com os biopolímeros formados pelos anidridos adicionados ao adsorvente.

Os resultados de identificação dos grupos ácidos e básicos pelo método de Boehm são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Identificação dos grupos ácidos e básicos do CAB e CAA pelo método de Boehm

Adsorvente	Grupos Ácidos (mEq g ⁻¹)				Grupos Básicos (mEq g ⁻¹)
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	Totais	Básicos
CAB	0,025 (0,0071)*	0,025 (0,0071)	0,500 (0,0035)	1,000	0,025 (0,0035)
CAA	0,075 (0,0035)	0,150 (0,0100)	0,100 (0,0710)	1,225	1,500 (0,1410)

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

A presença dos grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos atribuem características ácidas aos adsorventes, uma vez que os torna mais hidrofílicos, fator que influencia diretamente na superfície e nas suas interações com os adsorvatos (MORENO-CASTILLA et al., 2000).

A presença de grupos fenólicos mais acentuada no CAB pode ser relacionada à maior intensidade da banda na região de 3400 cm⁻¹, conforme demonstrado na análise do FTIR.

Ferreira (2015) identificou presença mais significativa dos compostos carboxílicos (1,9904 mEq g⁻¹) no mesmo material adsorvente e de grupos básicos (0,7136 mEq g⁻¹), porém com valores mais expressivos. Contudo, foram verificadas diferenças quanto ao valor do pH_{PCZ} dos materiais, uma vez que neste trabalho foi registrado o valor de 6,4 e Ferreira (2015) de 3,9, o que pode explicar a divergência dos dados observados. Lima et al. (2014) notaram somente presença de grupos básicos, na ordem de 0,693 mEq g⁻¹ para o carvão ativado de babaçu natural.

Com relação ao carvão ativado de babaçu funcionalizado com HNO₃, Ferreira (2015) observou menor quantidade de grupos ácidos totais (3,0297 mEq g⁻¹) e básicos (0,0438 mEq g⁻¹), divergindo do resultado apresentado neste trabalho no qual os grupos ácidos totais e básicos representaram 1,225 mEq g⁻¹ e 1,5 mEq g⁻¹, respectivamente.

Huang et al. (2009) e Lima (2016) notaram aumento dos grupos fenólicos e lactônicos após o tratamento químico com ácido nítrico. Neste caso, porém, os grupos carboxílicos e lactônicos apresentaram aumento com a funcionalização. No entanto Ferreira (2008) observou que os grupos carboxílicos e lactônicos não foram

detectados e o grupo básico diminuiu com a funcionalização química com HNO_3 (0,1 M).

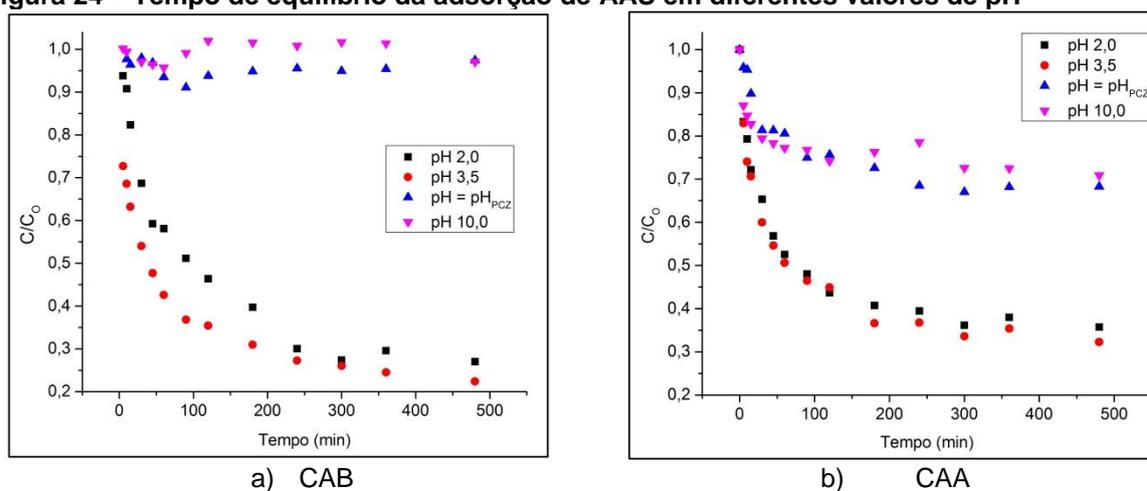
Apesar dos grupos básicos terem aumentado com a funcionalização ácida este aumento não é significativo, uma vez que tanto o pH, quanto o pH_{PCZ} diminuíram, indicando acidez na superfície do adsorvente funcionalizado.

5.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO

5.3.1 Determinação do tempo de equilíbrio devido a influência do pH na adsorção

Na Figura 24 é apresentada a variação da concentração do AAS em função do tempo para os adsorventes estudados nos valores de pH 2,0, pH = pKa do AAS = 3,5, pH = pH_{PCZ} = 6,4 (CAB) e 4,5 (CAA) e pH = 10,0, em temperatura constante de 25 °C.

Figura 24 – Tempo de equilíbrio da adsorção de AAS em diferentes valores de pH



É possível perceber que, em ambos os casos, o equilíbrio ocorreu de forma positiva para os valores de pH ácidos, com maiores taxas de adsorção anterior aos

primeiros 200 minutos para ambos os adsorventes. O equilíbrio foi estabelecido em seguida com quantidades adsorvidas de $79,4 \text{ mg g}^{-1}$ para o CAB e de $64,6 \text{ mg g}^{-1}$ para o CAA em soluções com pH de 2,0 e 3,5, respectivamente.

A remoção de AAS em pH básico representa eficiência menor para ambos os adsorventes, porém o carvão ativado natural mostra-se menos eficiente, com quantidade adsorvida média de $3,2 \text{ mg g}^{-1}$. Um significativo aumento é verificado para o CAA, com remoção nos primeiros 100 minutos, atingindo o equilíbrio posteriormente com quantidade adsorvida média de 32 mg g^{-1} .

É importante destacar que em nenhuma das condições de pH avaliadas houve completa remoção do AAS, permanecendo residual em ambas as situações.

Resultado similar foi corroborado por Lima (2016) que avaliou a remoção de AAS em carvões ativados naturais e modificados quimicamente. O autor relacionou este fato ao formato da molécula do AAS, uma vez que determinou a estrutura do adsorvente e seu potencial eletrostático.

Diante disto, foi possível atribuir a menor eficiência de remoção do AAS em meio básico à repulsão eletrostática resultante das interações adsorvato/adsorvente e a eficiência de remoção em pH ácido à atração eletrostática associada as moléculas das superfícies dos adsorventes e adsorvato.

Silva (2017) verificou equilíbrio entre 120 e 150 minutos na adsorção de AAS em bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente.

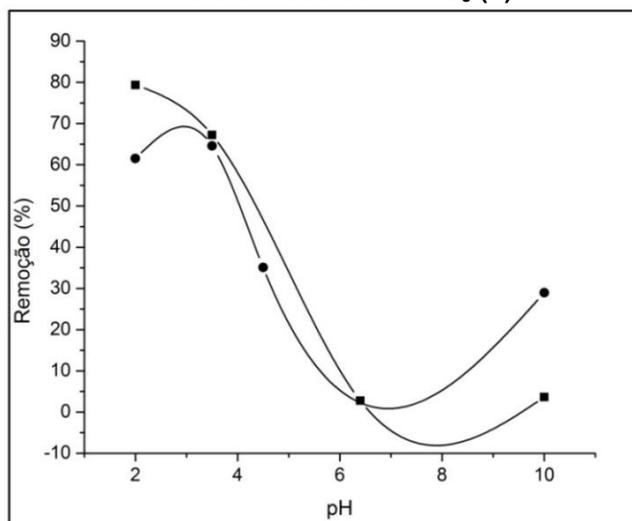
Na Figura 24, é possível verificar a afinidade entre adsorvato e adsorvente, uma vez que a quantidade adsorvida se dá rapidamente nos primeiros 100 minutos de contato, e posteriormente a velocidade de adsorção diminui gradativamente. Isto ocorre porque os sítios ativos já preenchidos com adsorvato repelem a adsorção de novas moléculas, contribuindo para formação da monocamada segundo também verificado por Mestre et al. (2007), Rajoriya et al. (2007), Beninati, Semeraro e Mastragostino (2008), Cabrita et al. (2010), Couto Junior (2014) e Ferreira (2015).

A partir desta análise foi possível observar o efeito do pH no processo adsortivo do AAS em carvão ativado de babaçu e carvão funcionalizado com HNO_3 , conforme demonstrado na Figura 25. Em ambos os casos, a taxa de remoção decresceu com o aumento do pH.

Foi verificada ligeira melhora na capacidade adsortiva em valores de pH básicos, após funcionalização do material, uma vez que a capacidade de remoção,

nestas condições era de 2,75% ($\text{pH}=\text{pH}_{\text{PCZ}}$) e 3,62% ($\text{pH} 10$) no CAB e passou para 35% (pH_{PCZ}) e 29% ($\text{pH} 10$) no CAA.

Figura 25 – Efeito do pH na adsorção do AAS com carvão ativado de babaçu natural (■) e funcionalizado com HNO_3 (●)



Contudo, a funcionalização não apresentou mudanças significativas quanto a capacidade de adsorção do AAS em meio ácido, uma vez que a remoção deste fármaco por CAB foi de 80% para o CAB em pH 2,0 e de 61% para o CAA em pH 3,5, mostrando-se ainda mais eficiente no adsorvente sem modificação com química, conforme dados apresentados anteriormente.

Del Vecchia et al. (2017) avaliaram a remoção de AAS em carvão ativado comercial e verificaram melhores condições de adsorção em pH 4,0. Estes autores não determinaram o pH_{PCZ} do adsorvente estudado.

Silva (2017) verificaram que a remoção de AAS foi mais eficiente em pH ácido tanto em bagaço de cana-de-açúcar carbonizado quanto no carvão ativado comercial Norit® 1240 W.

Outros estudos também identificaram o meio ácido como mais propício à adsorção, como os reportados por Vieira et al. (2009) com Remazol 5R, Violeta Brilhante Remazol 5R e Verde Oliva Indanthrene em carvão ativado de babaçu em pH 1,0; Kyzas e Deliyanni (2015) com Dicloridrato de Pramipexol e Dorzalamida em carvão ativado de cascas de batata em pH 2,0; Ferreira et al. (2015a) e Ferreira et al. (2015b) com paracetamol em carvão ativado de dendê e babaçu; e Iovino et al.

(2015) com ibuprofeno em carvão ativado comercial em pH ácido. Estes últimos autores relacionaram os resultados obtidos ao grau de ionização e à característica protonada da superfície do adsorvente.

Em alguns trabalhos também foram observados resultados positivos na adsorção de fármacos em pH básico e neutro, como por Saucer et al. (2015) que obtiveram pH ótimo de adsorção de 8,0 e 7,0 ao avaliarem a capacidade de adsorção dos anti-inflamatórios nimesulida e diclofenaco de sódio em carvão ativado da casca do cacau, respectivamente. Estes autores atribuíram a influência do pH à capacidade de solubilização dos adsorvatos.

Embora o adsorvente modificado quimicamente tenha apresentado percentual de remoção menor para o pH ácido, considerado ótimo, o mesmo apresenta vantagens quanto à capacidade de remoção do AAS nos diferentes valores de pH, inclusive em condições de basicidade, conferindo maior capacidade de remoção ao mesmo.

5.3.2 Cinética de adsorção

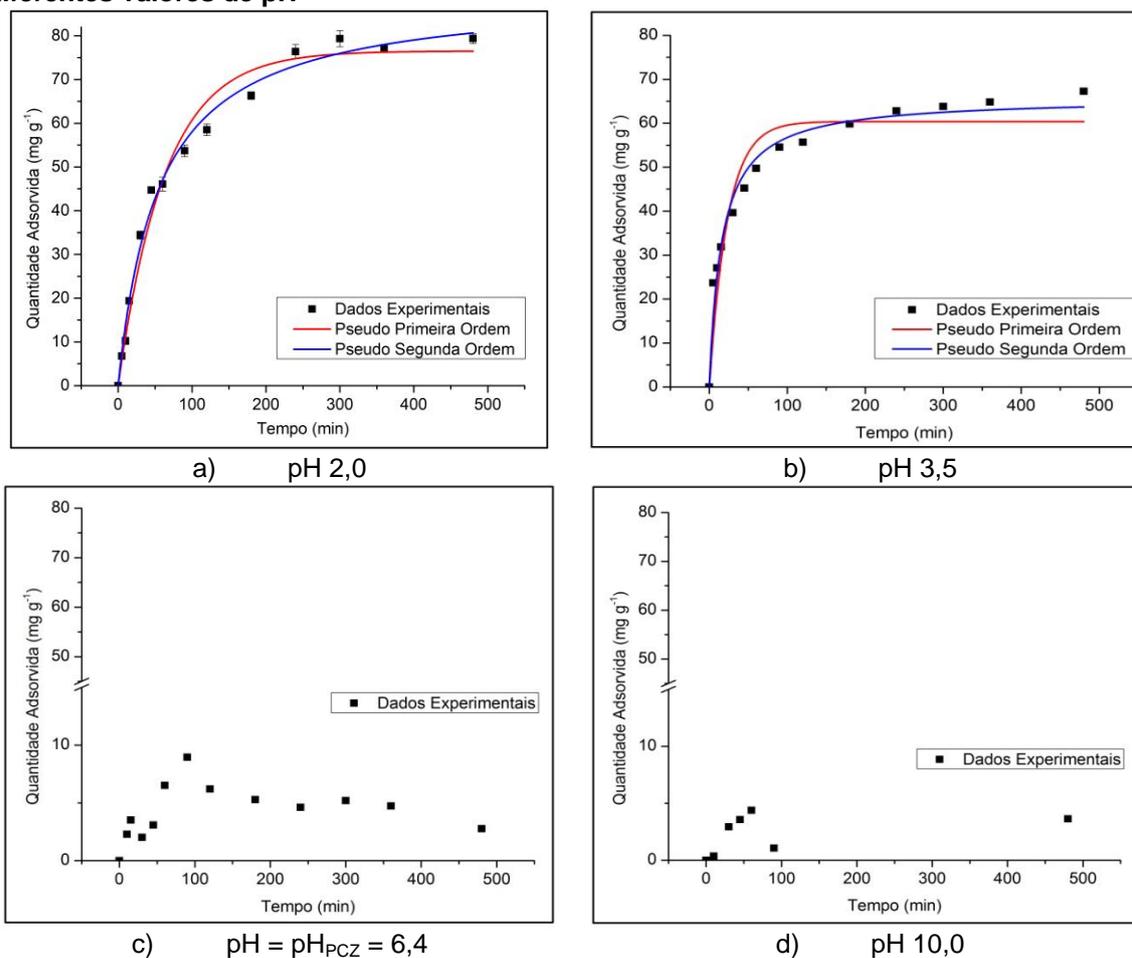
O comportamento da cinética de adsorção do AAS em CAB é apresentado nas Figuras 26 e 27 e nas Tabelas 11 e 12.

É possível observar que a adsorção foi mais rápida nos primeiros 60 minutos para o CAB em pH ácido. Posteriormente, a quantidade adsorvida aumentou lentamente até atingir o equilíbrio, aos 180 minutos.

Nas Figuras 26a e 26b é possível verificar as três fases do processo de adsorção que ocorreu com maior velocidade nos primeiros 100 minutos, uma vez que os sítios ativos ainda estavam livres (primeira fase). Na segunda fase houve diminuição da velocidade de adsorção e é possível determinar a formação de multicamadas e a terceira fase ocorreu a partir do equilíbrio da adsorção, evidenciando a saturação do adsorvente.

Couto Junior et al. (2015) e Ferreira et al. (2015) obtiveram tempo de equilíbrio cinético de 120 minutos nos estudos de adsorção de cafeína e paracetamol em CAB, respectivamente.

Figura 26 – Cinética de adsorção do AAS no carvão ativado de babaçu *in natura* em diferentes valores de pH



Alguns autores reportaram resultados distintos de tempo de equilíbrio cinético, como Jaguaribe et al. (2005) de 50 minutos na remoção de cloro por CAB; Wandembruck et al. (2015) de 30 minutos na remoção de diuron em CAB e Del Vecchia et al. (2017) de 50 minutos para remoção de AAS em carvão ativado comercial.

Repulsão eletrostática pelas cargas negativas foi verificada no pH = pH_{PCZ} e no pH 10,0, devido ao contato da molécula na forma aniônica do AAS e a superfície do carvão ativado carregada negativamente, ou desprotonada, confirmando os dados já apresentados quanto à caracterização do material adsorvente em questão.

A repulsão eletrostática em pH ácido é confirmada, pois a molécula do AAS ($pK_a = 3,5$) apresenta-se na forma neutra e a superfície do carvão ativado proporciona carga positiva, assegurando maior atração entre as moléculas em meio ácido.

Observou-se o melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo de pseudo-segunda ordem, confirmado pelo coeficiente de correlação (R^2) de 0,991 e quantidade adsorvida de $89,873 \text{ mg g}^{-1}$, caracterizando o processo como quimissorção (Tabela 11).

Também não foi possível realizar os ajustes dos dados em pH 6,4 e 10,0 (Tabela 11) uma vez que não foi verificada adsorção de AAS nestas condições (Figura 26).

Tabela 11 – Parâmetros da cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do AAS em carvão ativado de babaçu

Amostra	pH	Pseudo-primeira ordem			
		q_e (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	X^2
CAB	2,0	76,516 (2,026)	0,015 (0,001)	0,980	1,355
	3,5	60,379 (2,213)	0,043 (0,007)	0,911	2,840
	pH _{PCZ}	-	-	-	-
	10,0	-	-	-	-
	pH	Pseudo-segunda ordem			
		q_e (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	R^2	X^2
	2,0	89,873 (2,186)	$2,028 \times 10^{-4}$ ($2,145 \times 10^{-5}$)	0,991	0,583
3,5	65,827 (1,591)	$9,477 \times 10^{-4}$ ($1,342 \times 10^{-4}$)	0,974	0,840	
pH _{PCZ}	-	-	-	-	
10,0	-	-	-	-	

* Legenda: Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão das amostras; - dados não determinados.

Ferreira et al. (2015) verificaram a melhor condição cinética em pH_{PCZ}, com coeficiente de remoção (R^2) de paracetamol em CAB foi de 0,995 e quantidade adsorvida de $69,312 \text{ mg g}^{-1}$ no modelo de pseudo-segunda ordem, para um sistema com concentração inicial de 50 mg L^{-1} . Couto Junior et al. (2015), obtiveram melhor ajuste cinético com o modelo de pseudo-segunda ordem, onde para remoção de cafeína em CAB, em um sistema com concentração inicial de cafeína de 100 mg L^{-1} . Os autores obtiveram coeficiente de remoção verificado foi de 0,983 e quantidade adsorvida de $149,6 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 3,0.

Del Vecchia et al. (2017) constataram que o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou melhor ajuste ao processo de adsorção de AAS (C_0 de 20 mg L^{-1}) em carvão ativado comercial com R^2 de 0,98 em pH 4,0 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. No presente estudo, o modelo de pseudo-primeira ordem em pH 2,0 se assemelhou ao reportado por Del Vecchia et al. (2017), constatando que a interação física (fisissorção) entre

adsorvente e adsorvato pode ser alterada mediante variação do tipo do adsorvente, pH e temperatura.

Lima (2016) verificou que o modelo de pseudo-segunda ordem representou o melhor ajuste aos dados obtidos na adsorção de AAS e paracetamol (C_0 de 50 mg L^{-1}) em carvão ativado de dendê com valores de R^2 de 0,9866 e 0,9877, e quantidade adsorvida de 64,92 e $64,31 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

Em carvão ativado de babaçu, outros autores também verificaram ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem na adsorção de diversos adsorbatos, como Vieira et al. (2009) dos corantes *Blue Remazol 160*, *Red Remazol 5 R* e *Ruby S2 G* com R^2 de 0,999; Vieira et al. (2010) do cobre em solução aquosa e pH 6,0 com R^2 de 0,992; Vieira et al. (2011) de corantes *Blue Remazol 160*, *Ruby S2G*, *Red Remazol 5 R*, *Brilliant Violet Remazol 5R* e *Indanthrene Olive Green* com R^2 na faixa de 0,996 a 0,999; e Wandembruck et al. (2015) de diurion com R^2 de 0,998.

É possível verificar que em pH 2,0 a quantidade do AAS adsorvido foi maior e com menor velocidade (k_2) para ambos os ajustes. Este resultado pode ser atribuído à maior afinidade entre a molécula do AAS e o carvão ativado em pH ácido, confirmando os dados já apresentados que caracterizam a reação como quimissorvativa.

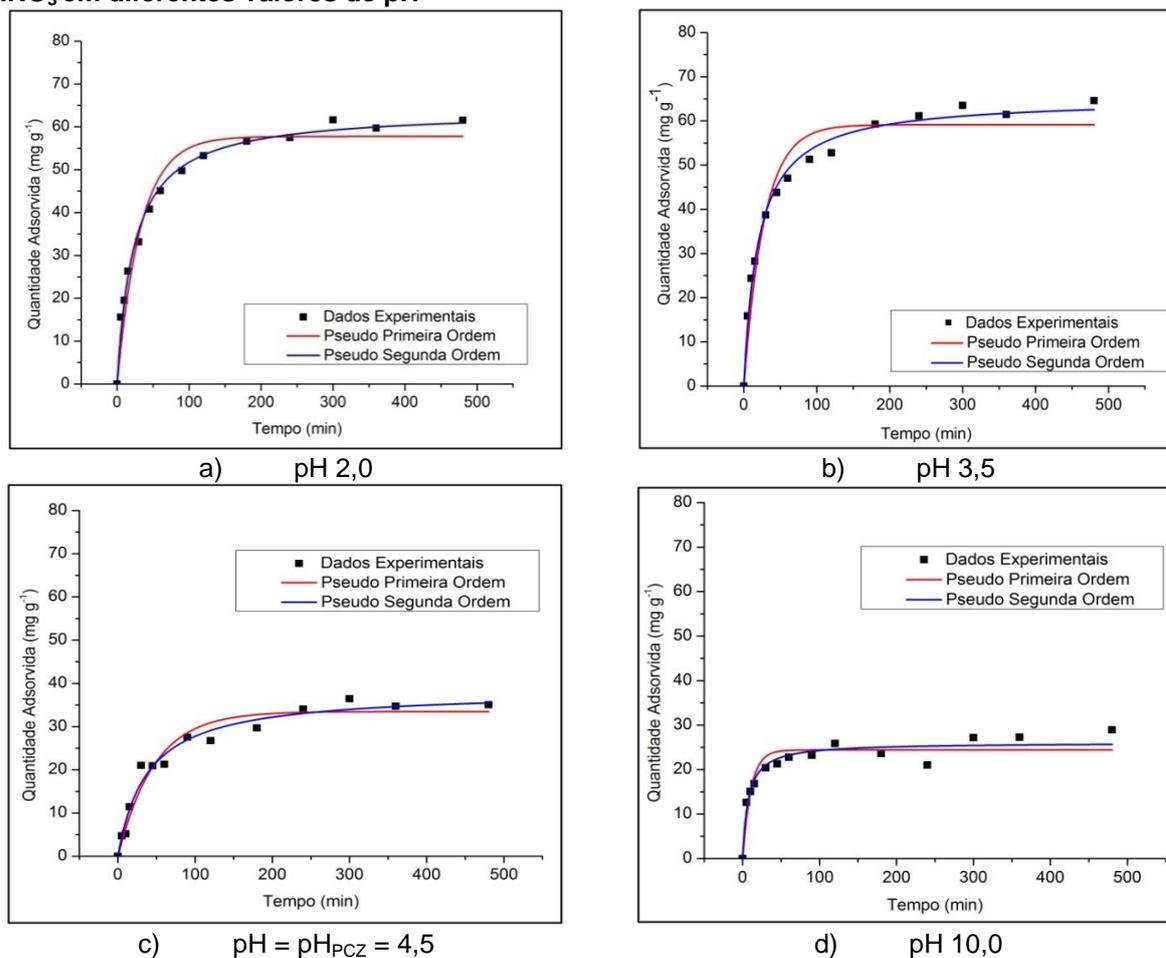
Além disto, conforme apresentado por Beninati, Semeraro e Mastragostino (2008), as moléculas do AAS são capazes de melhor se acomodarem em microporos por apresentarem área de aproximadamente $0,470 \text{ nm}^2$, e desta forma, a fisissorção tem parcela de contribuição no processo que controla a adsorção.

Pela análise dos dados referentes ao qui-quadrado (X^2), é possível confirmar o proposto pela hipótese alternativa (H_1), de que não existem diferenças significativas na cinética de adsorção de AAS no CAB em relação aos diferentes valores de pH (para $\alpha = 0,99 > 0,5$).

Os resultados dos ensaios cinéticos da adsorção do AAS no CAA são apresentados na Figura 27 e na Tabela 12.

Diante da análise dos dados apresentados, é possível notar a influência da funcionalização ácida no processo de adsorção do AAS, visto que, o processo ocorreu favoravelmente em todos os valores de pH estudados, inclusive no pH = pH_{PCZ} e no pH < pH_{PCZ} .

Figura 27 – Cinética de adsorção do AAS em carvão ativado de babaçu funcionalizado com HNO_3 em diferentes valores de pH



Embora seja possível observar eficiência da adsorção do AAS em todos os valores de pH estudados, percebe-se que a maior quantidade adsorvida ($65,148 \text{ mg g}^{-1}$) foi em pH 3,5, confirmando a interação do AAS em meio ácido. Com este resultado, também é possível qualificar a reação como de quimissorção com influência de fisissorção.

Na Tabela 12 é possível perceber que a adsorção do AAS foi eficiente nos valores de pH estudados após funcionalização ácida quando comparados ao carvão de babaçu *in natura*.

Pela análise dos dados referentes ao qui-quadrado (χ^2), é possível confirmar o proposto pela hipótese alternativa (H_1), de que não existem diferenças significativas na cinética de adsorção de AAS no CAA em relação aos diferentes valores de pH (para $\alpha = 0,99 > 0,5$).

Alguns autores também propuseram modificação química do carvão ativado com ácido nítrico e observaram que o melhor ajuste se deu no modelo de pseudo-segunda ordem com maior eficiência de remoção pelo adsorvente estudado na sua forma *in natura*.

Tabela 12 – Parâmetros da cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do AAS em carvão ativado de babaçu funcionalizado com HNO₃

Amostra	pH	Pseudo-primeira ordem			
		q _e (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	χ ²
CAA	2,0	57,763 (1,583)*	0,031 (0,003)	0,961	1,253
	3,5	59,136 (1,810)	0,036 (0,005)	0,947	1,762
	pH _{PCZ}	33,483 (1,200)	0,021 (0,003)	0,953	0,592
	10,0	24,411 (0,879)	0,092 (0,018)	0,877	0,581
	pH	Pseudo-segunda ordem			
		q _e (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R ²	χ ²
	2,0	63,880 (1,012)	6,654 x 10 ⁻⁴ (5,631 x 10 ⁻⁵)	0,992	0,265
	3,5	65,148 (1,042)	7,705 x 10 ⁻⁴ (6,857 x 10 ⁻⁵)	0,990	0,315
	pH _{PCZ}	38,276 (1,354)	6,880 x 10 ⁻⁴ (1,159 x 10 ⁻⁴)	0,974	0,323
	10,0	26,041 (0,318)	0,005 (0,0012)	0,932	0,320

* Legenda: Valores entre parênteses indicam o desvio padrão das amostras.

Desta forma, os melhores ajustes observados foram para o CAB em pH 2,0, com quantidade adsorvida de 89,873 mg g⁻¹ (R² de 0,991) e em pH 3,5 para o CAA, com quantidade de AAS adsorvido de 65,148 mg g⁻¹ (R² de 0,990).

Couto Junior (2014) obteve coeficiente de correlação (R²) de 0,996 e 0,991 na adsorção de paracetamol em solução aquosa com pH 3,0 em carvão ativado de babaçu *in natura* e funcionalizado com HNO₃, respectivamente.

Couto Junior et al. (2015) verificaram coeficiente de correlação de 0,986 e quantidade adsorvida de 114,74 mg g⁻¹ de cafeína em CAA em pH 3,0 (C₀ de 100 mg L⁻¹).

Ferreira (2015) reportou coeficiente de correlação (R²) de 0,995 e 0,963 na remoção de paracetamol em pH 3,9 (C₀ = 50 mg L⁻¹) com carvão ativado de babaçu *in natura* e funcionalizado com HNO₃, respectivamente; Lima (2016) verificou R² de 0,9877 e de 0,9702 na adsorção de AAS em carvão ativado de dendê *in natura* e após funcionalização com ácido nítrico em solução aquosa com pH 2,0 (C₀ de 50 mg L⁻¹).

Cao et al. (2016) avaliaram a capacidade de adsorção de carvão ativado comercial modificado com ácido nítrico na remoção de creatinina em solução

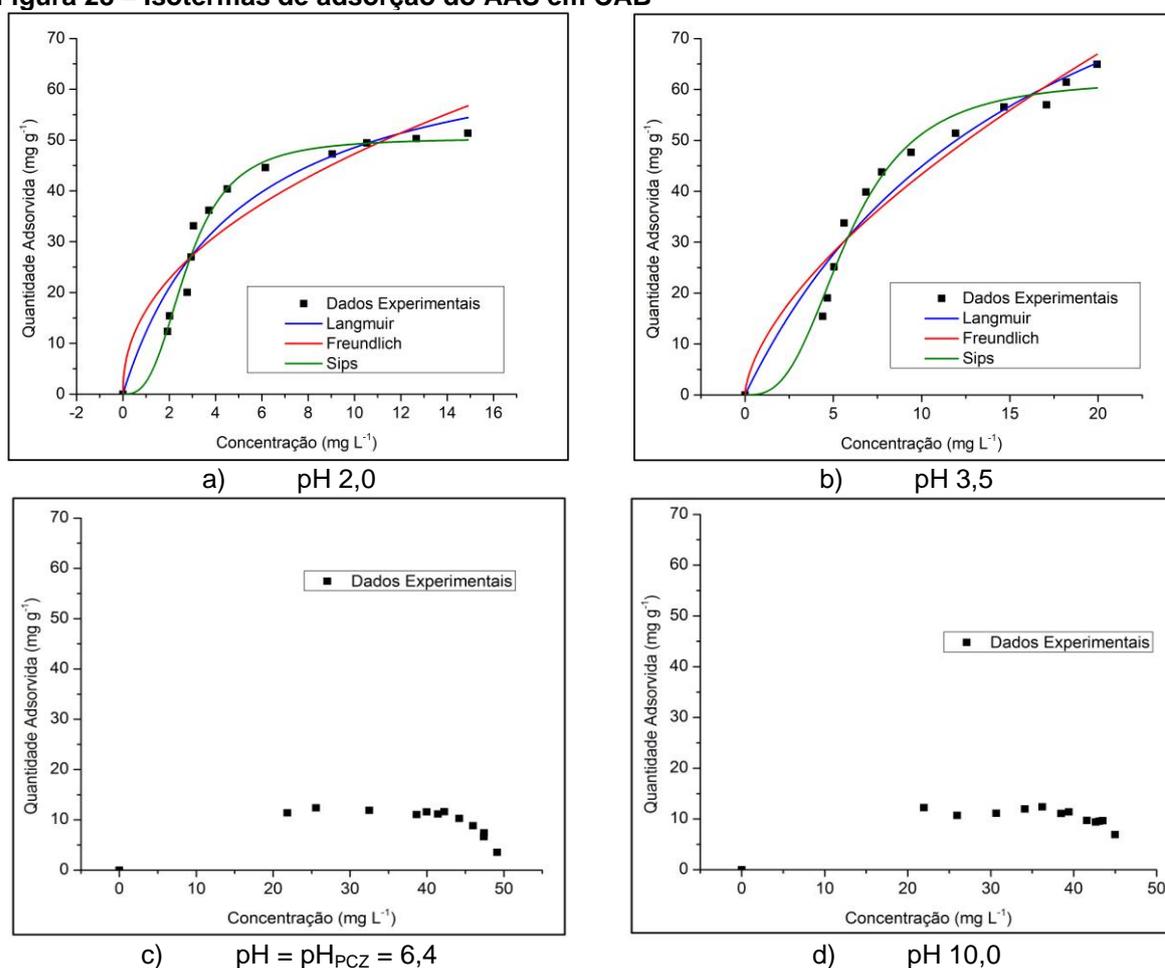
aquosa, e puderam verificar que o modelo de pseudo-segunda ordem também teve melhor ajuste cinético, apresentando R^2 de 0,999 para todas as condições investigadas (C_0 variou entre 80, 120 e 160 mg L^{-1}).

5.3.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção representam o equilíbrio entre a quantidade adsorvida do AAS no carvão ativado *in natura* com temperatura constante de 25 °C e tempo de contato de 300 minutos.

As curvas que representam os ajustes obtidos por meio dos modelos propostos por Langmuir, Freundlich e Sips são apresentadas nas Figuras 28 e 29.

Figura 28 – Isotermas de adsorção do AAS em CAB



Foi verificada média de adsorção do AAS no CAB de $37,644 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 2,0 e de $41,110 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 3,5, valores próximos aos valores de $q_{\text{máx}}$ de Langmuir e Sips. Não foi possível apresentar os resultados das isotermas para pH 6,4 e 10,0, pois não foi verificada adsorção, e conforme comentado anteriormente este comportamento pode estar relacionado a repulsões eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (Figura 28).

Del Vecchio et al. (2017) verificaram que o modelo de Langmuir também se ajustou melhor ao processo de adsorção de AAS investigado, o $q_{\text{máx}}$ reportado pelos autores foi de $129,7 \text{ mg L}^{-1}$. Beninati, Semeraro e Mastragostino (2008) verificaram que este modelo também foi o que se ajustou melhor aos dados de adsorção de AAS obtidos, atingindo $q_{\text{máx}}$ de 245 mg L^{-1} .

Lima (2016), que também avaliou a adsorção de AAS em carvões ativados de dendê *in natura* e os ajustes de equilíbrio foram possíveis apenas em pH 2,0, o melhor ajuste para as isotermas foi para o modelo de Langmuir, onde foram registrados os valores de $q_{\text{máx}}$ de $68,46 \text{ mg g}^{-1}$ e R^2 igual a 0,9893, para C_0 de 50 mg L^{-1} .

Ferreira et al. (2015) estudou a adsorção de paracetamol em carvão ativado de babaçu e dendê, e na melhor condição estudada (pH de 3,9 para babaçu e 6,5 para dendê) o melhor ajuste também foi para o modelo de Langmuir, com $q_{\text{máx}}$ de $80,87 \text{ mg g}^{-1}$ e R^2 de 0,992, para o carvão ativado de babaçu e $q_{\text{máx}}$ de $90,81 \text{ mg g}^{-1}$ e R^2 de 0,984, para o carvão ativado de dendê, para C_0 de 50 mg L^{-1} .

Couto Junior (2014) estudou a adsorção de cafeína em CAB, e verificou que os modelos de Langmuir e Freundlich podem ser ajustados de maneira satisfatória, na condição por ele estudada.

Os resultados experimentais obtidos com as amostras do CAB foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, conforme apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips em carvão ativado de babaçu *in natura*

Amostra	pH	Langmuir			
		$q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹)	k_L (L mg ⁻¹)	R^2	X^2
CAB	2,0	72,441 (7,717)	0,203 (0,050)	0,917	2,092
	3,5	119,800 (19,663)	0,060 (0,017)	0,940	2,129
	pH _{PCZ}	-	-	-	-
	10,0	-	-	-	-
	pH	Freundlich			
		k_F (L mg ⁻¹)	$1/n_F$	R^2	X^2
	2,0	16,498 (2,503)	0,457 (0,345)	0,868	3,333
	3,5	10,180 (1,971)	0,630 (0,191)	0,922	2,796
	pH _{PCZ}	-	-	-	-
	10,0	-	-	-	-
	pH	Sips			
		$q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹)	k_S (L mg ⁻¹)	n_S	R^2
2,0	50,400 (1,400)	0,360 (0,010)	2,920 (0,360)	0,980	0,551
3,5	62,030 (2,520)	0,170 (0,070)	2,890 (0,440)	0,977	0,908
pH _{PCZ}	-	-	-	-	-
10,0	-	-	-	-	-

* **Legenda:** Valores entre parênteses indicam o desvio padrão das amostras; - dados não determinados.

A partir destes ajustes é possível perceber que os modelos de Sips e Langmuir melhor representam o sistema de adsorção para as condições estudadas, uma vez que os coeficientes de correlação (R^2) para ambos são mais próximos de um.

O modelo de Sips é associado às isotermas de tipo S de acordo com a classificação de Giles et al. (1960), e usualmente indicam sistemas com baixa afinidade entre adsorvente e adsorvato, porém, ao considerar a afirmação proposta por Ho, Porter e McKay (2001) que consideram o valor obtido pelo coeficiente de heterogeneidade (n_S) na determinação do melhor ajuste entre os modelos de Langmuir e Freundlich, é possível afirmar que este sistema se aproxima do modelo proposto por Langmuir, confirmando a veracidade dos dados obtidos por meio deste último modelo.

Com fundamento nisto, é possível atribuir a classificação das isotermas obtidas em pH 2,0 e pH = pK_aAAS = 3,5 para a amostra do carvão *in natura* como isotermas favoráveis do tipo L de acordo com a classificação de Giles et al. (1960), ou seja, com características de sistema com afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. Em conformidade a esta afirmação pode-se perceber que a adsorção ocorreu de maneira constante, uma vez que não se verificou curvatura acentuada no início do processo adsorvativo, principalmente no pH = pK_aAAS.

Observa-se que com o aumento do pH as isotermas não apresentaram formas clássicas, o que pode estar associado às cargas da superfície do carvão ativado. O carvão apresenta superfície desprotonada em pH superior ao $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCZ}}$ e a molécula do AAS tem alta densidade eletrônica (superfície aniônica) em pH superior a 3,5, resultando em repulsões eletrostáticas.

Pela análise dos dados referentes ao qui-quadrado (X^2), apresentados na Tabela 13, é possível perceber que para o ajuste de Langmuir não existem diferenças significativas de adsorção para os valores de pH possíveis de ajuste, confirmando a hipótese nula (H_0), porém o pH 3,5 apresenta valor mais próximo ao reportado pela literatura. Para o modelo de Sips, esta afirmação também é verdadeira.

Se considerado o ajuste de Freundlich, é possível perceber que existem diferenças, confirmando a hipótese alternativa (H_1) e que o melhor pH, neste caso, é o 2,0 (para $\alpha = 0,005 > 0,5$). Além disto, a relação de $1/n$ indica baixa de afinidade entre adsorvato e adsorvente no sistema.

As curvas que representam o equilíbrio entre a quantidade adsorvida do AAS no carvão ativado funcionalizado com ácido nítrico (CAA) em temperatura constante de 25 °C, e as curvas obtidas nos ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips são apresentadas na Figura 29.

Na Figura 29, é possível observar que a adsorção do AAS foi mais eficiente para o adsorvente funcionalizado com ácido nítrico (CAA), principalmente em meio ácido (pH 2,0 e $\text{pH} = \text{pK}_{\text{aAAS}}$). Neste caso, o $\text{pH} = \text{pK}_{\text{aAAS}}$ foi mais favorável ao processo adsorptivo, com R^2 de 0,991 para o modelo de Langmuir e Sips e 0,989 para o modelo de Freundlich. Ao observar os valores de n_F e n_S para os ajustes de Freundlich e Sips e o $q_{\text{máx}}$ de Langmuir é possível perceber a afinidade adsorptiva dos materiais estudados, em pH favorável ao ajuste.

Desta forma, nota-se que o pH é fator determinante no processo, uma vez que com o aumento do pH há diminuição da $q_{\text{máx}}$ para o modelo de Langmuir.

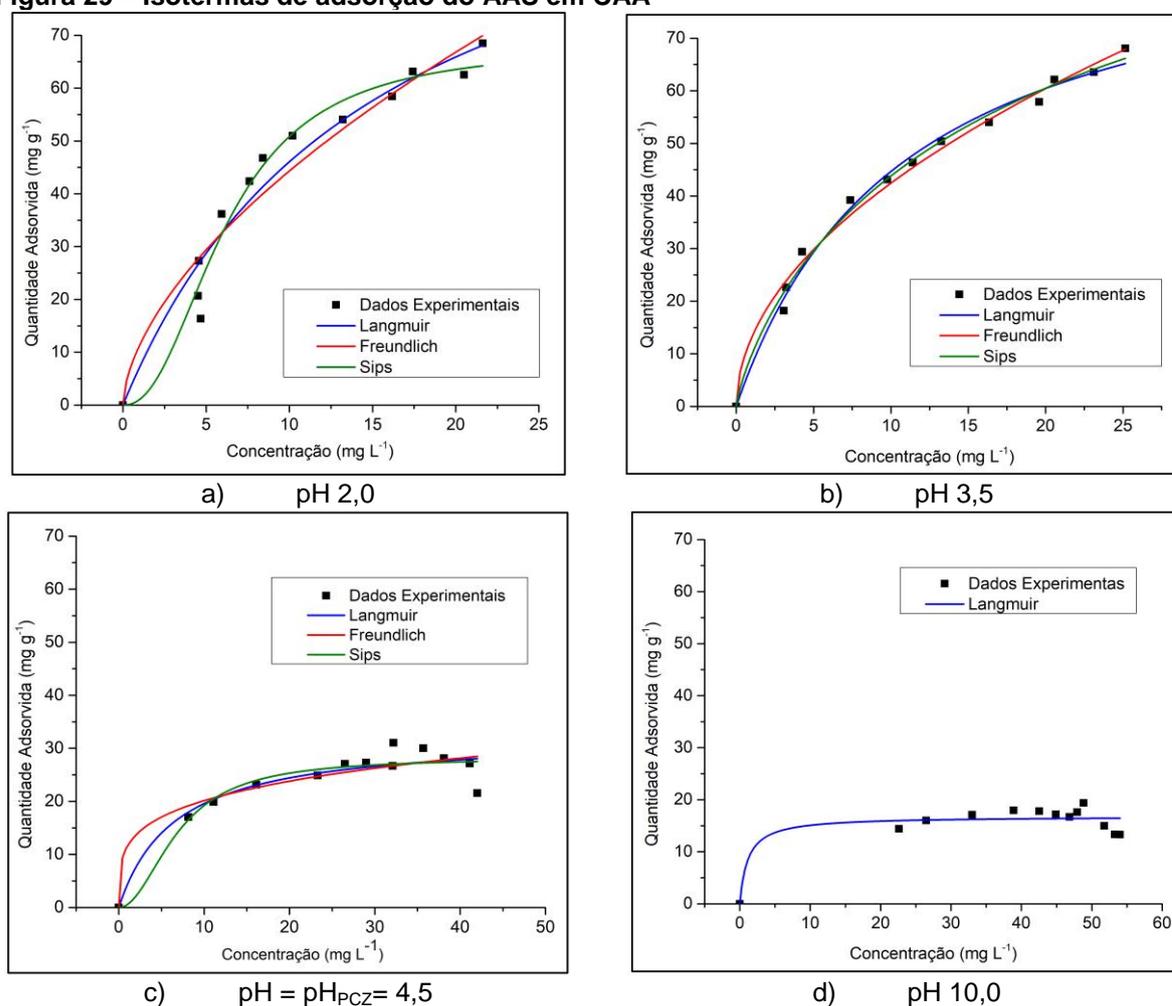
Os resultados experimentais obtidos com os ajustes das amostras do CAA são apresentados na Tabela 14.

Assim como na análise dos dados obtidos para o CAB, é possível fazer a relação dos dados do modelo de Sips considerando novamente a afirmação proposta por Ho, Porter e McKay (2001) com relação ao coeficiente de heterogeneidade (n_S) e a relação deste com o modelo de Langmuir. Para o n_S obtido

para o pH 3,5 (0,810), em especial, fica evidente a maior tendência dos dados se ajustarem ao modelo de Langmuir, devido a proximidade deste fator à unidade.

A partir desta análise então, mesmo que o modelo de Sips indique a ocorrência de isotermas do tipo S (GILES et al., 1960), é pertinente afirmar que as isotermas obtidas são classificadas como isotermas favoráveis do tipo L pela classificação de Giles et al. (1960), pois neste caso em especial, os ajustes obtidos pelo modelo de Sips podem ser sobrepostos quase que igualmente aos ajustes de Langmuir.

Figura 29 – Isotermas de adsorção do AAS em CAA



Na Tabela 14 pode ser observado que os resultados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de isoterma de Langmuir, com maiores valores de coeficiente de correlação (R^2), além disto, em pH ácido este modelo apresenta maior

velocidade de adsorção, sendo que o pH básico apresenta maior desvantagem agregada.

A isoterma de Langmuir está associada à formação de monocamada, característica de sistemas que apresentam quimissorção como processo que controla a adsorção (RUTHVEN, 1984). No entanto verifica-se a contribuição da fisissorção na adsorção, uma vez que o ajuste de Freundlich em pH ácido também apresenta coeficiente de correlação próximo da unidade.

Pela análise dos valores referentes ao qui-quadrado (X^2), é possível confirmar o proposto pela hipótese nula (H_0), de que existem diferenças significativas no equilíbrio da adsorção de AAS no CAA em relação aos diferentes valores de pH (para $\alpha = 0,005 < 0,5$), uma vez que, no ajuste de pseudo-primeira ordem o X^2 em pH 2,0 foi o mais próximo do proposto pela literatura, enquanto que para o ajuste de pseudo-segunda ordem esta constatação se deu em ambos os valores de pH ácidos (2,0 e 3,5).

Tabela 14 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips em carvão ativado de babaçu funcionalizado com HNO_3

Amostra	pH	Langmuir			
		$q_{m\acute{a}x}$ ($mg\ g^{-1}$)	k_L ($L\ mg^{-1}$)	R^2	X^2
CAA	2,0	115,800 (15,670)*	0,066 (0,017)	0,947	2,073
	3,5	93,530 (3,950)	0,091 (0,009)	0,991	0,340
	pH _{PCZ}	32,440 (2,510)	0,152 (0,055)	0,902	0,576
	10,0	16,790 (2,010)	0,877 (3,640)	0,845	0,336
	pH	Freundlich			
		k_F ($L\ mg^{-1}$)	$1/n_F$	R^2	X^2
	2,0	11,329 (2,072)	0,592 (0,198)	0,927	2,860
	3,5	13,136 (0,903)	0,509 (0,095)	0,989	4,600
	pH _{PCZ}	11,550 (2,780)	0,241 (1,240)	0,882	0,697
	10,0	-	-	-	-
	pH	Sips			
		$q_{m\acute{a}x}$ ($mg\ g^{-1}$)	k_S ($L\ mg^{-1}$)	n_S	R^2
2,0	67,980 (4,300)	0,160 (0,010)	2,270 (0,430)	0,969	1,340
3,5	123,010 (35,300)	0,050 (0,030)	0,810 (0,140)	0,991	0,349
pH _{PCZ}	28,210 (2,460)	0,140 (0,030)	2,030 (1,350)	0,903	0,630
10,0	-	-	-	-	-

Legenda: *Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão das amostras; - dados não terminados.

Lima (2016) verificou a possibilidade de ajuste apenas em pH 2,0 e 3,57 na adsorção de AAS em carvão ativado de dendê modificado com HNO_3 . Na melhor

condição (pH 2,0), o melhor ajuste se deu ao modelo da Langmuir apresentando $q_{\text{máx}}$ de 100,69 mg g⁻¹ e R² de 0,973.

O autor também notou o equilíbrio de adsorção em carvão ativado de dendê funcionalizado com H₂SO₄ e HCl, e em ambos os casos o melhor ajuste foi para o modelo de Langmuir, com $q_{\text{máx}}$ de 64,18 e 70,39 mg g⁻¹ e R² de 0,989 e 0,969, respectivamente (LIMA, 2016).

Ferreira (2015) obteve ajuste para todas as condições de pH investigadas. A autora registrou que o modelo de Langmuir em pH 2,0 foi o melhor ajustado ao processo de adsorção e paracetamol em carvão ativado de babaçu funcionalizado com ácido nítrico, com valor de $q_{\text{máx}}$ de 40,371 mg g⁻¹ e R² de 0,989.

A autora também verificou os ajustes obtidos com a funcionalização do carvão ativado de babaçu com hidróxido de sódio (NaOH), resultando no modelo de Langmuir, com $q_{\text{máx}}$ de 84,722 mg g⁻¹ e R² de 0,994, na melhor condição de pH observada (pH 2,0).

Os autores relacionaram este comportamento à presença de maiores quantidade de grupos básicos na superfície do carvão, favorecendo as interações entre os elétrons π- π no anel aromático do adsorvato e os elétrons presentes na camada superficial dos adsorventes. Neste caso, porém, tal fato pode estar relacionado principalmente à superfície desprotonada do adsorvente.

Santana et al. (2017) ao investigarem a capacidade adsortiva de três pesticidas (Metribuzin (MTZ), Furlan (FRD) e 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)) em carvão ativado de bambu funcionalizado com ácido fosfórico e atmosfera inerte verificaram que para MTZ e FRD o melhor ajuste foi o representado pelo modelo de Freundlich, com $q_{\text{máx}}$ de 21,05 e 22,49 mg g⁻¹ e R² de 0,995 e 0,997 respectivamente. Para o adsorvato 2,4-D o melhor ajuste se deu ao modelo de Langmuir, com R² de 0,971 e $q_{\text{máx}}$ de 274,70 mg g⁻¹.

Cao et al. (2016) obtiveram melhor ajuste dos dados da adsorção de creatinina em carvão ativado comercial funcionalizado com ácido nítrico e pelo modelo de Freundlich e caracterizaram o processo como quimissorção associado à fisissorção, porém sem transferência de massa.

Couto Junior (2014) e Couto Junior et al. (2015) verificaram melhor ajuste pelo modelo de Freundlich para adsorção de paracetamol em carvão ativado de babaçu funcionalizado com ácido nítrico com R² de 0,9921; e ajustes similares e

satisfatórios pelos modelos de Langmuir e Freundlich para a cafeína nas mesmas condições.

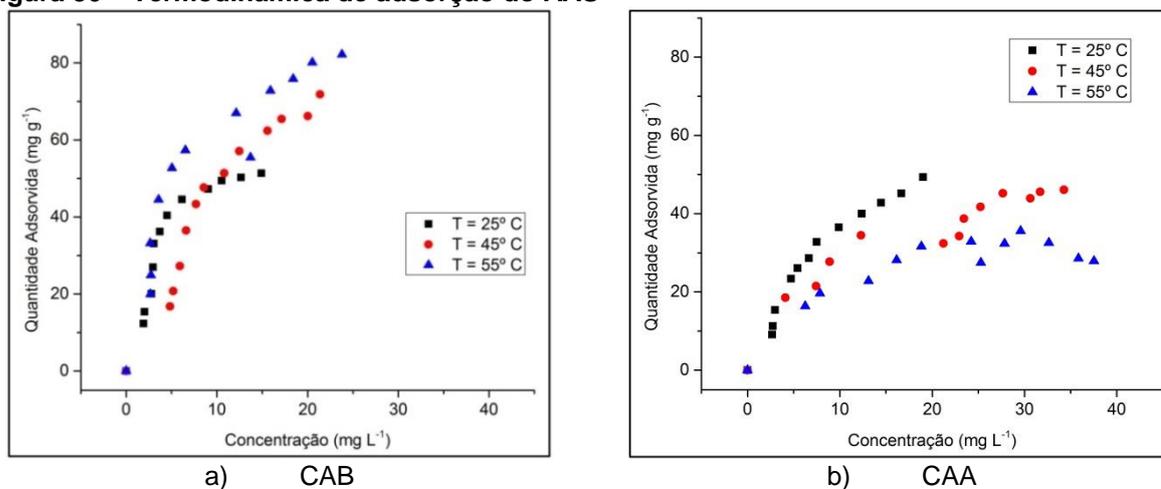
5.3.4 Termodinâmica de adsorção

O equilíbrio termodinâmico das reações de adsorção do AAS no CAB e CAA é apresentado na Figura 30. Os ensaios termodinâmicos foram realizados em pH ácido, uma vez que a quantidade adsorvida foi maior para os dois adsorventes estudados nesta condição.

De acordo com a análise do coeficiente de correlação (R^2) e a quantidade máxima adsorvida ($q_{máx}$), obtidos por meio da equação linear da curva de $\ln(K)$ versus $1/T$, é possível verificar o melhor ajuste termodinâmico.

Na Figura 30a é possível observar que a maior quantidade adsorvida está relacionada ao aumento da temperatura, sendo que no intervalo de 25 °C a 45 °C houve acréscimo da capacidade adsorvida q_t de 12,35 mg g⁻¹ para 16,76 mg g⁻¹ (4,41 mg g⁻¹) no CAB. No intervalo de temperatura de 45 °C a 55 °C esta diferença no aumento diminuiu de 3,19 mg g⁻¹, sendo de 16,76 mg g⁻¹ para 19,95 mg g⁻¹.

Figura 30 – Termodinâmica de adsorção do AAS



Na Figura 30b, é possível observar que a capacidade adsorptiva do carvão ativado de babaçu funcionalizado com HNO_3 é prejudicada com o aumento da temperatura, sendo mais favorável em temperatura ambiente, pois q_t resultou em $18,18 \text{ mg g}^{-1}$ para 25°C , $18,54 \text{ mg g}^{-1}$ para 45°C e $16,38 \text{ mg g}^{-1}$ para 55°C . Desta forma a capacidade de adsorção do CAB em diferentes temperaturas e mesmo valor de pH (2,0), tem-se $55^\circ\text{C} > 45^\circ\text{C} > 25^\circ\text{C}$. Esta capacidade, também é verificada para CAA (pH 3,5), onde tem-se $25^\circ\text{C} > 45^\circ\text{C} > 55^\circ\text{C}$.

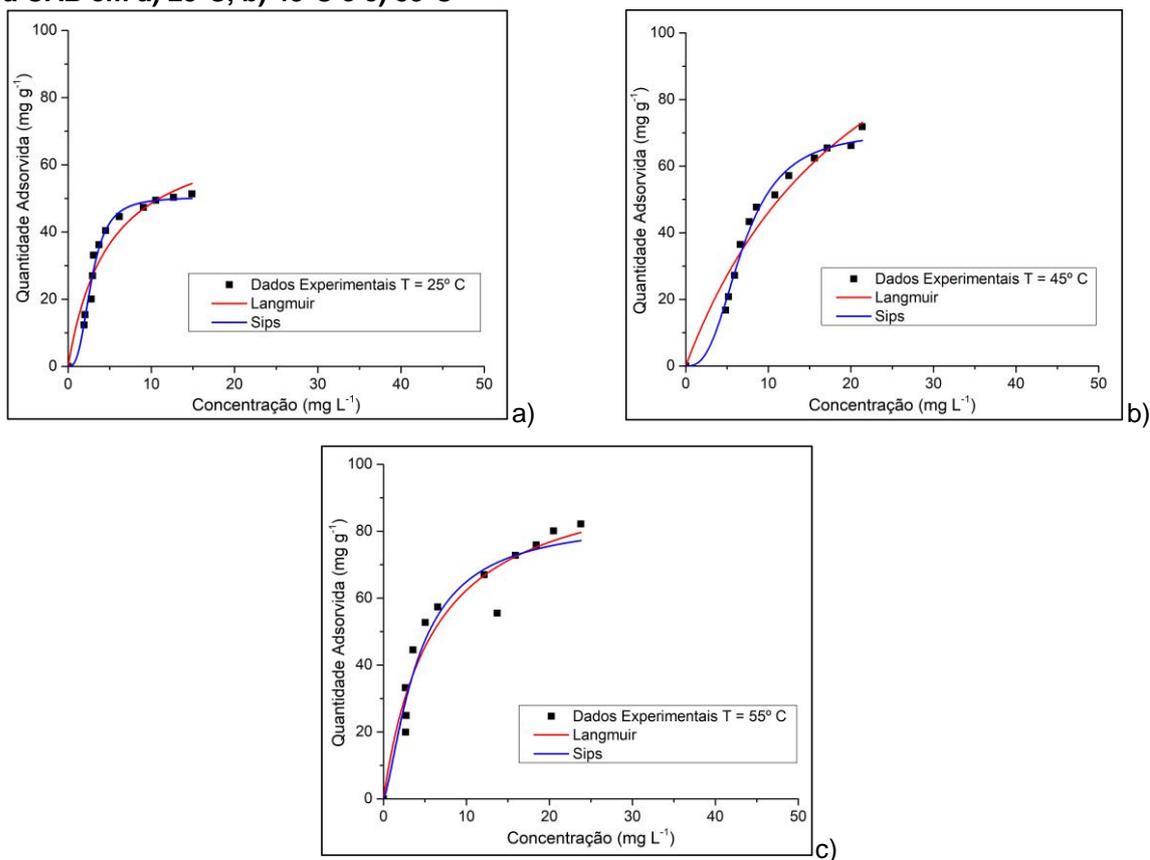
Nas Figuras 31 e 32 e na Tabela 15 e 16 são apresentados os resultados obtidos nos ajustes das isotermas de Langmuir e Sips.

Para o CAB (Figura 31) é possível constatar que, embora a quantidade adsorvida, verificada na Figura 30a tenha sido maior na temperatura de 55°C , o melhor ajuste da reação foi pelo modelo de Langmuir na temperatura de 45°C com quantidade adsorvida ($q_{\text{máx}}$) de $150,60 \text{ mg g}^{-1}$ e coeficiente de correlação (R^2) de 0,948. Este fato pode ser atribuído à natureza química da adsorção, conforme notado anteriormente nos ensaios de cinética e equilíbrio.

Embora graficamente a adsorção em CAB tenha sido mais bem representada em 55°C , de acordo com os dados da Tabela 15, a temperatura de 45°C é considerada ótima para a reação, uma vez que apresenta menor velocidade (k_L), maior coeficiente de correlação, maior quantidade adsorvida ($q_{\text{máx}}$) e X^2 mais próximo do ideal. Este último, porém, indica que não existem diferenças entre as temperaturas analisadas na adsorção de AAS em CAB (para $\alpha = 0,995 < 0,5$).

Reck et al. (2016) relataram o mesmo fenômeno em seu estudo de adsorção do corante amarelo de tartrazina. Não obstante, alguns autores, que avaliaram a capacidade termodinâmica do carvão ativado de babaçu, reportaram que o aumento da temperatura interferiu negativamente na capacidade de adsorção (WANDEMBRUCK et al., 2015; VIEIRA et al., 2009).

Figura 31 - Termodinâmica de adsorção do AAS com ajustes pelo modelo de Langmuir e Sips pra CAB em a) 25°C, b) 45°C e c) 55°C



O modelo de Sips, assim como com relação as isothermas de equilíbrio de adsorção, confirma que o modelo de Langmuir é a melhor representação do sistema de adsorção verificado, visto que apresenta tanto coeficiente de correlação (R^2) e coeficiente de heterogeneidade (n_s) próximos de um e as capacidades máximas adsorvidas são comparáveis com as obtidas no modelo de Langmuir.

Tabela 15 – Parâmetros das isothermas de Langmuir e Sips em carvão ativado de babaçu *in natura*, para as temperaturas de 25, 45 e 55 °C

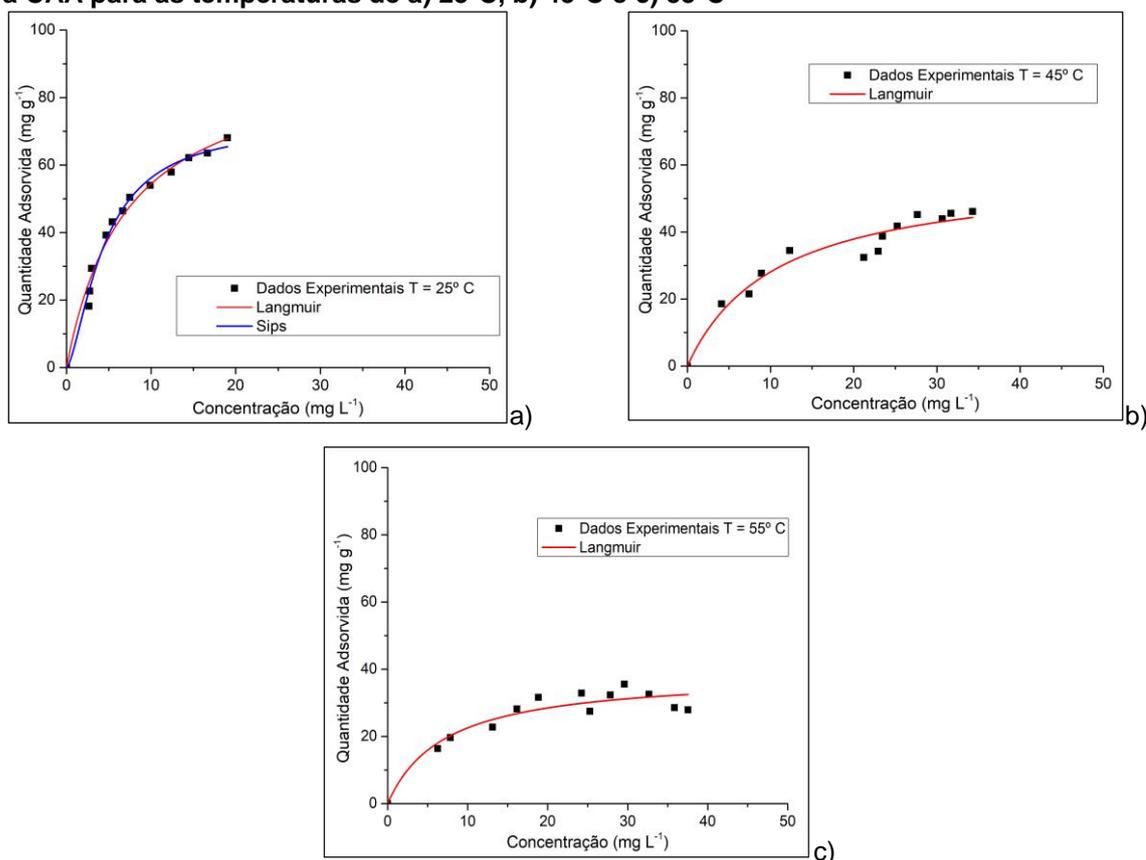
Amostra	T (°C)	Langmuir				
		$q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹)	k_L (L mg ⁻¹)	R^2	χ^2	
CAB	25	72,441 (7,716)*	0,203 (0,050)	0,917	2,092	
	45	150,700 (28,309)	0,044 (0,013)	0,948	2,311	
	55	99,680 (8,190)	0,167 (0,038)	0,930	4,169	
	T (°C)	Sips				
		$q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹)	k_s	n_s	R^2	χ^2
		25	50,380 (1,400)	0,360 (0,010)	2,920 (0,360)	0,980
45	70,560 (2,610)	0,140 (0,005)	2,780 (0,330)	0,986	0,670	
55	83,860 (12,130)	0,240 (0,070)	1,400 (0,540)	0,925	4,884	

Legenda: *Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão das amostras

Para o carvão ativado funcionalizado com ácido nítrico (Figura 32), a melhor configuração é representada em temperaturas mais baixas, apresentando coeficiente de correlação (R^2) de 0,980 e quantidade adsorvida ($q_{m\acute{a}x}$) de 93,312 mg g^{-1} a temperatura de 25 °C.

Neste caso, é possível relacionar a perda de capacidade quimissorvativa do material adsorvente com o aumento da temperatura, restando apenas sítios nos quais a capacidade fisissorvativa do material pode ser explorada. Para este material (CAA) foi possível ajustar os dados ao modelo de Sips apenas para a temperatura de 25°C.

Figura 32 – Termodinâmica de adsorção do AAS com ajustes pelo modelo de Langmuir e Sips pra CAA para as temperaturas de a) 25°C, b) 45°C e c) 55°C



Na Tabela 16 são apresentados os valores dos ajustes atribuídos a cada modelo proposto, contudo o modelo de Sips, somente apresentou ajuste na temperatura de 25°C. Analisando-se conjuntamente os dados das curvas apresentadas na Figura 32 e os ajustes possíveis, percebe-se que tal resultado pode

ser relacionado ao tipo da curva formada, uma vez que as isotermas em temperaturas de 45 C e 55°C são tipicamente de tipo L (GILES et al., 1960).

Tabela 16 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Sips em carvão ativado de babaçu funcionalizado com HNO₃, para as temperaturas de 25, 45 e 55 °C

CAA	T (°C)	Langmuir				
		q _{máx} (mg g ⁻¹)	k _L (L mg ⁻¹)	R ²	X ²	
	25	93,312 (5,203)	0,140 (0,020)	0,980	0,401	
	45	58,214 (4,839)	0,093 (0,023)	0,943	0,941	
	55	38,681 (3,249)	0,139 (0,045)	0,903	0,797	
CAA	T (°C)	Sips				
		q _{máx} (mg g ⁻¹)	k _S	n _S	R ²	X ²
	25	72,667 (4,383)	0,224 (0,022)	1,520 (0,204)	0,986	0,561
	45	-	-	-	-	-
	55	-	-	-	-	-

Legenda: *Valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão das amostras; - dados não terminados.

Além disto, há de se considerar que o aumento da temperatura provocou maior agitação das moléculas de AAS e pode conseqüentemente, ter influenciado positivamente na adsorção física, uma vez que poros menos prováveis passam a adsorver tais moléculas.

A partir desta análise, foi possível concluir que a melhor configuração da capacidade adsortiva restringiu-se ao carvão ativado de babaçu (CAB) sem modificação química. Corroborando os resultados apresentados anteriormente, é possível verificar os parâmetros termodinâmicos obtidos nos ensaios na Tabela 17.

Nesta, verifica-se que comportamento termodinâmico é similar para os dois adsorventes, uma vez que os valores de ΔG^0 e ΔH^0 foram negativos e bastante próximos para ambos, sob as mesmas condições.

Da mesma forma, os valores de ΔS^0 , em ambos os casos apresentam-se positivos, porém a diferença entre os mesmos é de aproximadamente 40 J mol⁻¹. Este parâmetro está relacionado diretamente com a desorganização das moléculas e, portanto, indica a interação física entre adsorvente e adsorvato. Esta constatação pode ser relacionada com o decréscimo da capacidade adsortiva do CAA, indicando novamente a importância da fisissorção no processo.

Tabela 17 – Valores dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção de AAS em carvão ativado

Amostra	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J mol ⁻¹)	R ²	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)		
				25 °C	45 °C	55 °C
CAB	-23,45	69,04	0,995	-4,61	-3,30	-5,50
CAA	-34,28	27,54	0,994	-3,05	-3,98	-2,63

Diante disto, é possível perceber que as reações termodinâmicas ocorrem de maneira espontânea e exotérmica e que existe afinidade entre ambos os adsorventes com o adsorvato, corroborando os resultados já apresentados pelos ensaios cinéticos e de equilíbrio, de que estas reações são caracterizadas como quimissorptivas, com influência da fisissorção, uma vez que $\Delta H^0 < 40$ kJ mol⁻¹.

Jodeh et al. (2016) avaliaram a capacidade adsorptiva de um carvão ativado produzido a partir de tecidos de ciclame (CTAC) em comparação com um carvão ativado comercial (Eurocarbon), na remoção de diclofenaco de sódio. Os autores notaram que o aumento da temperatura reduziu a capacidade adsorptiva dos materiais em aproximadamente 20% para o CTAC e em aproximadamente 35% para o carvão ativado comercial.

Estes autores relacionaram os resultados obtidos ao aumento da solubilidade do adsorvato em água, e com isso, a maior quantidade de energia necessária para a adsorção. Além disso, verificaram que houve maior organização das moléculas (ΔS^0 negativo), influenciando na agitação das mesmas e reduzindo a interação física entre elas.

Saucier et al. (2015) verificaram que a adsorção de diclofenaco de sódio e nimesulida em carvão ativado de casca de cacau modificado ocorreu de maneira espontânea e exotérmica, porém não relacionaram o aumento de temperatura à eficiência de adsorção.

Ferreira et al. (2015b) observaram na investigação do processo de adsorção de paracetamol em carvão ativado de dendê que a reação ocorreu de forma não espontânea e endotérmica. Os autores obtiveram ΔG^0 de 4,43 kJ mol⁻¹ para T de 25 °C, 5,36 kJ mol⁻¹ para 35 °C e 5,84 kJ mol⁻¹ para 45 °C e ΔH^0 de 16,6 kJ mol⁻¹, ou seja, positivos, relacionando o aumento de temperatura com a reorganização das moléculas de paracetamol. Além disto, os autores observaram crescente capacidade adsorptiva com o aumento da temperatura.

Rajoriya et al. (2007) notaram que a adsorção de benzaldeído em carvão ativado comercial ocorreu de maneira espontânea com $\Delta G^\circ = -20,76 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta G^\circ = -20,22 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\Delta G^\circ = -20,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ e exotérmica com $\Delta H^\circ = -32,01 \text{ kJ mol}^{-1}$. Os autores notaram que o processo de adsorção foi favorecido em temperaturas mais baixas para as variações de temperatura investigadas.

5.4 PROCESSO DE DESSORÇÃO

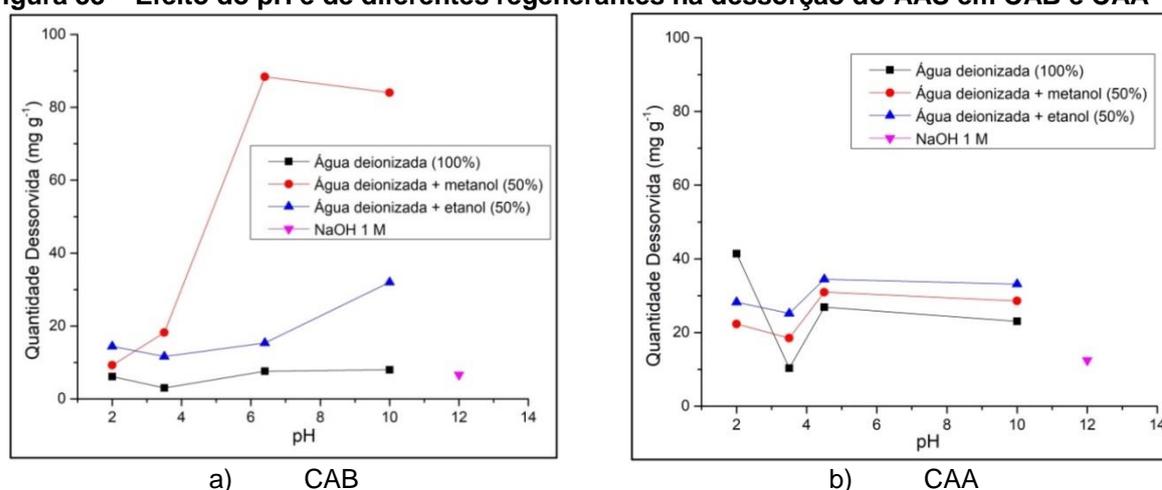
Os ensaios de dessorção foram realizados após a verificação dos mecanismos de adsorção para cada um dos adsorventes estudados.

Ambos os adsorventes foram saturados em solução de AAS com concentração de 50 mg L^{-1} , na melhor condição de pH de adsorção verificada, com agitação e temperatura conhecidas e constantes. Após a saturação foi determinada a quantidade de AAS retida no material adsorvente, os valores diferem entre os adsorventes, desta forma, a quantidade de adsorvente em CAB foi de $41,03 \text{ mg g}^{-1}$ e em CAA foi de $39,43 \text{ mg g}^{-1}$. Todos os ensaios foram realizados em batelada e em duplicatas.

5.4.1 Determinação do regenerante e efeito do pH na dessorção

Na Figura 34a é apresentado o comportamento da concentração do AAS em função do pH para os regenerantes investigados com CAB.

Figura 33 – Efeito do pH e de diferentes regenerantes na dessorção do AAS em CAB e CAA



Para o CAB, foi possível perceber que a melhor condição de dessorção observada foi para o regenerante preparado com água deionizada e metanol na proporção de 1:1 no valor de pH no ponto de carga zero (6,4), corroborando com o relatado por Kyzas e Deliyanni (2014) que também verificaram o processo de regeneração de adsorventes, utilizando casca de batata como adsorvente, efluente farmacêutico e água deionizada como regenerante.

Diferenças significativas e perceptíveis foram observadas para o CAA (Figura 34b), uma vez que a eficiência dos diferentes regenerantes estudados em diferentes valores de pH não mostraram-se satisfatoriamente compatíveis com os resultados obtidos com a dessorção de AAS impregnado no CAB. Neste caso, a maior quantidade dessorvida foi verificada em pH 2,0, utilizando água deionizada como regenerante.

A avaliação do comportamento de diferentes regenerantes no processo de dessorção indica a presença de ligações fortes ou fracas.

Żółtowska-Aksamitowska et al. (2018) testaram água, metanol e etanol para regeneração de ibuprofeno e paracetamol de um biossorvente oriundo de quitina e lignina. Os autores verificaram que a água não se mostrou favorável à dessorção e atribuíram este resultado à presença de ligações fortes entre adsorventes e adsorvato. A dessorção do ibuprofeno e paracetamol foi favorável em etanol (82%) e metanol (80%), respectivamente. Com isto, os autores afirmaram a viabilidade de reúso do adsorvente.

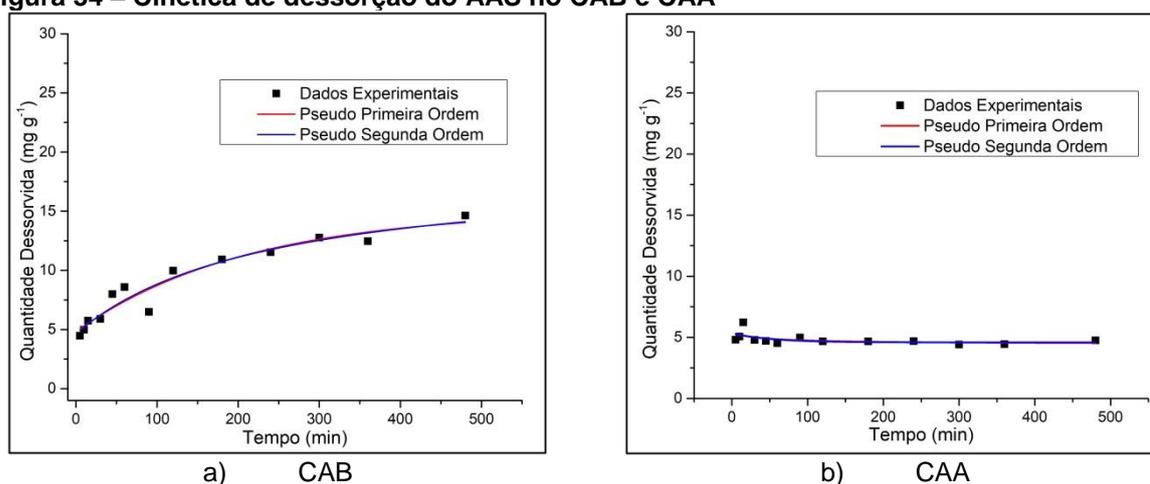
É importante ressaltar que não foi verificada regeneração completa do AAS adsorvido por qualquer um dos regenerantes estudados. Este comportamento corrobora os melhores resultados obtidos no processo de adsorção do AAS no CAA, indicando a influência das interações químicas no processo. Por outro lado, a adsorção no CAB foi eficiente nas condições ácidas pré-determinadas, sugerindo a influência da fisissorção associada à quimissorção.

Tais constatações são complementadas nos ensaios de dessorção, uma vez que ligações de caráter físico possuem maior propensão a serem reversíveis, enquanto que os processos de adsorção de natureza quimissorção possuem maior tendência de serem irreversíveis.

5.4.2 Cinética de dessorção

O comportamento da cinética de dessorção do AAS no CAB e CAA é apresentado na Figura 35.

Figura 34 – Cinética de dessorção do AAS no CAB e CAA



O tempo de equilíbrio das reações ocorreu de maneira distinta nos ensaios com os adsorventes, sendo a partir dos 180 minutos no CAB (Figura 35a) e a partir

dos 100 minutos no CAA (Figura 35b). Assim, foi adotado o tempo de equilíbrio estabelecido pela reação cinética da dessorção no CAB para os demais ensaios.

Estes valores de tempo de equilíbrio foram inferiores ao reportado por Couto Junior (2014) de 480 minutos na dessorção de paracetamol em carvão ativado de babaçu com etanol 94% (v:v) como agente regenerante.

Kyzas, Lazaridis e Kostoglou (2014) verificaram tempo de equilíbrio médio de 40 minutos para dessorção do corante Vermelho Remazol 3BS em quitosana como adsorvente, com concentração inicial de 100 mg L⁻¹. Os autores observaram atraso do equilíbrio de dessorção com o aumento da temperatura, quando comparado ao equilíbrio da adsorção sob as mesmas condições.

A partir dos ajustes cinéticos apresentados e comparando os adsorventes, é possível perceber que o carvão ativado de babaçu *in natura* possui maior capacidade dessorativa que o CAA, uma vez que está, tanto para os ajustes de pseudo-primeira ordem quanto para os ajustes de pseudo-segunda ordem foi maior, conforme detalhado na Tabela 18.

A verificação das hipóteses propostas é bastante dificultada, uma vez que os valores de qui-quadrado não são representativos, desta forma, consideraram-se para esta análise os demais valores.

A esta discussão, é possível acrescentar que, quando comparados os resultados de k_1 e k_2 apresentados nas Tabelas 11 e 12, é perceptível verificar a redução da velocidade na Tabela 18, constatando que o processo de dessorção ocorre mais lentamente que o processo de adsorção.

Tabela 18 – Parâmetros da cinética de dessorção do AAS no CAB e CAA

Amostras	Pseudo-primeira ordem			
	q_{ed} (mg g ⁻¹)	k_{1d} (min ⁻¹)	R ²	X ²
CAB	15,0722 (1,6184)*	0,0048 (0,0017)	0,922	0,080
CAA	4,5852 (0,2001)	0,0192 (0,0241)	0,176	0,016
Amostras	Pseudo-segunda ordem			
	q_{ed} (mg g ⁻¹)	k_{2d} (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R ²	X ²
CAB	18,7994 (1,99 x 10 ⁻⁴)	-2,9720 x 10 ⁻⁴ (1,99 x 10 ⁻⁴)	0,827	0,080
CAA	4,4458 (0,4669)	0,0226 (0,0511)	0,161	0,016

* Legenda: Valores entre parênteses indicam o desvio padrão das amostras.

Além disto, os coeficientes de correlação (R²) de CAA, distantes da unidade, indicam a baixa interação entre adsorvente, adsorvato impregnado e o regenerante.

Enquanto que em CAB, este coeficiente é bastante próximo de 1 em ambos os ajustes, indicando que a reação de dessorção é favorável e que as influências dos processos físicos e químicos são bastante próximas.

Tseng et al. (2009) obtiveram melhor ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem para dessorção de cobre em um polímero, e atribuíram este comportamento à maior afinidade entre o adsorvato e o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) utilizado como regenerante.

Ozkaya (2006) verificou que aproximadamente 60% do fenol foi recuperado em até duas horas de contato com carvão ativado comercial, utilizando NaOH (0,1 M) como regenerante. O autor obteve melhor ajuste cinético da dessorção pelo modelo de pseudo-primeira ordem, com coeficiente de correlação (R^2) de 0,9868, quando comparado ao modelo de difusão intra-partícula que obteve coeficiente de correlação (R^2) de 0,9699.

Couto Junior (2014) quando verificou a capacidade de dessorção de paracetamol em carvão ativado de babaçu também obteve melhor ajuste dos dados no modelo de pseudo-segunda ordem, com coeficiente de correlação (R^2) de 0,9899 e q_{ed} de 40,8715 mg g⁻¹, para q_0 de 100 mg g⁻¹.

5.4.3 Isotermas de dessorção

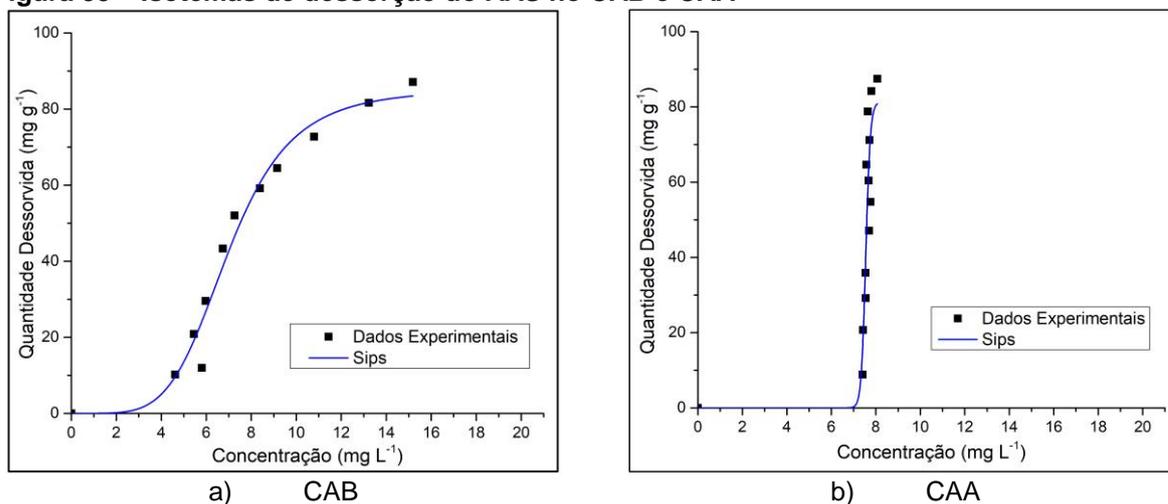
As curvas resultantes do equilíbrio entre a quantidade dessorvida de AAS nos adsorventes a temperatura constante de 25 °C e do ajuste obtido com o modelo de Sips são apresentadas na Figura 36.

É possível perceber o ajuste em ambos os adsorventes, porém a quantidade dessorvida do AAS permanece constante independentemente da concentração no CAA, sugerindo que as forças das ligações químicas influenciam na dessorção do fármaco neste material adsorvente.

Não foi possível aplicar os dados experimentais aos modelos propostos individualmente por Langmuir e Freundlich para o processo de dessorção, já que a curva produzida por estes dados é em forma de S, indicando baixa afinidade entre adsorvente e adsorvato.

Foi verificada pouca afinidade entre os adsorventes saturados e as soluções regenerantes (Figura 36 e Tabela 19).

Figura 35 – Isotemas de dessorção do AAS no CAB e CAA



Embora a diferença da quantidade dessorvida do AAS tenha sido pequena entre os adsorventes, de 85,213 mg g⁻¹ do CAB e de 81,370 mg g⁻¹ do CAA, estas foram significativas ao comparar os coeficientes de correlação (R^2), sendo o do CAB mais próximo de 1,0. É importante observar que o erro verificado para o ajuste no CAB foi menor que o verificado no CAA.

Quanto ao coeficiente de heterogeneidade (n) do modelo proposto, percebe-se que há grande diferença entre CAB e CAA, e por mais que as quantidades máximas dessorvidas ($q_{máx}$) tenham sido aproximadas, este parâmetro indica a pouca afinidade entre os componentes do sistema quando utilizado o CAA, corroborando os resultados apresentados graficamente. Além disto, quanto mais próximo de um estiver este coeficiente, mais a equação se reduz ao modelo de Langmuir, atribuindo maior homogeneidade ao processo verificado.

Além disto, os valores de qui-quadrado divergiram significativamente entre os resultados, respeitando a hipótese nula (H_0) de que existem diferenças na reação de dessorção entre os adsorventes estudados.

Tabela 19 – Parâmetros das isotermas de dessorção do AAS para o modelo de Sips

Amostra	Sips				
	$q_{m\max}$ (mg g ⁻¹)	k_{LF} (L mg ⁻¹)	n	R ²	X ²
CAB	85,213 (4,734)*	0,143 (0,005)	4,960 (0,790)	0,970	3,110
CAA	81,370 (12,003)	0,132 (8,3X10 ⁻⁴)	75,110 (32,125)	0,784	19,720

* Legenda: Valores entre parênteses indicam o desvio padrão das amostras.

Tseng et al. (2009) propuseram a avaliação do processo de dessorção de Cobre em um polímero, os autores verificaram que o modelo de Freundlich representou de maneira mais satisfatória o processo, com coeficiente de correlação (R²) de 0,975.

Vonduras, Fytianos e Bozani (2002) estudaram o processo de dessorção de três corantes (D1: Cibacron Blau F-R (C.I. 182), D2: Azul Reativo 21 (C.I. 21) e D3: Cibacron Rot F-B (C.I. 184)) em um carvão ativado comercial, utilizando como regenerante o NaCl. Os autores propuseram ajustes lineares, de Langmuir e de Freundlich. Os dados se ajustaram de maneira mais satisfatória ao modelo linear para D2 e D3, sendo atribuídos a estes os respectivos valores de R² de 0,948 e 0,856. Para D1 o modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste de dessorção, com R² de 0,926. Neste caso o modelo de Langmuir apresentou a menor qualidade de ajustes.

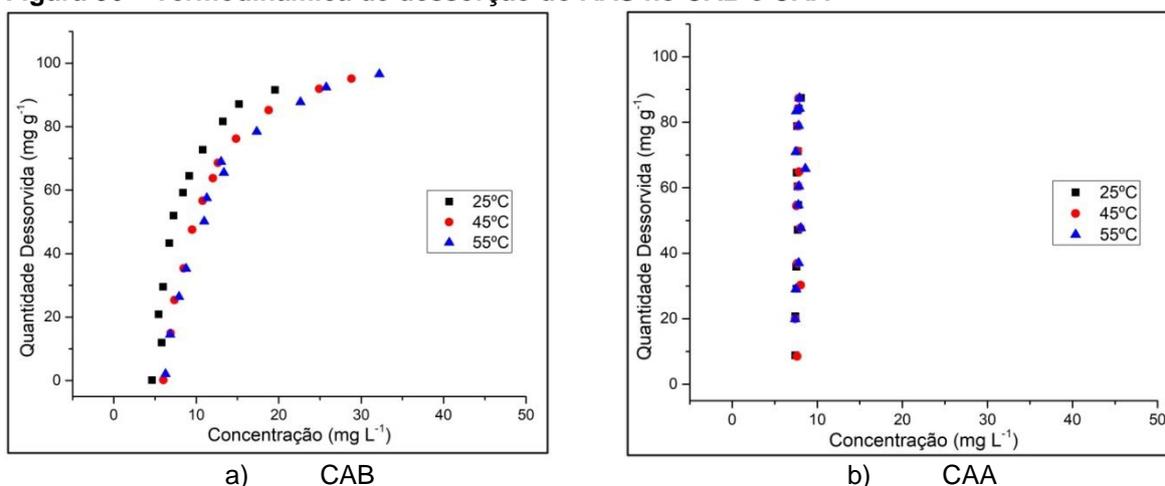
Estudos envolvendo a dessorção de micropoluentes em carvões ativados são pouco reportados na literatura, e mais raros ainda aqueles envolvendo ajustes cinéticos e de equilíbrio.

Alguns autores propõem a verificação apenas do percentual de dessorção de um sistema, sem ajustes matemáticos, como é o caso de Ip, Barford e Mackay (2009) que verificaram a capacidade de dessorção do corante *Reactive Black 5* em carvão ativado de bambu funcionalizado com ácido fosfórico, utilizando água deionizada como regenerante. Os autores verificaram que a variação do pH não interferiu na regeneração do adsorvato e que a remoção do corante variou de 13% a 30%, dependendo do grau de saturação do adsorvente funcionalizado.

5.4.4 Termodinâmica de dessorção

Os resultados dos ensaios de equilíbrio termodinâmico das reações de dessorção do AAS no CAB e CAA são apresentados na Figura 36.

Figura 36 – Termodinâmica de dessorção do AAS no CAB e CAA

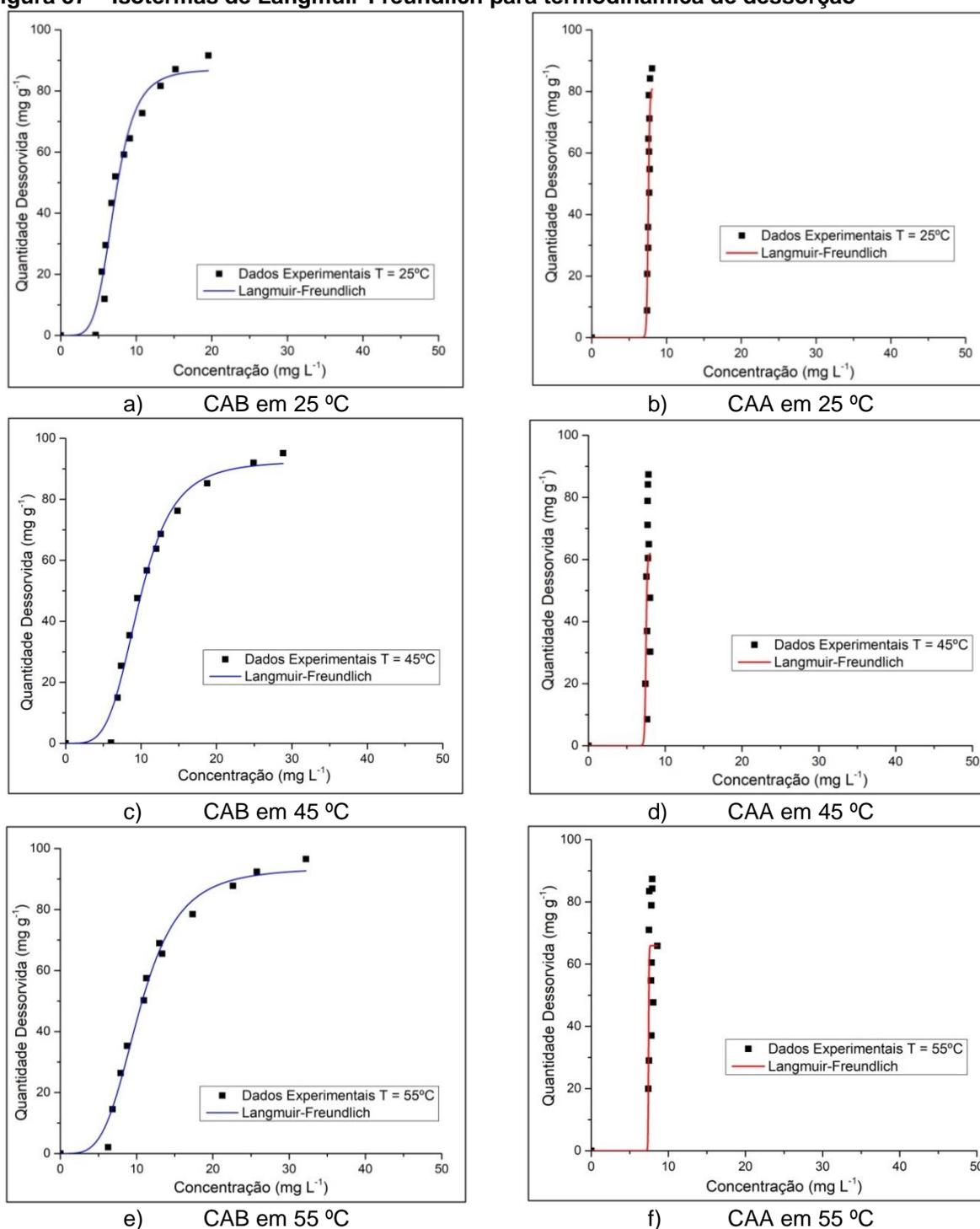


Assim como verificado no processo de adsorção, o CAB apresentou maior capacidade dessorviva do AAS com aumento da temperatura, com dessorção na ordem de 55 °C > 45 °C > 25 °C (Figuras 37 a; c; e).

O CAA, como observado na investigação do equilíbrio da dessorção, não apresentou evolução quanto à quantidade dessorvida em função da temperatura, mantendo uma constante desfavorável ao proposto (Figuras 37 b; d; f).

Assim como na avaliação da adsorção, para a reação da termodinâmica de dessorção, foram determinados o coeficiente de correlação (R^2) e a quantidade máxima adsorvida ($q_{máx}$), por meio da equação linear da curva de $\ln(K)$ versus $1/T$, e desta forma, verificar o melhor ajuste termodinâmico.

Figura 37 – Isotermas de Langmuir-Freundlich para termodinâmica de dessorção



Na Tabela 20 são apresentados os resultados da quantidade máxima dessorvida ($q_{\text{máx}}$) e do coeficiente de correlação (R^2) obtidos na linearização de $\ln(K)$ *versus* $1/T$. Além disto, são apresentados os valores referentes ao coeficiente de heterogenidade (n_s) e ao qui-quadrado (X^2), obtidos com o ajuste da isoterma pelo modelo de Sips.

Em temperatura mais elevada o CAB apresenta quantidade máxima dessorvida maior, menor velocidade de reação e maior afinidade entre os componentes do sistema, contudo, não são verificadas semelhanças significativas entre as variações de temperatura, confirmando o proposto pela hipótese nula (H_0), neste caso.

Tabela 20 – Parâmetros das isotermas de dessorção de Sips

Amostra	T (°C)	Sips				
		q_{\max} (mg g ⁻¹)	k_S (L mg ⁻¹)	n_S	R^2	X^2
CAB	25	87,099 (4,153)*	0,141 (0,005)	5,111 (0,815)	0,965	4,061
	45	92,605 (3,032)	0,102 (0,003)	4,275 (0,432)	0,984	1,990
	55	93,678 (2,920)	0,096 (0,003)	3,981 (0,395)	0,985	1,883
CAA	T (°C)	q_{\max} (mg g ⁻¹)	k_S (L mg ⁻¹)	n_S	R^2	X^2
	25	81,370 (12,003)	0,132 (8,3X10 ⁻⁴)	75,106 (32,123)	0,784	19,720
	45	62,070 (12,944)	0,133 (0,002)	85,170 (96,271)	0,320	106,650
	55	65,945 (6,652)	0,134 (7,0X10 ⁻⁴)	216,420 (172,050)	0,513	40,524

* Legenda: Valores entre parênteses indicam o desvio padrão das amostras.

É possível perceber o melhor ajuste dos dados para o CAB em comparação aos dados do CAA em relação aos valores do desvio padrão e do coeficiente de correlação, corroborando os dados obtidos pelos ajustes cinéticos e de equilíbrio da dessorção.

Por outro lado, os valores obtidos de coeficientes de correlação (R^2) e de heterogeneidade (n_S) estão distantes do ideal proposto pela literatura para o processo de dessorção com CAA, indicando a heterogeneidade do sistema e baixa afinidade entre regenerante, adsorvente e adsorvato, corroborando as verificações do processo de adsorção, quanto à natureza química das ligações.

Além disto, a partir da análise do qui-quadrado (X^2), comparando-se os valores relativos às mesmas temperaturas nos diferentes adsorventes, é possível perceber que novamente a hipótese nula é afirmada, existe diferença entre a termodinâmica de dessorção de CAB e CAA ($\alpha = 0,99 > 0,5$).

Na Tabela 21 são apresentados os dados referentes às propriedades termodinâmicas ΔH^0 , ΔS^0 e ΔG^0 da dessorção no CAB e CAA. Estes resultados diferem dos obtidos no processo de adsorção.

Os valores de ΔH^0 obtidos indicaram que a dessorção é uma reação exotérmica, ou seja, no processo há liberação de energia na forma de calor. A

variação de entalpia foi maior no CAB do que no CAA, indicando que é necessária maior liberação de energia para a dessorção do AAS no CAB.

Tabela 21 – Parâmetros termodinâmicos verificados no processo de dessorção de AAS em CAB e CAA

Amostra	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹)	R ²	ΔG° (kJ mol ⁻¹)		
				25° C	45° C	55° C
CAB	-5x10 ⁵	-3x10 ⁶	0,979	2,09	4,70	6,07
CAA	-79,93	-64,97	0,999	-1,094	-1,27	-1,27

A variação da entropia observada para ambos os adsorventes sugere que a reação ocorre com maior organização das moléculas, ou menor velocidade da reação e agitação destas, dificultando a ocorrência deste processo.

Os valores positivos obtidos para a energia livre de Gibbs (ΔG°) demonstraram reação não espontânea no CAB e que há um aumento da probabilidade de ocorrência da reação em função do aumento da temperatura. No CAA, a energia livre de Gibbs indicou que a reação é espontânea, porém, não foram verificadas alterações em função das mudanças de temperaturas propostas.

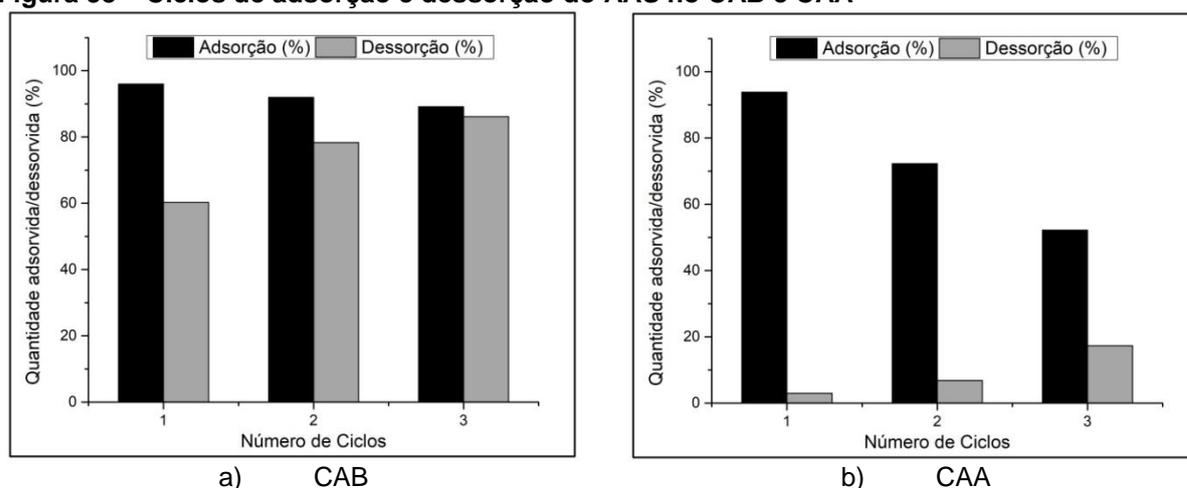
Não foi possível realizar comparação dos dados obtidos com a literatura, uma vez que não foram encontradas publicações a respeito da termodinâmica de dessorção de fármacos.

5.5 INVESTIGAÇÃO DOS CICLOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO

Ensaio dos ciclos de adsorção e dessorção do AAS em bancada foram executados para verificar o comportamento dos adsorventes CAB e CAA na regeneração deste fármaco e a capacidade de reutilização destes adsorventes.

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção e dessorção do AAS no CAB e CAA são apresentados na Figura 38.

Figura 38 – Ciclos de adsorção e dessorção do AAS no CAB e CAA



No primeiro ciclo, ambos os adsorventes apresentaram alta capacidade de adsorção do AAS, sendo de 96% no CAB e de 94% no CAA. Por outro lado, a dessorção do AAS foi de 60% no CAB e de aproximadamente 3% no CAA.

Comportamento semelhante foi verificado no segundo ciclo para o CAB com capacidade de adsorção do AAS de 92%. Porém foi notado decréscimo neste parâmetro para 72% no CAA, provavelmente devido ao preenchimento dos poros deste material com AAS já adsorvido e não regenerado. Os resultados obtidos para a dessorção corroboraram com o verificado no primeiro ciclo, no qual foi verificado percentual de dessorção de 78% no CAB e de 7% no CAA.

No terceiro ciclo, foram obtidos percentuais de adsorção de 89% no CAB e de 52% no CAA e de dessorção de 86% no CAB e 17% no CAA.

A capacidade de dessorção dos materiais adsorventes aumentou ao passo que a capacidade de adsorção foi reduzida mais significativamente no CAA, indicando, elevada quantidade do AAS retida e decréscimo da eficiência de adsorção deste adsorvente, inviabilizando sua reutilização.

Por outro lado, o CAB mostrou-se mais eficaz quanto a sua utilização continuada, uma vez que ao final do terceiro ciclo apresentou capacidades de adsorção e dessorção superiores a 85%.

Não foi atingida eficiência de 100% nas duas observações da capacidade de adsorção e dessorção, porém as respostas corroboram os resultados obtidos individualmente em batelada para as duas condições estudadas. Na análise dos ciclos é possível perceber mais claramente que as interações de adsorção e

dessorção do AAS no CAB são melhores representadas por ligações fracas, reversíveis, de natureza física. Enquanto que estas interações no CAA são representadas por ligações fortes, em sua maioria irreversíveis e de natureza química.

Os percentuais médios de adsorção e dessorção foram de 92% e 75% no CAB e de 72% e 10% no CAA, respectivamente.

Couto Junior (2014) investigou os ciclos de adsorção e dessorção de paracetamol em CAB, utilizando etanol (94% v/v) como regenerante. O autor verificou que a capacidade tanto de adsorção quanto de dessorção reduziram com a repetição dos ciclos, caracterizando adsorção de natureza química.

Essandoh et al. (2015) avaliaram os ciclos de adsorção/dessorção de ácido salicílico e ibuprofeno em biochar (carvão ativado originado da madeira do pinheiro), utilizando metanol (PA) como regenerante. Os autores verificaram que a capacidade de adsorção do material utilizado para ambos os adsorventes era de aproximadamente 75% após o quarto ciclo, e afirmam que este percentual viabiliza a utilização do biochar como alternativa de baixo custo à adsorção.

Carvalho (2013) constatou que a capacidade de adsorção do corante Azul Reativo BF-5G em carvão de osso foi reduzida em aproximadamente 70% após o primeiro ciclo de adsorção/dessorção devido à irreversibilidade do processo de adsorção.

Kyzas, Lazaridis e Kostoglou (2014) avaliaram os ciclos de adsorção e dessorção do corante Vermelho Remazol 3BS em quitosana nas concentrações iniciais de 100 mg L^{-1} e de 500 mg L^{-1} . Os autores notaram decréscimo da capacidade adsorvente do adsorvente com a repetição dos ciclos e atribuíram à irreversibilidade da reação e a alterações das características na superfície do adsorvente. Os autores sugeriram comparação da eficiência da adsorção e dessorção com a ocorrência de alterações nas características físicas dos materiais adsorventes investigados como estudos futuros.

Kyzas e Deliyanni (2014) verificaram redução da capacidade de adsorção com a repetição dos ciclos de adsorção/dessorção de efluente farmacêutico em carvão ativado de casca de batata. Os autores atribuíram este comportamento à saturação progressiva dos poros ativos pelas moléculas do adsorvato, degradação do material adsorvente em função do pH e bloqueio progressivo dos poros ativos do adsorvente por diferentes impurezas, que não o adsorvato.

5.6 ESTATÍSTICA DOS ENSAIOS EM BATELADA

Na Figura 39 são apresentados os dados referentes à variação da quantidade adsorvida do AAS nas condições cinéticas estudadas em função do pH no CAB e no CAA.

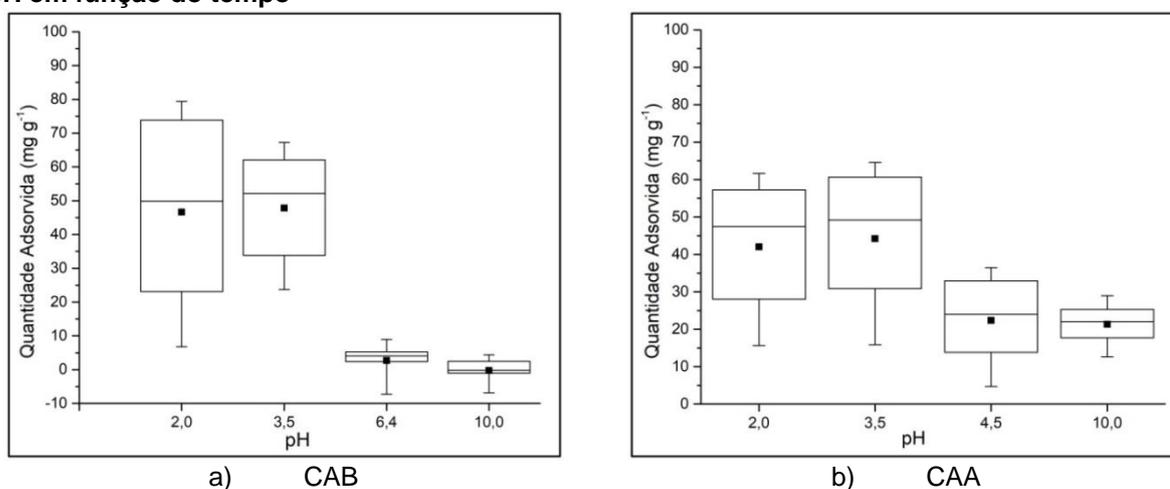
É possível perceber que ocorreu distribuição significativa dos dados no CAB em pH ácido, com valores similares das medianas em pH 2,0 ($49,89 \text{ mg g}^{-1}$) e 3,5 ($52,15 \text{ mg g}^{-1}$) e máxima quantidade adsorvida de $79,38 \text{ mg g}^{-1}$ correspondente ao pH 2,0 (Figura 39).

Destes resultados, 25% foram superiores a $23,14 \text{ mg g}^{-1}$, correspondente ao 1º quartil e 75% inferiores a $73,86 \text{ mg g}^{-1}$, que correspondem ao valor do 3º quartil.

No CAA, o mesmo comportamento em pH ácido foi verificado na distribuição dos valores máximos de adsorção, apresentando $61,64 \text{ mg g}^{-1}$ do AAS desorvido no pH 2,0 e $64,58 \text{ mg g}^{-1}$ no pH 3,5, assim como pode ser verificado para as quantidades máximas, as medianas também apresentaram valores reduzidos de adsorção do AAS neste material, sendo de $47,44 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 2,0 e $49,17 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 3,5 (Figura 39).

Com relação ao melhor resultado, 25% foram superiores a $30,88 \text{ mg g}^{-1}$ (1º quartil) e 75% inferiores a $60,67 \text{ mg g}^{-1}$ (3º quartil).

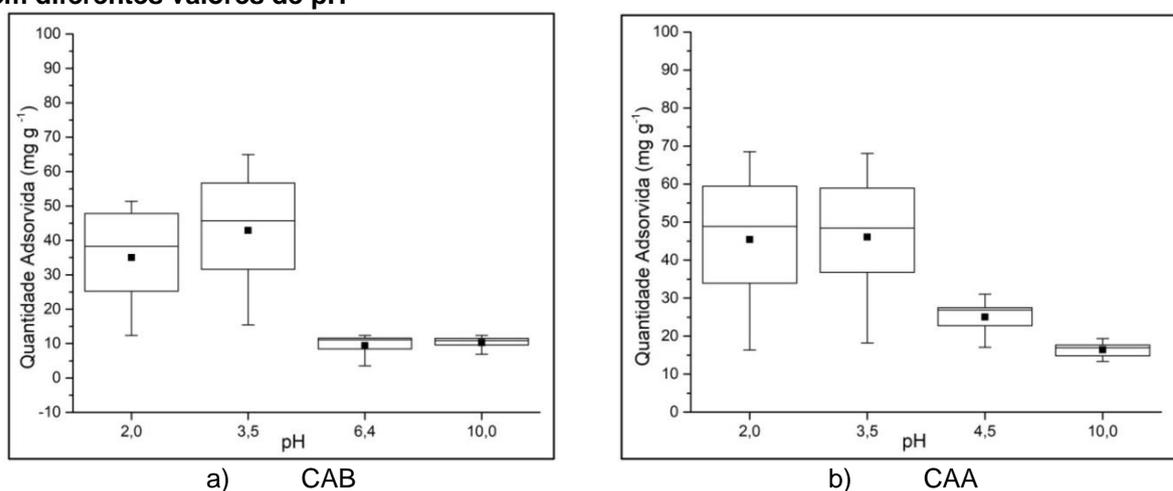
Figura 39 – Variação da quantidade adsorvida do AAS no CAB e CAA em diferentes valores de pH em função do tempo



Nos ajustes cinéticos, apresentados no item 5.3.2, não foi possível obter valores de velocidade da adsorção do AAS no CAB em $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCZ}}$ e em $\text{pH} 10,0$. Porém na Figura 38 é possível verificar que as velocidades de adsorção nestes valores de pH foram bastantes reduzidas e que as medianas verificadas nestes valores de pH foram de $4,06 \text{ mg g}^{-1}$ e $0,21 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente, corroborando os dados apresentados nas Tabelas 11 e 12.

Na Figura 40 são apresentados dados referentes às isotermas de adsorção do AAS no CAB e CAA em função do pH .

Figura 40 – Relação entre a quantidade do AAS adsorvida em função da massa de CAB e CAA em diferentes valores de pH

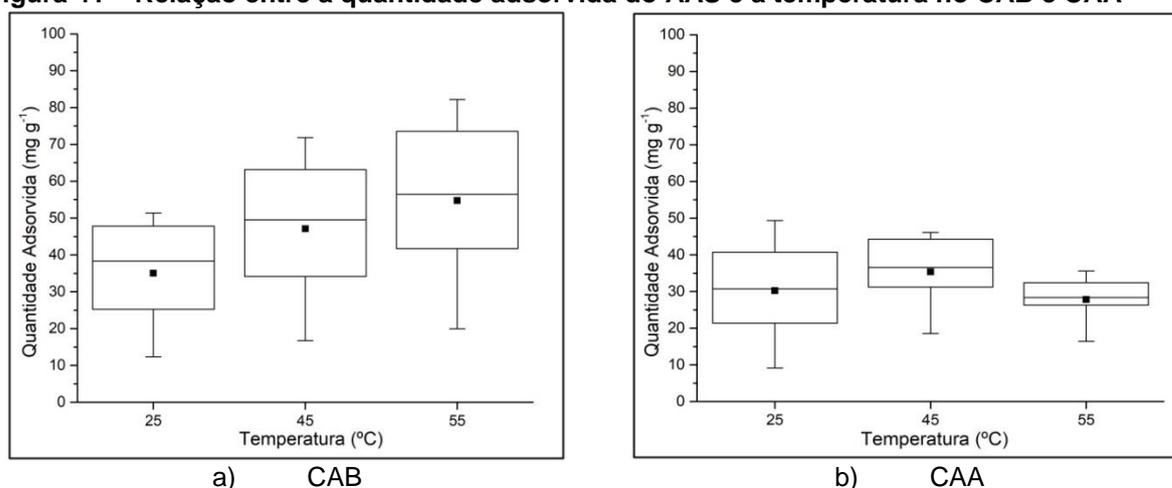


É possível observar que o equilíbrio da reação ocorreu de forma similar em pH ácido (2,0 e 3,5), tanto no CAB quanto no CAA. Os dados foram melhor distribuídos em $\text{pH} 3,5$ para ambos os adsorventes, e as quantidade máximas adsorvidas também foram verificados neste pH para ambos os materiais, sendo de $64,92 \text{ mg g}^{-1}$ no CAB e $68,07 \text{ mg g}^{-1}$ no CAA.

Destes resultados, 25% foram superiores a $31,60 \text{ mg g}^{-1}$ e $36,78 \text{ mg g}^{-1}$ (1º quartil), 75% foram inferiores a $56,67 \text{ mg g}^{-1}$ e $58,97 \text{ mg g}^{-1}$ (3º quartil), e 50% foram de $45,72 \text{ mg g}^{-1}$ e $48,40 \text{ mg g}^{-1}$ (mediana) no CAB e no CAA, respectivamente.

Na Figura 41 são apresentados os resultados estatísticos obtidos para o ajuste dos dados termodinâmicos da quantidade adsorvida do AAS em função da temperatura em pH de 2,0 para CAB e 3,5 para CAA.

Figura 41 – Relação entre a quantidade adsorvida do AAS e a temperatura no CAB e CAA



No CAB é possível notar aumento da quantidade adsorvida do AAS com o aumento da temperatura de 38,30 mg g⁻¹ em 25 °C para 49,52 mg g⁻¹ em 45 °C e 56,42 mg g⁻¹ para 55 °C (mediana), confirmando os resultados apresentados na Tabela 15 (Figura 41).

Destes resultados, 25% foram superiores a 25,24 mg g⁻¹, 34,18 mg g⁻¹ e 41,70 mg g⁻¹ (1^o quartil) e 75% foram inferiores a 47,82 mg g⁻¹, 63,14 mg g⁻¹ e 73,56 mg g⁻¹ (3^o quartil) nas temperaturas de 25 °C, 45 °C e 55 °C, respectivamente.

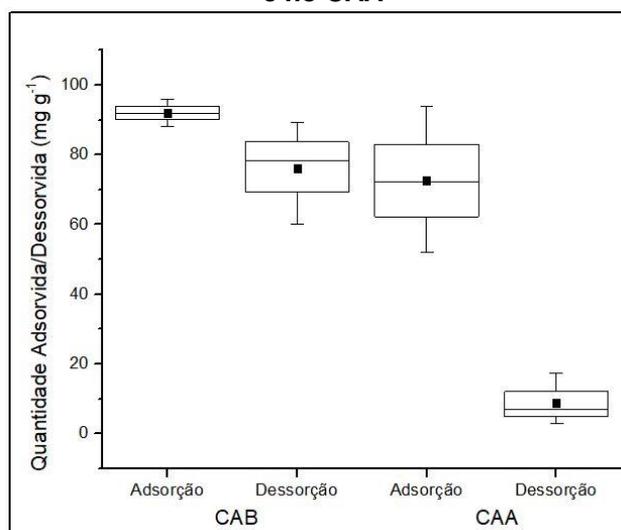
O mesmo comportamento foi observado na Figura 40b no CAA para as temperaturas de 25 °C e 45 °C com aumento da quantidade adsorvida do AAS de 30,70 mg g⁻¹ para 36,58 mg g⁻¹ (mediana), respectivamente. Porém este aumento foi menor em 20% e 26% quando comparado ao observado no CAB nestas temperaturas.

Nos ensaios com temperatura de 55 °C, houve decréscimo de 49% da quantidade adsorvida do AAS para 28,38 mg g⁻¹ (mediana) em relação ao valor verificado no CAB para a mesma temperatura.

Dos resultados obtidos no CAA, 25% foram superiores a 21,38 mg g⁻¹, 31,23 mg g⁻¹ e 26,30 mg g⁻¹ (1^o quartil) e 75% foram inferiores a 40,69 mg g⁻¹, 44,25 mg g⁻¹ e 32,40 mg g⁻¹ (3^o quartil) nas temperaturas de 25 °C, 45 °C e 55 °C, respectivamente.

Na Figura 42 são apresentados os resultados obtidos nos ciclos adsorção e dessorção do AAS no CAB e CAA, considerando que estes ensaios foram conduzidos nas melhores condições verificadas para cada adsorvente.

Figura 42 – Relação entre as quantidades máximas do AAS adsorvidas e desorvidas no CAB e no CAA



Os resultados obtidos contribuem na validação da discussão apresentada nos itens 5.3 e 5.4, de que a capacidade de adsorção do AAS é maior em 20% no CAB em relação ao CAA e de que a capacidade de desorção é maior em 90% no CAB em relação ao CAA.

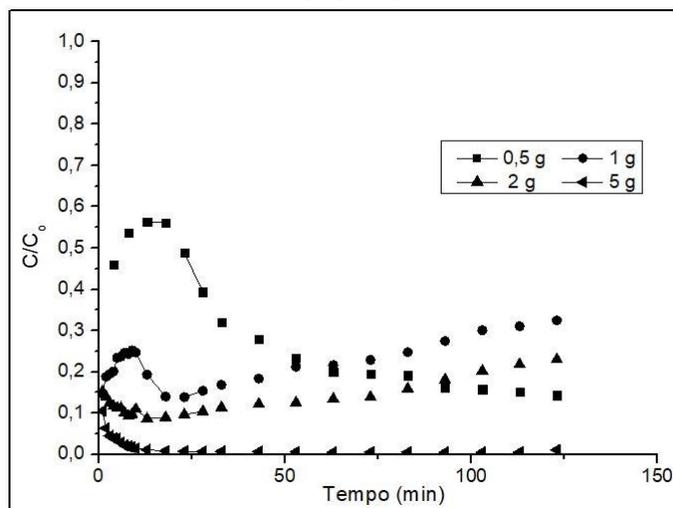
Nos resultados da adsorção do AAS 25% destes foram superiores a $90,05 \text{ mg g}^{-1}$ e $62,17 \text{ mg g}^{-1}$ (1º quartil) e 75% foram inferiores a $93,99 \text{ mg g}^{-1}$ e $83,04 \text{ mg g}^{-1}$ (3º quartil) no CAB e CAA, respectivamente.

Para os resultados de desorção do AAS 25% destes foram superiores a $69,29 \text{ mg g}^{-1}$ e $4,92 \text{ mg g}^{-1}$ (1º quartil) e 75% foram inferiores a $83,73 \text{ mg g}^{-1}$ e $12,09 \text{ mg g}^{-1}$ (3º quartil) no CAB e CAA, respectivamente.

5.7 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Na Figura 43 são apresentados os resultados obtidos com os ensaios preliminares de variação da massa do CAB (0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 g) em função do tempo (123 min) na coluna de leito fixo. Estes ensaios foram conduzidos apenas para o CAB que apresentou comportamento similar de adsorção em relação ao CAA e melhor capacidade de desorção.

Figura 43 – Comportamento da variação da massa para adsorção do AAS no CAB na coluna de leito fixo



Na Figura 43 é possível perceber que a massa de CAB que apresentou maior capacidade de remoção foi a de 0,5 g, com maior capacidade adsorvida no tempo de 25 minutos. Além disto, não foi verificada saturação do meio, uma vez que a relação $C/C_0 = 1,0$ não foi alcançada.

Com a aplicação do teste de Kruskal-Wallis, com nível de significância de 95%, foram obtidos H de 6,3863 e X^2 de 0,015 ($\alpha < 0,05$), ou seja, a hipótese nula (H_0) foi rejeitada, e assumida a hipótese alternativa (H_1) de que há diferença entre variáveis verificadas na adsorção do AAS no CAB em leito fixo.

5.7.1 Delineamento experimental para os ensaios em leito fixo

A partir da verificação preliminar da quantidade adsorvida do AAS na coluna de leito fixo contendo CAB, foi avaliada a aplicação dos resultados experimentais como dados de entrada para o delineamento central composto rotacional (DCCR).

Na Tabela 22 são apresentados o delineamento experimental e as variáveis respostas quanto à eficiência de adsorção do AAS no CAB obtidas nas etapas experimentais.

Tabela 22 – Delineamento experimental e variável resposta

Ensaio	Níveis reais dos fatores		Variável resposta (%)
	pH	Temperatura (°C)	Adsorção
1	10,0	40,0	73
2	8,8	50,6	68
3	8,8	29,4	71
4	6,0	40,0	79
5	6,0	55,0	65
6	6,0	25,0	65
7	3,2	50,6	81
8	3,2	29,4	80
9	2,0	40,0	89

Na Tabela 22 foi observada variação nas eficiências de adsorção entre as condições operadas, sendo a menor e maior eficiências de adsorção verificadas nos ensaios 5 e 9, respectivamente.

Os efeitos estimados para adsorção do AAS no CAB são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Efeitos estimados para adsorção do AAS

Variável (%)	Parâmetros	Efeitos	Erro Padrão ¹	T*	p-valor	Erro Padrão ²
Adsorção	Média/Intercepto	80,785	1,038	77,828	0,000	1,038
	pH (L)*	-10,948	1,352	-8,098	0,000	0,676
	pH (Q)*	0,941	1,524	0,617	0,538	0,762
	temperatura (L)	-0,757	1,547	-0,489	0,625	0,773
	temperatura (Q)	-14,518	1,691	-8,582	0,000	0,846
	pH x temperatura	-1,912	2,110	-0,906	0,366	1,054

Legenda: (L) – linear; (Q) – quadrático; ¹ Erro padrão do efeito; ² Erro padrão do coeficiente; T – t de *Student*.

O pH linear e a temperatura quadrática exerceram efeitos significativos (Tabela 23) ao nível de 5% de confiança para a adsorção do AAS, pois apresentaram p-valores inferiores a 0,05.

Na Tabela 23 foram dispostos os valores do t de *Student* e para a interpretação foi necessário consultar a tabela de t de *Student* (padrão estatístico). Com o número do grau de liberdade de 11 *versus* o grau de significância de 0,025 (bicaudal) foi obtido o valor de 3,106 na tabela de t de *Student*. Logo, os parâmetros com valores de t superiores a 3,106 e inferiores a -3,106 são significativos.

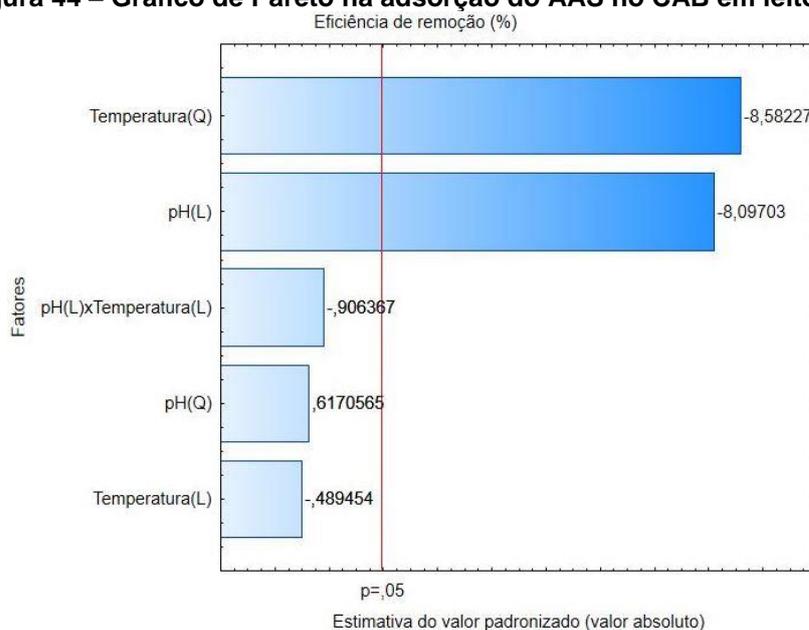
Assim, neste estudo os parâmetros não significativos foram o pH quadrático, temperatura linear e o par formado entre as duas variáveis, e desta forma o

resultado corrobora com o p-valor obtido, pois os mesmos fatores, tanto na interpretação com o p-valor quanto com o t de *Student* apontaram a mesma significância.

Na Figura 44 é apresentado o gráfico de Pareto no qual é indicada a significância dos fatores na adsorção do AAS ao nível de confiança de 95%. Nesta ilustração é possível verificar a significância das variáveis em suas formas lineares e quadráticas. As colunas horizontais que ultrapassam a delimitação do p-valor (0,05) (linha vermelha vertical) possuem significância para a adsorção do AAS.

É possível notar que os valores de pH linear (L) e temperatura quadrática (Q) interferem na adsorção do AAS no CAB em leito fixo. Estes dados corroboram os resultados obtidos com os ensaios em batelada, nos quais foram constatadas as influências individuais destas variáveis.

Figura 44 – Gráfico de Pareto na adsorção do AAS no CAB em leito fixo



A interação entre pH e temperatura não apresentou influência significativa no processo de adsorção estudado, uma vez que a combinação destes fatores obteve p-valor inferior a 0,05, e desta forma, pH e temperatura comportaram-se como variáveis independentes.

As análises de variância para adsorção são apresentadas na Tabela 24. Foram desconsiderados os fatores não significativos nas aplicações da ANOVA para os modelos de regressão.

Tabela 24 – Análise de variância para adsorção do AAS

Variável resposta (%)	Fontes de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{cal}	F _{tab}	F _{cal} /F _{tab}
Adsorção	Regressão (modelo)	7095,120	2	3547,560	73,990	2,343	31,572
	Resíduo	6664,810	139	47,950			
	Total	13862,780	141				

Legenda: F_{cal} = distribuição de Fisher calculada; F_{tab} = distribuição de Fisher tabelada com 10% de probabilidade.

Na Tabela 24, é possível verificar a significância do modelo de regressão para adsorção, tendo em vista que os valores de $F_{cal} = 73,990 > F_{tab} = 2,343$.

A partir dos resultados obtidos com os efeitos estimados, foi possível a elaboração do modelo codificado (Tabela 25) de 2ª ordem que expressa a adsorção do AAS no CAB em leito fixo.

Tabela 25 – Modelo matemático e coeficiente de determinação da adsorção (%)

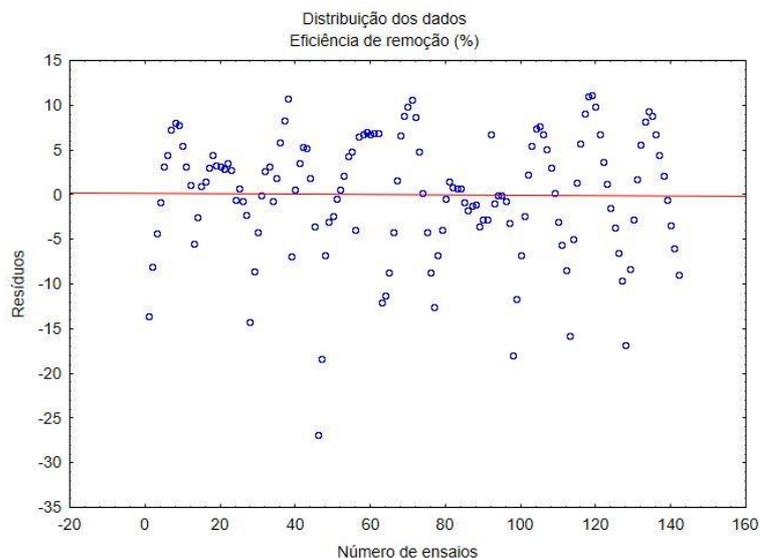
Modelo de Regressão	R ²
81,25543 – 5,38336 pH – 7,29373 T ²	0,520

Com o coeficiente de determinação (R²), 52% da variação na adsorção do AAS no CAB é explicada pelo modelo.

Para validação teórica do modelo proposto, foram realizadas as verificações de distribuição residual em função do número de ensaios realizados e da probabilidade normal em função da variável resposta (Figuras 45 e 46).

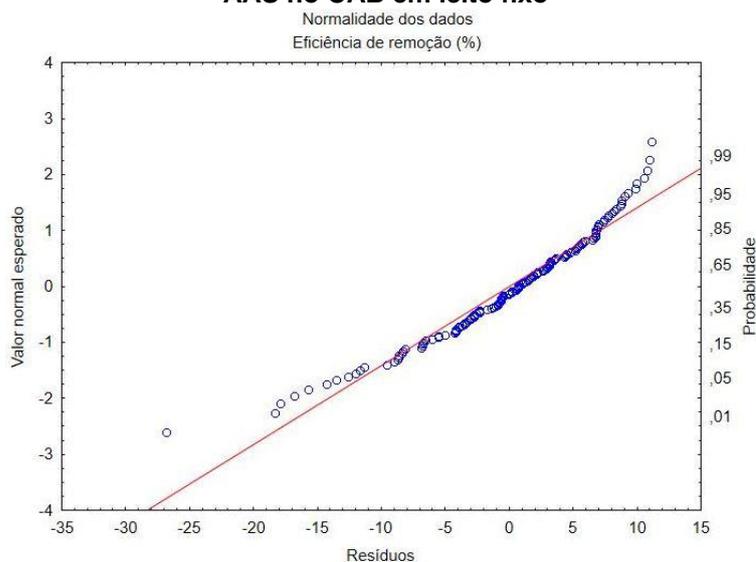
Na Figura 45 é possível verificar distribuição aleatória dos resíduos em função do número de ensaios de adsorção, indicando que os erros são independentes e igualmente distribuídos.

Figura 45 – Distribuição do residual em função dos números de ensaios de adsorção do AAS no CAB em leito fixo



Na Figura 46, verifica-se a linearidade de distribuição dos dados, próximos a reta, atestando a normalidade dos resultados e indicando que as exigências estatísticas foram atendidas pelo modelo de regressão proposto.

Figura 46 – Distribuição da normalidade em função da concentração (mg L^{-1}) para adsorção do AAS no CAB em leito fixo



Nas Figuras 47 e 48 são apresentadas superfície de resposta e curva de nível para eficiência de adsorção do AAS no CAB, respectivamente.

Foi possível verificar a existência de uma faixa ótima para cada fator e a combinação destas faixas. Isto permite identificar uma área de otimização do processo para a eficiência de adsorção do AAS na coluna de leito fixo com CAB.

Nestas figuras é possível notar que a diminuição do pH e o aumento da temperatura contribuíram para o aumento da adsorção do AAS nas condições avaliadas.

Figura 47 – Superfície de resposta da eficiência de adsorção do AAS no CAB em leito fixo

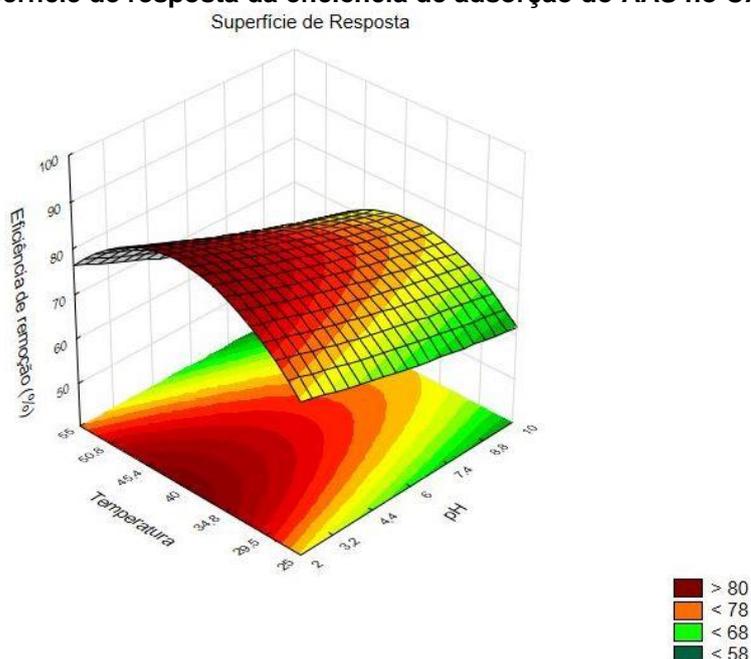
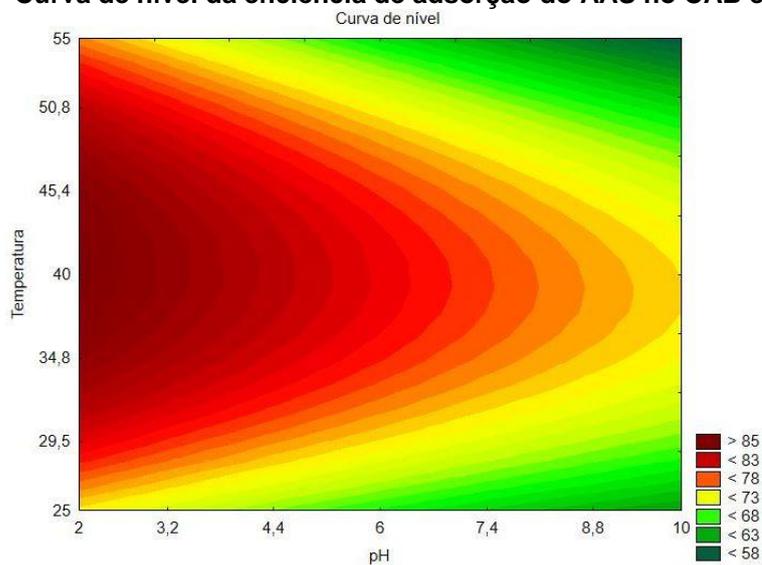


Figura 48 – Curva de nível da eficiência de adsorção do AAS no CAB em leito fixo



Percebe-se, portanto, que a região que melhor representou a adsorção do AAS no CAB em coluna de leito fixo deu-se em pH ácido, com variação ótima entre os valores de 2,0 a 3,5, sendo que quanto mais ácido o meio, maior a capacidade de adsorção.

A temperatura ótima foi verificada entre 35 e 45 °C, e desta forma, o par ótimo (pH x temperatura) de remoção foi determinado pelo ponto central, resultante da combinação pH 2,0 e temperatura 40 °C.

Estes resultados obtidos para adsorção do AAS na coluna de leito fixo contendo CAB, nas condições avaliadas no DCCR corroboram parcialmente os resultados obtidos pelos ensaios de adsorção em batelada, uma vez que a maior eficiência foi observada na temperatura de 55 °C.

Portanto são necessários mais estudos de adsorção para verificação da adsorção do AAS em coluna de leito fixo contendo CAB.

6 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos no decorrer do desenvolvimento desta pesquisa, foi possível concluir que:

A partir da caracterização físico-química dos adsorventes, constatou-se que as amostras do carvão ativado de babaçu *in natura* (CAA) e funcionalizado com ácido nítrico (CAB) são predominantemente microporosas, apresentando valores da massa específica aparente e dos teores de cinzas, umidade e material volátil que contribuem para o processo de adsorção. Além disto, verificou-se que a funcionalização química proposta não povocou importantes alterações na estrutura física no adsorvente.

Os valores de pH_{PCZ} de 4,5 para o CAA e de 6,4 para o CAB influenciaram a adsorção reduzindo a quantidade adsorvida do AAS nos ensaios com valores de pH próximos a estes.

Com as análises da MEV foi possível identificar a morfologia dos adsorventes, comprovando a característica microporosa com grande distribuição e volume de poros em ambos os materiais.

A análise de FTIR, combinada com a análise elementar e grupos funcionais pelo método de Bohem contribuíram na identificação dos grupos funcionais predominantes na superfície de contato dos adsorventes de sendo que os compostos fenólicos foram predominantes em CAB, relacionados principalmente com as vibrações na região de 3400 cm^{-1} . Os grupos básicos predominantes em CAA e a redução das vibrações em todas as bandas verificadas indica a reação destes compostos com o ácido nítrico.

Com a execução dos ensaios cinéticos de adsorção foram verificadas significativas diferenças entre os adsorventes, porém o tempo de equilíbrio da adsorção foi de 180 minutos em ambos os materiais.

Nos ajustes cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem verificou-se maior quantidade do AAS adsorvida em pH ácido no CAB, e inviável a adsorção em pH_{PCZ} 6,4 e em pH 10,0 devido à influencia da repulsão eletrostática no processo. Para o CAA a cinética de adsorção ocorreu favoravelmente em todos os valores de pH, embora com maior eficiência em meio ácido, fato que também pode estar associado à repulsão/atração eletrostática. Desta forma, o modelo ao qual os

dados apresentaram melhor ajuste foi o de pseudo-segunda ordem, com quantidade máxima adsorvida de $89,873 \text{ mg g}^{-1}$ no CAB em pH 2,0 e de $65,148 \text{ mg g}^{-1}$ no CAA em pH 3,5.

Os resultados obtidos com os ensaios de equilíbrio de adsorção indicam que as quantidades máximas adsorvidas do AAS foram de $119,80 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 3,5 no CAB, e de $115,80 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 2,0 no CAA com melhor ajuste no modelo de Langmuir. Estes dados representam que a capacidade de adsorção do AAS foi de aproximadamente 80% no CAB e 70% no CAA.

Quanto aos parâmetros termodinâmicos, embora ambos adsorventes tenham apresentado as mesmas características termodinâmicas de ΔG^0 e ΔH^0 negativos e ΔS^0 positivo, verificou-se que este parâmetro exerce influência significativa no processo de adsorção, uma vez que o CAB apresentou melhor condição de adsorção do AAS com o aumento da temperatura. Por outro lado, o aumento da temperatura influenciou negativamente a adsorção no carvão ativado funcionalizado quimicamente. Além disto, a reação termodinâmica de adsorção tem comportamento espontâneo e exotérmico, indicando afinidade entre os componentes do sistema.

Estes resultados evidenciam o processo de adsorção em monocamada, dominado por ligações fortes, de natureza química e em maioria, irreversível. Além disto, foi possível verificar mediante ensaios de bancada, que pH e temperatura exercem grande influência na capacidade adsorptiva dos sistemas.

A partir da análise dos resultados obtidos com os ensaios de dessorção, pode-se verificar a influência das ligações físicas no processo. Embora os regenerantes utilizados tenham sido diferentes, a quantidade do AAS dessorvido do CAB foi maior do que a verificada para o CAA, indicando presença de ligações fracas e reversíveis associadas ao processo de adsorção do AAS neste material. O pH ótimo de dessorção verificado no CAB foi o $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 6,4$, enquanto que no CAA este valor permaneceu ácido (2,0).

O ajuste cinético de pseudo-primeira ordem melhor representou a dessorção correspondendo a aproximadamente 25% e 10% de dessorção do AAS no CAB e no CAA, respectivamente, com tempo de equilíbrio de 100 minutos. A influência das ligações químicas no processo de adsorção do AAS no CAA ficou evidente na dessorção, pois a capacidade de regeneração deste material foi bastante reduzida. Além disto, foi possível verificar que a velocidade de adsorção é maior que a velocidade de dessorção.

Na dessorção o ajuste de equilíbrio de Langmuir-Freundlich (Sips) indicou quantidades máximas dessorvidas do AAS de $85,213 \text{ mg g}^{-1}$ no CAB e $81,310 \text{ mg g}^{-1}$ no CAA. Com os resultados termodinâmicos obtidos, verificou-se que a reação de dessorção é exotérmica e não espontânea, indicando falta de afinidade entre os componentes do sistema.

Após a execução dos ciclos, os percentuais médios verificados de adsorção e dessorção foram de 92% e 75% no CAB e de 72% e 10% no CAA, respectivamente, indicando a maior eficiência do CAB no processo de adsorção do AAS e posterior reutilização do adsorvente.

Além disto, constatou-se que nas condições ótimas de pH e temperatura, cada grama do CAB e do CAB são capazes de adsorver 2,05 mg e 1,61 mg do AAS, ou seja, o CAB é aproximadamente 78% mais eficaz que o CAA no processo de adsorção em condições ácidas.

A verificação preliminar da capacidade de adsorção do AAS em coluna de leito fixo com CAB corroborou os resultados obtidos nos ensaios em bancada, sendo obtido par ótimo de pH e temperatura de 2,0 e $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Como sugestão para os trabalhos futuros, são propostos:

- Verificar a capacidade de adsorção do CAB e CAA com outros fármacos;
- Realizar ensaios de adsorção do AAS no CAB e CAA em coluna de leito fixo;
- Verificar a adsorção de diferentes moléculas combinadas em CAB;
- Verificar o comportamento da dessorção em coluna de leito fixo;
- Avaliar a viabilidade de reutilização dos adsorventes estudados por meio de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV);
- Verificar o comportamento da dessorção do AAS no CAA utilizando diferentes regenerantes e;
- Validar o modelo proposto no DCCR.

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12076: Carvão ativado pulverizado - Determinação da massa específica aparente – Método de ensaio. Código Secundário: MB 3413. Rio de Janeiro, 1991.

_____. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12077: Carvão ativado pulverizado – Determinação da umidade. Código Secundário: MB 3414. Rio de Janeiro, 1991.

_____. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 2133: Carvão Ativado Pulverizado – Especificação. Rio de Janeiro, 1991(B).

_____. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR NM 248: Agregados – Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

ACOSTA, R.; FIERRO, V.; YUSO, A. M. de; NABARLATZ, D.; CELZARD, A. Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char. **Chemosphere**, v. 149, p. 168-176, 2016.

ALBERTINI, S.; CARMO, L.F. do; PRADO FILHO, L.G. do. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 113-118, 2007.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

ÁLVAREZ - TORRELLAS, S.; LOVERA, R. G.; ESCALONA, N.; SEPÚLVEDA, C.; SOTELO, J. L.; GARCÍA, J. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p.788–798, 2015.

ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; PERES, J. A.; GIL-ÁLVAREZ, V.; OVEJERO, G.; GARCÍA, J. Effective adsorption of non-biodegradable pharmaceuticals from hospital wastewater with different carbon materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 319-329, 2017.

AMÉRICO, J. H. P.; TORRES, N. H.; AMÉRICO, G. H. P.; CARVALHO, S. L. Ocorrência, destino e potenciais impactos dos fármacos no ambiente. **SaBios: Revista Saúde e Biologia**, v. 8, n. 2, p.59-72, 2013.

AMORIM, W. B. de. **Estudo do processo de dessorção de cromo hexavalente presente em algas marinhas provenientes do processo de bioissorção**. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia Química. Campinas, São Paulo, 2000.

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science and Technology**, v. 47, n. 1, p. 185-190, 2003.

ANTUNES, M.; ESTEVES, V. I.; GUÉGAN, R.; CRESPO, J. S.; FERNANDES, A. N.; GIVANELA, G. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 114–121, 2012.

ANTUNES, S.; SANTA, G.; MELO, F. **Determinação do ácido acetilsalicílico num comprimido por espectroscopia de absorção molecular**. Mestrado (Engenharia Biológica). Insitituto Superior Técnico, Lisboa, 2008.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC 306/04**. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=13554>. Acesso em: 14 de abril 2015.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.18, n.3, 187-204, 2013.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **D 2866 – 94: Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon**. 1999.

_____. American Society for Testing and Materials. **D 5832 – 98: Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples**. 2003.

_____. American Society for Testing and Materials. **D 2867 – 04: Standard Test Method for Moisture in activated Carbon**. 2004.

_____. American Society for Testing and Materials. **E 1252 – 98: Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis**. 2013.

ASSUMPÇÃO, G. A.; POÇO, J. G. R.; FERNANDÉZ-FELISBINO, R.; CARDOSO, D. GOMES, E.L. Study of acetylsalicylic acid adsorption using molecular sieves. **Adsorption Science and Technology**, v. 33, n. 2, p. 203-221, 2015.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. v.1, VII ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

BAETTKER, E. C. **Avaliação do desempenho de filtros anaeróbios preenchidos com diferentes meios suportes no tratamento de água residuária sintética**. 2015. 132 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

BANDOSZ, T. J.; ANIA, C. O. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. **Interface Science and Technology**, v. 7, p. 159-229, 2006.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. Ed Taylos e Francis Group LCC, 497 f., 2005.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – a review, *Chemical Engineer*, v. 157, p. 277–296, 2010.

BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; SILLANPAA, M. Fluoride removal from water by adsorption – a review, *Chemical Engineer*, v. 171, p. 811–840, 2011.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373, 1951.

BARTON, J.R.; SIBAI, B.M. Low-dose aspirin to improve perinatal outcome. **Clinical Obstetrics & Gynecology**, v. 34, p. 251-261, 1991.

BASTA, N.; ONDREY, G.; MOORE, S. Adsorption holds its own: new sorbents and processes are breathing new life into a venerable unit operation. **Chemical Engineering**, v. 101, n. 11, p. 1994 p. 39-43, 1994.

BAUMAN, R. P. **Introdução ao equilíbrio termodinâmico**. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA., p. 14, 1972.

BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCÍA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; VEGAS FERNÁNDES, F. J. Bisphenol a removal from water by activated carbon. effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, n. 16, p. 6246-6250, 2005.

BENINATI, S.; SEMERARO, D.; MASTRAGOSTINO, M. Adsorption of paracetamol and acetylsalicylic acid onto commercial activated carbons. **Adsorption Science & Technology**, v. 26, n. 9, p. 721-734, 2008.

BERGER, K.; PETERSEN, B.; BUENINGPFAUE, H. Persistence of drugs occurring in liquid manure in the food chain. **Archiv Für Lebensmittelhygiene**, v. 37, n. 4, p. 99-102, 1986.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BOHEM, H. P. Surface oxides on carbon and their assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145-149, 2002.

BORBA, C.E.; SILVA, E.A.; FAGUNDES-KLEN, M.R.; KROUMOV, A.D.; GUIRARDELLO, R. Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution. **Journal Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 366-372, 2008.

BRANDÃO, P. C.; SOUZA, T. C.; FERREIRA, C. A.; HORI, C. E.; ROMANIELO, L. L. Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente de derivados do petróleo contaminantes de efluentes In.: ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO, 6, 2006, Maringá, PR, **Anais...** Maringá, PR, 2006.

BRASIL, **Lei nº. 5.991, de 17 de dezembro de 1973**. Dispõe sobre o Controle Sanitário do Comércio de Drogas, Medicamentos, Insumos Farmacêuticos e Correlatos, e dá outras Providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 19 de dezembro de 1973.

_____. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Poder Executivo, Brasília, DF, 18 mar. 2005. 53, pag. 58-63.

_____. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Poder Executivo, Brasília, DF, 16 mai. 2011. 92, pag. 89.

_____. Portaria Ministério da Saúde nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Poder Executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011, pag. 39.

BRENOL, J. C. T.; XAVIER, R. M.; MARASCA, J. Antiinflamatórios não hormonais convencionais. **Revista Brasileira de Medicina**, v. 57, p. 33-40, 2000.

BROWN, N. W.; ROBERTS, E. P. L.; GARFORTH, A. A.; DRYFE, R. A. W. Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbent loaded with Crystal violet dye. **Electrochimica Acta**. v. 49, n. 20, p. 3269-3281, 2004.

CABRITA, I. R. C. **Carvões ativados para remoção de compostos farmacêuticos em meio aquoso**. 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica). Departamento de Química e Bioquímica - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.

CARVALHO, D. S. de. **Estudo da dessorção seletiva do corante reativo em carvão ativado**. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química Tecnológica). Departamento de Engenharia Química - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

CABRITA, I. RUIZ, B.; 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, n. 3, p. 249–255, 2010.

CAO, Y.; GU, Y.; WANG, K.; WANG, X.; GU, Z.; AMBRICO, T.; CASTRO, M. A.; LEE, J.; GIBBONS, W.; RICE, J. A Adsorption of creatinine on active carbons with nitric acid hydrothermal modification. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 66, p. 347-356, 2016.

CASTRO, L. A. S. de, **Processamento de amostras para microscopia eletrônica de varredura**. Embrapa Clima Temperado, Pelotas R/S, 2002.

CASTRO, C. G. S. O. de; MOSEGUI, G. B. G.; PEIXOTO, M. A. P.; CASTILHO, S. R. de; LUIZA, V. L. **Estudos de utilização de medicamentos: noções básicas**. Editora Fiocruz, Rio de Janeiro, 2000.

CHAO, H. P.; CHANG, C. C.; NIEVA, A. Biosorption of heavy metals on *Citrus maxima* peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3408–3414, 2014.

CHIA, L.; RICKETTS, S. **Basic techniques and Experiments in Infrared an FTIR spectroscopy**. Norwalk, Conn., 1988.

CIONEK, C. A.; CARVALHO, D. S.; BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. Avaliação de carvão ativado de Babaçu para a adsorção seletiva de corante reativo BF-5G. In: **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Florianópolis. 2014. p. 1-8.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2003.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. CRC Press LLC, p. 190, 1998.

DE COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L.. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1272-1285, 2015.

COUTO JUNIOR, O. M. **Adsorção de cafeína e paracetamol em carvão ativado funcionalizado**. 2014. 278 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

COUTO JUNIOR, O.; MATOS, I.; FONSECA, I. M. da; ARROYO, P. A.; SILVA, E. A. da; BARROS, M. A. S. D. de. Effect of Solution pH and Influence of Water Hardness on Caffeine Adsorption onto Activated Carbons. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, n. 1, p. 68-77, 2015.

CRESTANA, G. B.; SILVA, J. H. Fármacos residuais: panorama de um cenário negligenciado. **Revista Internacional do Direito e Cidadania**, v. 9, p. 55-65, fev. 2011.

DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; BALLEJO, R. R.; DI BERNARDO, L. Pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular para remoção dos herbicidas Diuron e Hexazinona de água subterrânea. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.14, n.3, p. 373-380, 2009.

DARWEESH, T. M.; AHMED, M. J. 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.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras**. Editora: EDIPUCRS. 60 f. Porto Alegre, 2007.

DEL PIERO, P. B.; RIBEIRO, A. V. F. N.; RIBEIRO, J. N. Uso de adsorvente natural para remoção de fármaco em águas. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO IFES, 4 E JORNADA DE INICIAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E INOVAÇÃO DO IFES, 2. Vitória, ES, 2009, **Anais...** Vitória, ES, 2009.

DEL VECCHIO, P.; FÉRIS, L. A.; HARO, N. K.; BONETTO, M. M. Adsorption studies of acetylsalicylic acid onto activated carbon: kinetics and equilibrium. In: The 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies, 2017, Florianópolis. Proceedings of The 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies,. v. 1. p. 1-4, 2017.

DEMIRBAS, E.; DIZGE, N.; SOLUK, M. T.; KOBAY, M. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2, p. 480-487, 2009.

DINÇ, E. The spectrophotometric multicomponent analysis of a ternary mixture of ascorbic acid, acetylsalicylic acid and paracetamol by double divisor-ratio spectra derivative and ratio spectra-zero crossing methods. **Talanta**, v. 48, n. 5, p. 1145-1157, 1999.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Series on Chemical Engineering: Australia. v. 2, p. 913, 1998.

DUBEY, S. P.; DWIVEDI, A. D.; LEE, C.; KNOW, Y. SILLANPAA, M.; MA, L. Q. Raspberry derived mesoporous carbon-tubules and fixed-bed adsorption of pharmaceutical drugs. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 1126-1132, 2014.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREENBERG, A. E. (Ed.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation. Washington, DC, USA, 2005.

EKPEGHERE, K. I.; LEE, J.; KIM H.; SHIN, S.; OH, J. Determination and characterization of pharmaceuticals in sludge from municipal and livestock wastewater treatment plants. **Chemosphere**, v. 168, p. 1211-1221, 2017.

ERBA, C. M.; TANGERINO, E. P.; CARVALHO, S. L. de; ISIQUE, W. D. Remoção de diclofenaco, ibuprofeno, neproxeno e paracetamol em filtro ecológico seguido por filtro de carvão granular biologicamente ativado. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 17, n. 2, p. 137-142, 2012.

ESSANDOH, M.; KUNWAR, B.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D.; MLSNA, T. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 219-227, 2015.

FARRÉ ML, FERRER I, GINEBRED A, FIGUERAS M, OLIVELLA L, TIRAPU L, VILANOVA M, BARCELO D. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. **Journal of Chromatography A**, v. 938, n. 1-2, p.187-197, 2001.

FERRARI, R. A.; COLUSSI, F.; AYUB, R. A. Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá-aproveitamento das sementes. **Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal**, v. 26, n. 1, p. 101-102, 2004.

FERREIRA, R. C.; COUTO JUNIOR, O. M.; CARVALHO, K. Q.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. Effect of solution pH on the removal of paracetamol by activated carbon of dende coconut mesocarp. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 29, n. 01, p. 47-53, 2015a.

FERREIRA, R. C.; LIMA, H. H. C. de; CÂNDIDO, A. A.; COUTO JUNIOR, O. M.; ARROYO, P. A.; CARVALHO, K. Q. de; GAUZE, G. F.; BARROS, M. A. S. Adsorption of paracetamol using activated carbon of dende and babassu coconut mesocarp. **International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering**, v. 9, n, 7, p. 575-580, 2015b.

FERREIRA, R. C. **Mecanismo de adsorção de paracetamol em carvões nacionais**. 2015. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, 2015.

FERREIRA, J. C. R. **Remoção de micropoluentes emergentes em efluentes sanitários através de carvão ativado**. 2011. 162 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

FERRIT, M.; DEL VALLE, C.; MATÍNEZ, F. The study of the influence of surfactant charge on alkaline hydrolysis reactions of acetylsalicylic acid (ASA) and trifusal (TFL) using spectrophotometric methods. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 31, n. 3, p. 211-220, 2007.

FOUST, S. A. WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDRESSEN, L. B. **Principles of Unit Operations**. 2ª Edição, Editora: LTC - Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, RJ, p. 670, 1982.

FRANCO, M. A. E.; DE CARVALHO, C. B.; BONETTO, M. M.; DE PELEGRINI SOARES, R.; FÉRIS, L. A. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 947-956, 2017.

FREITAS, A. F. de. **Estudo da adsorção de ácidos carboxílicos em diferentes materiais adsorventes**. 2005. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2005.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, n. 385471, p. 1100-1107, 1906.

FROUWS, M. A.; HERK-SUKEL, M. P.P. van; MAAS, H. A.; VAN DE VELDE, C. J. H.; PORTIELJE, J. E. A.; LIEFERS, G.; BASTIAANNET, E. The mortality reducing effect of aspirin in colorectal cancer patients: Interpreting the evidence. **Cancer Treatment Reviews**, v. 55, p. 120-127, 2017.

GALHETAS, M.; MESTRE, A. S.; PINTO, M. L.; GULYURTLU, I.; LOPES, H.; CARVALHO, A. P. Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 344-351, 2014.

GALO, A. L.; COLOMBO, M. F. Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa. **Química Nova**, v.32, n.2, p. 488-492, 2009.

GAO, J. F.; ZHANG, Q.; SU, K.; WANG, J. H. Competitive biosorption of Yellow 2G and Reactive Brilliant Red K-2G onto inactive aerobic granules: Simultaneous determination of two dyes by first-order derivative spectrophotometry and isotherm studies. *Bioresource technology*, v. 101, n. 15, p. 5793-5801, 2010.

GARRISON A. W.; POPE J. D.; ALLEN F. R. GC/MS Analysis of organic compounds in domestic wastewaters. In: Keith CH (ed) Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water; **Ann Arbor Science Publishers**, Ann Arbor, MI, p 517-556. 1976.

GEANKOPLIS, C.J. **Procesos de transporte y operaciones unitarias**. 3.ed. Mexico, CECSA, 1998.

GEROLA, G. P.; DRAGUNSKI, G.C. Adsorção de Cu²⁺ em resíduos de casca de maracujá in natura e modificados quimicamente. In: REUNIÃO ANUAL DE QUÍMICA, 34. 2011, **Anais eletrônicos...** Florianópolis, SC, 2011. Disponível em: <file:///E:/PPGCTA/f%C3%A1rmacos/gerola%202015%20maracuj%C3%A1.pdf>, Acesso em: 14 mar. 2015.

GILES, C. 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.**, n. 111, p. 3973–3993, 1960.

GOMES, V. da C. **Influência de dureza e ph na capacidade adsortiva de diuron em carvão ativado granular**. 2013. 118 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Centro de Ciências Exatas Naturais e Tecnologias, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2013.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**. 1^a ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora LTDA., v. 4, p. 311-315, 1988.

GOOSSENS, H.; FERRECH, M.; STICHELE, R. V.; ELSEVIRE, M. Outpatient antibiotic use in Europe and association with resistance: a cross-national database study. **The Lancet**, v. 365, n. 9459 p. 579-587, 2005.

GRAEBIN, G. O.; VEIT, M. T.; SILVA, G. M. C.; GNÇALVES, G. C.; KLEN, M. R. F. Utilização do bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente do metal níquel. In:... **Anais**, Encontro Brasileiro sobre Adsorção, X, Guarujá, 2014.

GREGG, S. J.; SING., K. S. W. **Adsorption Surface Area and Porosity**. 2 ed, London, p. 371, 1982.

HALLING-SORENSEN, B.; NIELSEN, S. N.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, L. F.; HOLTEN LIITZHOF, H. C.; JORGENSEN, S. E. Occurrence, Fate and Effects of

Pharmaceutical Substances in the Environment - A Review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.

HARDMAN, J. G.; LIMBIRD, L. E.; GILMAN, A. G. Goodman e Gilman: **As bases farmacológicas da terapêutica**. 10 ed. Rio de Janeiro: McGraw-Hill. p.1647. 2003.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, n. 1, p.5-17, 2002.

HERNÁNDEZ-CALDERON, I.; GONZALÉS-HERNÁNDEZ, J.; LUENGO, C. A. Espectroscopia no infravermelho de carvões minerais naturais e tratados termicamente. **Revista Brasileira de Física**, v. 12, n. 1, p. 161-188, 1982.

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Sciences**, Kansas City, v. 20, n. 2, p. 337-341, 1977.

HINES, A. L., MADDOX, R. N., **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**, Prentice-Hall PTR, New Jersey, p.542, 1985.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorptions systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681-689, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, n. 1-4, p. 1-33, 2002.

HONÓRIO, J. F. **Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis**. 2013. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro De Engenharias e Ciências Exatas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

HUANG, G.; SHI, J. X.; LANGRISH, T. A. G. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using activated carbon modified with nitric acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, n. 2, p. 434-439, 2009.

HUNTER, R. J. **Introduction to modern colloid science**. New York: Oxford University Press, 1993.

HUSSAIN, M. A.; ABBAS, K.; LODHI, B. A.; SHER, M.; ALI, M.; TAHIR, M. N.; TREMEL, W.; IQBAL, S. Fabrication, characterization, thermal stability and nanoassemblies of novel pollulan-aspirin conjugates. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p.1597–1603, 2017.

HYDER, A.H.M.G.; SHAMIM, A. B.; EGIEBOR, N. O. Adsorption isotherm and kinetic studies of hexavalent chromium removal from aqueous solution onto bone char. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1329-1336, 2015.

IOVINO, P.; CANZANO, S.; CAPASSO, S.; ERCT, A.; MUSMARRA, D. A modeling analysis for the assessment of ibuprofen adsorption mechanism onto activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 360–367, 2015.

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. 32–38, 2009.

ISLAM, M. S.; ANG, B. C.; GHAREHKHANI, S.; AFIFI, A. B. M. Adsorption capability of activated carbon synthesized from coconut shell. **Carbon Letters**, v. 20, n. 1, p. 1-9, 2016.

IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, **Recommendations. Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JACQUES, R. A.; LIMA, E. C.; DIAS, S. L. P.; MAZZOCATO, A. C.; PAVAN, F. A. Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 57, n. 1, p. 193–198, 2007.

JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M. C. S.; ARAUJO, L. P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 1, p. 41-47, 2005.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J., Active Carbon. **AIChE Journal**, v. 38, n. 12, p. 1998, 1992.

JIANG, Z.; LIU, Y.; SUN, X.; TIAN, F.; SUN, F.; LIANG, C.; YOU, W.; HAN, C.; LI, C. Activated Carbons Chemically Modified by Concentrated H₂SO₄ for the Adsorption of the Pollutants from Wastewater and the Dibenzothiophene from Fuel Oils. **Langmuir**, v. 19, n. 3, p. 731-736, 2003.

JODEH, S.; ABDELWAHAB, F.; JARADAT, N.; WARAD, I.; JODEH, W. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using *Cyclamen persicum* tubers based activated carbon (CTAC). **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 20, p. 32-38, 2016.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water Research**, v. 43, n. 2, p. 363-380, 2009.

KHAMIS, M.; KARAMAN, R.; AYYASH, F.; QTAIT, A.; DEEB, O.; MANSSRA, A. Efficiency of advanced membrane wastewater treatment plant towards removal of aspirin, salicylic acid, paracetamol and p-aminophenol. **Journal of Environmental Science and Engineering**, v. 5, n. 2, p. 121-137, 2011.

KILIC, M.; APAYDIN-VAROL, E.; PÜTÜN, A. E. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 1, p. 397-403, 2011.

KIM, S. D.; CHO, J.; KIM, I. S.; VANDERFORD, B. J.; SNYDER, S. A. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. **Water Research**, v. 41, n. 5, p. 1013-1021, 2007.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, 2002.

KOOHSHEKAN, B.; DIVISALAR, A.; SAIEDIFAR, M.; SABOURY, A. A.; GHALADARI, B.; SEYEDARABI, A. Protective eddects os aspirin on the function of bovine liver catalase: A spectroscopy and molecular docking study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 8-15, 2016.

KÜMMERER, K. Pharmaceuticals in the Environment. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 35, p. 57-75, 2010.

KYZAS, G. Z.; LAZARIDIS, N. K.; MITROPOULOS, A. Ch. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. **Chemical Engineering Journal**, n. 189–190, p. 148–159, 2012.

KYZAS, G. Z.; LAZARIDIS, N. K.; DELIYANNI, E. A. Oxidation time effect of activated carbons for drug adsorption. **Chemical engineering journal**, v. 234, p. 491-499, 2013.

KYZAS, G. Z.; KOSTOGLU, M. Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review. **Materials**, v. 7, n. 1, p. 333-364, 2014.

KYZAS, G.Z.; LAZARIDIS, N. K.; KOSTOGLU, M. Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: Experiments and phenomenological modeling. **Chemical Engineering Journal**, n. 248, n. 1, p. 327–336, 2014.

KYZAS, G. Z.; DELIYANNI, E. A. Modified activated carbons from potato peels as green environmental-friendly adsorbents for the treatment of pharmaceutical effluents. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 97, p. 135 - 144, 2015.

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.

KYZAS, G. Z.; DELIYANNI, E. A.; MATIS, K. A. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: cobalt ions removal by adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 490, p. 74-83, 2016.
LAGERGREN, S. Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungl. Svenska vetenskapsakademiens, **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LAM, A.; SIERRA, L. R.; ROJAS, G.; RIVERA, A.; RODRÍGUEZ-FUENTES, G.; MONTERO, L. A. Theoretical study of the physical adsorption of aspirin on natural clinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 23, n. 5, p. 247–252, 1998.

LAMBRECHT, R.; BARROS, M. A. S. D.; COSSICH, E. S.; SILVA, E. A.; MATTA, G. K. L.; STACHIW, R. Adsorption of reactive blue 5G dye by activated carbon and pyrolyzed shale oil residue. **Adsorption Science & Technology**, v. 25, n. 10, p. 741-749, 2007.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, 1916.

LAROUS, S.; MENIAI, A. -H. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 24, p. 10380–10390, 2016.

LIAO, P.; ZHAN, Z.; DAI, J.; WU, X.; ZHANG, W.; WANG, K.; YUAN, S. Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: a batch and fixed-bed column study. **Chemical engineering journal**, v. 228, p. 496-505, 2013.

LIM, H. K.; TENG, T. T.; IBRAHIM, M. H.; AHMAD, A.; CHEE, H. T. Adsorption and removal of zinc (II) from aqueous solution using powdered fish bones. **APCBEE Procedia**, v. 1, p. 96-102, 2012.

LIMA, L. S.; QUINÁIA, S. P.; MELQUIADES, F. L.; DE BIASI, G. E. V.; GARCIA, J.R. Characterization of activated carbons from different sources and the simultaneous adsorption of Cu, Cr, and Zn from metallurgic effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 421–430, 2014.

LIMA, H. H. C. de. **Funcionalização ácida de carvão ativado para remoção de fármacos**. 2016. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016.

LOPES, C. W.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C.; FINGER, P. H.; DALLAGO, R. M.; PENHA, F. G. Synthesis and characterization of activated carbons derived from corn cob. **Perspectiva**, v. 37, n. 139, p. 27-35, 2013.

LORENZI, H. **Frutas Brasileiras e Exóticas Cultivadas**. 2 ed. Instituto Plantarum. 2009.

LORENZI, H.; NOBLICK, L.R.; KAHN, F.; FERREIRA, E. **Flora brasileira – Arecaceae (palmeiras)**. Nova Odessa: Plantarum, 2010.

LOUREIRO, L. F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. 2012. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória 2012.

LUGO-LUGO, V.; BARRERA-DÍAZ, C.; UREÑA-NÚÑEZ, F.; BILYEU, B.; LINARES-HERNÁNDEZ, I. Biosorption of Cr (III) and Fe (III) in single and binary systems onto pretreated orange peel. **Journal of Environmental Management**, v. 112, p. 120-127, 2012.

MAIA, G. D. **Contribuição ao estudo termodinâmico das soluções de ácido acetilsalíclico**. 2007. 180 f. Doutorado (Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, SP, 2007.

MANSOURI, H.; CARMONA, R. J.; GOMIS-BERENQUER, A.; SOUSSI-NAJAR, S.; OUEDERNI, A.; ANIA, C. O. Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 449, p. 252-260, 2015.

MARIN, P.; BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, S. P. D. DE; PASSAIA, N.; FIGUEIREDO, L. S. Avaliação do efeito da temperatura, ph e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5G. **Engevista**, v. 17, n. 1, p. 59-68, 2015.

MARIÍN, S. L. A.; ROCHA, R. D.C. da; LIMA, V. A de. Caracterização físico-química de bagaço de maçã para sua posterior utilização como adsorvente. **Synergismus scyentifica UTFPR**, v. 10, n. 01, 2015.

MARQUES, S. C. R.; MARCUZZO, J. M.; BALDAN, M. R.; MESTRE, A. S.; CARVALHO, A. P. Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration. **Chemical Engineering Journal**, v. 321, p.233–244, 2017.

MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; SOUZA, J. V. T. M. de; DRAGUNSKI, D. C. Utilização da casca de laranja como adsorvente de chumbo. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 33. Aguas de Lindóia, SP, 2010.

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 23, p. 1537-1546, 2008.

MCKAY G.; BINO M. J. Fixed bed adsorption for the removal of pollutants from water, **Environmental Pollution**, v. 66, p. 33-53, 1990.

MEDEIROS, H. L. de S. **Estudo da adsorção de cálcio e estrôncio da água produzida utilizando carvão babaçu**. 2015. 144 f. Dissertação (Mestrado em

Ciência e Engenharia do Petróleo) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MENDOZA-CARRASCO, R.; CUERDA-CORREA, E. M.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C.; GÓMEZ-SERRANO, V. Preparation of high-quality activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) bottle waste. Its use in the removal of pollutants in aqueous solution. **Journal of environmental management**, v. 181, p. 522-535, 2016.

MESTRE, A. S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J. M. F.; CARVALHO, A. P. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. **Carbon**, v. 45, n 10, p. 1979-1988, 2007.

MESTRE, A. S.; PINTO, M. L.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J. M. F.; CARVALHO, A. P. Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons. **Carbon**, v. 48, n. 4, p. 972-980, 2010.

MESTRE, A. S.; BEXIGA, A. S.; PROENÇA, M.; ANDRADE, M.; PINTO, M. L.; MATOS, I.; FONSECA, I. M.; CARVALHO, A. P. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K_2CO_3 Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 8253–8260, 2011.

MIMURA, A. M. S.; SALES, J. R. C.; PINHEIRO, P. C. Atividades experimentais simples envolvendo adsorção sobre carvão. **Química nova na escola**, v. 32, n. 01, p. 53-56, 2010.

MOHAN, S.; SREELAKSHMI, G. Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 75–82, 2008.

MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment International**, v.35, n. 5, p. 803–814, 2009.

MONDAL, S.; BODBE, 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 Environmental Management** , v. 182, p. 581-594, 2016.

MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. 2009. 135 f. Tese (Doutorado) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n. 2, p. 207–211, 2005.

MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; CARRASCO-MARÍN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, v. 38, n. 14, p. 1995-2001, 2000.

MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L. Heavy metal ions adsorption from wastewater using activated carbon from orange peel. **Journal of Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 926-937, 2012.

MORO, T. R.; HENRIQUE, F. R.; MALUCELLI, L. C.; OLIVEIRA, C. M. R. de; CARVALHO FILHO, M. A. da S.; VASCONCELOS, E. C. de. Adsorption of pharmaceuticals in water through lignocellulosic fibers synergism. **Chemosphere**, v. 171, p. 57-65, 2017.

MOTTA, G. K. L.; BARROS, M. A. S. D.; LAMBRECHT, R.; SILVA, E. A. da; LIMA, O. C. da M. Dynamic isotherms of dye in activated carbon. **Materials Research**, v. 11, n. 3, p. 365-369, 2008.

MOURÃO, P. A. M.; LAGINHAS, C.; CUSTÓDI, F.; NABAIS, J. M. V.; CARROTT, P. J. M.; CARROTT, M. M. L. R. Influence of oxidation process on the adsorption capacity of activated carbons from lignocellulosic precursors. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 2, p. 241–246, 2011.

MPHAHLELE, K.; ONYANGO, M. S.; MHLANGAC, S. D. Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe/N-CNT/b-cyclodextrin nanocomposites synthesized via a benign microwave assisted method. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2619–2630, 2015.

MULROY, A. Monitoring and analysis of water and wastes. **Water Environmental & Technology**, v.13, n. 2, p. 32-36, 2001.

NANDESHWAR, S. N.; MAHAKALAKAR, A. S.; GUPTA, R. R.; KYZAS, G. Z. Green activated carbons from different waste materials for the removal of iron from real

wastewater samples of Nag River, India. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 688-692, 2016.

NAPOLEÃO, D. C.; SILVA, R. F.; SILVA, P. T. S.; BENACHOUR, M.; SILVA, V. L. da. Degradação de contaminante emergente (Ácido Acetilsalicílico) utilizando processo foto-fenton. **In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 26, 2011.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção - Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), p. 256, 2014.

NAZARI, G.; ABOLGHASEMI, H.; ESMAIELI, M.; POUYA, E. S. Aqueous phase adsorption of cephalixin by walnut shell-based activated carbon: A fixed-bed column study. **Applied Surface Science**, v. 375, p. 144-153, 2016.

OLIVEIRA, J. B. de; GOMES, P. A.; ALMEIDA, M. R. **Propriedade do carvão vegetal. Carvão vegetal: destilação, carvoejamento e controle da qualidade**. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, Belo Horizonte, MG, 1982a.

OLIVEIRA, C. dos S. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*)**. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2009.

OLIVEIRA, M. L. C. **Utilização de carvão ativado na adsorção de lactose e proteínas do soro do leite**. 2014. 54 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2014.

OMS, Organização Mundial da Saúde. Lista de medicamentos essenciais, 20, 2017. Disponível em : <
http://www.who.int/medicines/publications/essentialmedicines/20th_EML2017.pdf?ua=1>. Acesso em: 10 jun. 2017.

OSSWALD, W. **Terapêutica Medicamentosa e suas Bases Farmacológicas**, Manual de Farmacologia e Farmacoterapia, IV ed, Porto Editora, Porto, 2001.

OTERO, M.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal. **Reactive and Functional Polymers**, v. 60, p. 203-213, 2004.

OTERO, M.; ZABKOVA, M.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Fixed-Bed adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 4, p. 927-936, 2005.

ÖZKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. **Journal of hazardous materials**, v. 129, n. 1, p. 158-163, 2006.

PARK, S.; JANG, Y. Pore Structure and Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Mechanism and Rate of Cr(VI). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 249, n. 2, p. 458–463, 2002.

PARK, J.; REGALBUTO, J. R. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness. **Journal Colloid and Interface Science**, v. 175, n. 1, p. 239-252, 1995.

PARK, I., KNAEBEL, K. S., Adsorption Breakthrough Behavior: Unusual Effects and Possible Causes. **AIChE Journal**, Vol. 38, p. 660, 1992.

PAVAN, F. A.; MAZZOCATO, A. C.; GUSHIKEM, Y. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 3162–3165, 2008.

PHILIPP JR, A.; MARTINS, G. **Águas de abastecimento**. Saneamento, saúde e ambiente: fundamentos para um desenvolvimento sustentável. Ed. Philippi Jr, A. Barueir, SP: Manole, 2005.

PILLAI, S. S.; MULLASSERY, M. D.; FERNANDEZ, N. B.; GIRIJA, N.; GEETHA, P.; KOSHY, M. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by chemically modified potato starch: Equilibrium and kinetic studies. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 92, p. 199-205, 2013.

PINO, G. A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de**. 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Ciência, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PINTO, A. C. Alguns aspectos da história da aspirina. **Instituto de Química**, 2011.

PRADO, T. M. do; CINCOTTO, F. H.; MACHADO, S. A. S. Spectroelectrochemical study of acetylsalicylic acid in neutral medium and its quantification in clinical and environmental samples. **Electrochimica Acta**, v. 233, p.105-112, 2017.

PÚBLIO, R. N. O consumo de medicamentos no Brasil-a tênue linha entre o remédio e o veneno. *Jornal O Tempo*, Belo Horizonte, Minas Gerais, 21 jan. 2015. Disponível em: < http://www.fenafar.org.br/fenafar/crf/item/7966-o-consumo-de-medicamentos-no-brasil-a-t%C3%AAnue-linha-entre-o-rem%C3%A9dio-e-o-veneno-por-rilke-novato*>. Acesso em: 15 mai. 2015.

PUPIM, B. A. B. **Estudo de adsorção na separação de misturas envolvendo substâncias derivadas do petróleo**. 2005. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural, UFPR. 2005.

RAKIC, V.; RAJIC, N.; DAKOVIC, A.; AUROUX, A. The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 166, p. 185-194, 2013.

RAJORIYA, R. K.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; WASEWAR, K. L., Adsorption of benzaldehyde on granular activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamic, **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 21, n. 3, p.219-226, 2007.

RAMALHO, L. de C.; BRITO, S. M. O. Utilização de resíduos da casca de maracujá como adsorvente de baixo custo para corantes azo. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - SEMIC, 16, 2012, Feira de Santana, BA, **Anais...** Feira de Santana, BA, 2012.

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, n. 5, p. 1139-1143, 2009.

RANG, H. P.; DALE, M. M.; RITTER, J. M.; MOORE, P. K. **Farmacologia**. V ed. 2003, Editora Guanabara Koogan S.A, 2003.

RECK, I. M.; PAIXÃO, R. M.; PINTO, L. A. M.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S.; GOMES, R. Eficiência do carvão ativado de babaçu na remoção do corante amarelo

tartrazina em solução aquosa. **In:** Congresso Brasileiro de Engenharia Química, XXI; Encontro Brasileiro sobre o Ensino de Engenharia Química, XIV, Fortaleza, CE, 2016.

REIS FILHO, R. W.; BARREIRO, J. C.; VIEIRA, E. M.; CASS, Q. B. Fármacos, ETES e corpos hídricos. **Revista Ambiente e Água**, v. 2, n. 3, p. 54-61, 2007.

RENAME: Relação Nacional de Medicamentos Essenciais – 2014. Ministério da Saúde, Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos, Departamento de Assistência Farmacêutica e Insumos Estratégicos. – 9. ed. rev. e atual. – Brasília : Ministério da Saúde, 2015.

RICHARDSON, M. L.; BOWRON, J.M. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. Review. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 37, n. 1, p. 1-12, 1985.

RIGOBBELO, E. S. **Utilização de carvão ativado na adsorção de lactose e proteínas do soro do leite**. 2012. 259 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Paulo, São Carlos, 2012.

RIVERA-UTRILLA J.; SÁNCHEZ-POLO M.; FERRO-GARCÍA, M. A.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉRES, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, **Chemosphere**, v. 93, n 7, p. 1268-1287, 2013.

ROCHA, O. D.; NASCIMENTO, G. D.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. D.; DUARTE, M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

ROBINSON, C. D.; BROWN, E.; CRAF, J. A.; DAVIES, I. M.; DAVIES, I. M.; MOFFAT, C. F.; PIRIE, D.; ROBERTSON, F.; STAGG, R. M.; STRUTHERS, S.; Effects of sewage effluent and ethynyl oestradiol upon molecular markers of oestrogenic exposure, maturation and reproductive success in the sand goby (*Pomatoschistus minutus*, Pallas). **Aquatic Toxicology**, v. 62, n. 2, p. 119-134, 2002.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MARTIN-MARTINEZ, J. M.; PRADO-BURGUETE, C.; McENANEY, B. A standart adsorption isotherm for the characterization of activated carbons. **Journal of Physical Chemistry**, v.91, n. 3, p. 515-516, 1987.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; LINARES-SOLANO, A. **Chemistry and physics of carbon**. v.21, New York: Marcel Decker, 1989.

ROGERS, I. H.; BIRTWELL, I. K.; KRZYNYSKI, G. M. Organic extractables in municipal wastewater of Vancouver, British Columbia. **Canadian Journal Water Pollution Research**, v. 21, n. 2, p. 187-204, 1986.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, 1999. **Academic, London**.
Samanta et al, 2011.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. United States of America: Wiley. **Interscience Publication**, p. 1–13, 221–270, 1984.

SANTANA, G. M.; LELIS, R. C. C.; JAGUARIBE, E. F.; DE MEDEIROS MORAIS, R.; PAES, J. B.; TRUGILHO, P. F. Development of activated carbon from bamboo (*bambusa vulgaris*) for pesticide removal from aqueous solutions. **CERNE**, v. 23, n. 1, p. 123-131, 2017.

SANTOS, E. C. dos; FERREIRA, M. A. A indústria farmacêutica e a introdução de medicamentos genéricos no mercado brasileiro. **Nexos Econômicos**. v. 6, n.2, p. 95-120, 2012.

SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAÚJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUEMATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1, p. 45-95, 2010.

SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (Vas) in the environment. **Chemosphere**, v. 65, n. 5, p. 725-759, 2006.

SAUCIER, C.; ADEBAYO, M. A.; LIMA, E. C.; CATALUNA, R.; THUEA, P. S.; PROLAA, L. D. T.; PUCHANA-ROSEROA, M.J.; MACHADO, F. M.; PAVANE, F. A.; DOTTOF, G. L. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p. 18–27, 2015.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas.**

2002, 64 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 2002.

SCHELLACK, G. **Farmacologia**: uma abordagem didática. São Paulo: Editora Fundamento, 2006.

SCHETTINO JR, M. A. FREITAS, J. C.C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, v. 30, n. 7, 2007.

SCHIMITT, C. C.; CHIARO, CHIARO, S. S. X.; TANOBE, V. O. A.; TAKESHITA, E. V.; YAMMOTO, C. I. Regeneration of activated carbon from babassu coconut refuse, applied as a complementary treatment to conventional refinery hydrotreatment of diesel fuel. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 1465-1469, 2017.

SEIXAS, F. L.; GIMENES, M. L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Tratamento da vinhaça por adsorção em carvão 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 applied to simultaneous spectrophotometric determination of acetylsalicylic acid, paracetamol and caffeine. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 34, n. 1, p. 27-34, 2004.

SHREVE, R. N.; BRINK JR, J. A. **Indústrias de processos químicos**. IV ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.

SHIM, J.; PARK, S.; RYU, SEUNG, N. Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. **Carbon**, v. 39, n. 11, p. 1635-1642, 2001.

SIGMA-ALDRICH. Product Specification. 2015. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/a5376?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 14 abril 2015.

SILVA, N. C. R. **Adsorção de ácido acetilsalicílico em solução aquosa por carvão ativado e bagaço de cana-de-açúcar**. 2017. 205 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

SIM, W. J.; LEE, J. W.; LEE, E. S.; SHIN, S. K.; HWANG, S. R.; OH, J. E. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. **Chemosphere**, v. 82, n. 2, p. 179-186, 2011.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

SIRIVAT, A.; PARADEE, N.; PAIRATWACHAPUN, S. Controlled release of acetylsalicylic acid from polythiophene/carrageenan hydrogel via electrical stimulation. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 214-221, 2016.

SLIMANI, R.; EL OUAHABI, I.; ELMCHAOURI, A.; CAGNON, B.; EL ANTRI, S.; LAZAR, S. Adsorption of copper (II) and zinc (II) onto calcined animal bone meal. Part I: Kinetic and thermodynamic parameters, **Chemical Data Collections**, v. 9–10, p. 184-196, 2017.

SNIF - Sistema Nacional de Informações Florestais, Boletim, 1ª edição. **Sistema Florestal Brasileiro**, v. 1, p. 1-10, 2016.

SOARES, M. M.; AMARAL, L. C. S. Utilização do bagaço da cana como adsorvente de corantes industriais em meio aquoso. In...VII Seminário de Iniciação Científica - VI Seminário PIBIC/CNPQ e IV Seminário PIBIC/FAPEMIG, Lavras, MG, 2012.

SOUDANI, N.; SOUISSI-NAJAR, S.; OUEDERNI, A.. Influence of nitric acid concentration on characteristics of olive stone based activated carbon. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 12, p. 1425-1430, 2013.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, 30(5), 1153-1157, 2007.

SOUZA, J. P. de. **Produção e modificação de carvões ativados a partir de matérias-primas de baixo custo: osso bovino e cascas de sementes de moringa**. 2010. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental, Ouro Preto, MG, 2010.

SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium,

kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, n. 1, p. 89-104, 2006.

STUMPF, M. K.; FREITAS, H. M. R. A Gestão da Informação em um Hospital Universitário: O Processo de definição do patient core record. **Revista de Administração Contemporânea**, v. 01, n. 01, p. 71-99, 1997.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering. Chemical Engineering Monographs**. Elsevier; Kodansha, Tokyo, 1990.

TABAK, H. H.; BUNCH, R. L. Steroid hormones as water pollutants. I. Metabolism of natural and synthetic ovulation-inhibiting hormones by microorganisms of activated sludge and primary settled sewage. **Developments in Industrial Microbiology**. v. 11, p. 367-376, 1970.

TEIXEIRA, M. A. Babassu—A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass And Bioenergy**, v. 32, n 9, p. 857– 864, 2008.

TERNES , T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3245-3260, 1998.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.-D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. investigations in Germany, Canada and Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1, p. 81-90, 1999.

TERNES, T. A.; MEISENHEIMER, M.; MCDOWELL, D.; SACHER, F.; BRAUCH, H. J.; HAIST-GULDE, B.; PREUSS, G.; WILME, U.; ZULEI-SEIBERT, N. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. **Environmental Science Technologic**, v. 36, n. 17, p. 3855-3863, 2002.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption technology and design**. Elsevier Science and Technology Books. 1998.

TIWARI B.; SELLAMUTHU, B.; OUARDA, Y.; DROGUI, P.; TYAGI, R. D.; BUELNA, G. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 1-12, 2017.

TONUCCI, M. C. **Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e**

termodinâmicos. 2014. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, 2014.

TSENG, J.; CHANG, C.; CHANG, C.; CHENC, Y.; CHANG, C.; JI, D.; CHIUD, C.; CHIANG, P. Kinetics and equilibrium of desorption removal of copper from magnetic polymer adsorbent. **Journal of hazardous materials**, v. 171, n. 1, p. 370-377, 2009.

TUKEY, J. W. **Exploratory data analysis**. 1977.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME – UNEP. Frontiers 2017 – Emerging Issues of Environmental Concern. Nairobi, 2017.

VARALDA, D. B.; MOTTA, A. A. Reações adversas aos antiinflamatórios não esteroidais. **Revista brasileira de alergia e imunopatologias**, v. 32, n. 1, 2009.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P. de; SILVA FILHO, E. C. da; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2, p. 1272-1278, 2009.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; MELO, J. C. P. de; SILVA FILHO, E. C. da; AIROLDI, C. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, n. 1, p. 99-105, 2010.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P. de; SILVA FILHO, E. C. da; AIROLDI, C. Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp (*Orbignya speciosa*). **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 2, p. 334-340, 2011.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R.. Biosorption of heavy metals. **Biotechnonology Progress**, v. 11, n. 3, p. 235-250, 1995.

VOLTAN, P. E. N., DANTAS, A. D. B., PASCHOALATO, C. F. R., DI BERNARDO, L. Prediction of granular activated carbon performance in removing herbicides with rapid small-scale column tests. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 241-250, 2016.

VOUDRIAS, E.; FYTIANOS, K.; BOZANI, E. Sorption–desorption isotherms of dyes from aqueous solutions and wastewaters with different sorbent materials. **Global Nest Journal**, v. 4, n. 1, p. 75-83, 2002.

ZAMBON, G. A. **Remoção de chumbo (Pb²⁺) utilizando zeólita natural clinoptilolita**. 2003. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2003.

ZHAO, N.; W. N.; LI, J.; QIAO, Z.; CUI, J.; HE, F. Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI). **Chemical Engineering Journal**, v. 115, n. 1, p. 133–138, 2005.

ŻÓŁTOWSKA-AKSAMITOWSKA, S.; BARTCZAK, P.; ZEMBRZUSKA, J.; JESIONOWSKI, T. Removal of hazardous non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solutions by biosorbent based on chitin and lignin. **Science of the Total Environment**, v. 612, p. 1223-1233, 2018.

ZOU, Z.; TANG, Y.; JIANG, C.; ZHANG, J. Efficient adsorption of Cr(VI) on sunflower seed hull derived porous carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 898-905, 2015.

ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; FANELLI, R.; REITANO, G.; BAGNATI, R.; CHIABRANDO, C.; POMATI, F.; ROSSETTI, C.; CALAMARI, D. Pharmaceuticals in the environment in Italy: Causes, occurrence, effects and control. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 13, n. 1, p. 15-21, 2006.

WALGAMA, E. S.; HWANG, P. H. Aspirin-Exacerbated Respiratory Disease. **Otolaryngologic Clinics of North America**, v. 50, n. 1, p. 83-94, 2017.

WANDEMBRUCK, M. T. MANTOVANI, D.; HONORIO, J. F.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F. Capacidade adsorptiva do carvão ativado de coco de babaçu frente à remoção de diuron em solução sintética. **Anais...** Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 37, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2015.

WARHURST. A. M.; FOWLER, G. D.; MCCONNACHIE, G. L.; POLLARD, J. T. Pore structure and adsorption characteristics of steam pyrolysis carbons from *Moringa oleifera*. **Carbon**, v. 35, n. 8, p. 1039–1045, 1997.

WICKHAM, H.; STRYJEWSKI, L. 40 years of boxplots. **The American Statistician**, 2011.

YIN, C. Y.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 3, p. 403–415, 2007.