



**UnB**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Instituto de Química

Curso de Química Tecnológica

**Investigando fenômenos de sorção de micropoluentes de interesse emergente em fase aquosa por carbonos ativados**

Aluno: Fábio Marley de Sousa Nascimento

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré

Brasília – DF

2022

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
Instituto de Química  
Curso de Química Tecnológica

Fábio Marley de Sousa Nascimento

**Investigando fenômenos de sorção de micropoluentes de  
interesse emergente em fase aquosa por carbonos ativados**

Trabalho de conclusão de curso em Química Tecnológica apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial ao programa de graduação para obtenção do grau de Bacharel em Química Tecnológica.  
Orientador: Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré.

Brasília – DF  
2022

Fábio Marley de Sousa Nascimento

**Investigando fenômenos de sorção de micropoluentes de interesse emergente em fase aquosa por carbonos ativados**

Trabalho de conclusão de curso em Química Tecnológica apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial ao programa de graduação para obtenção do grau de Bacharel em Química Tecnológica.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Fernando Fabriz Sodré

---

Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner

---

Profa. Dra. Ana Cristi Basile Dias

---

Profa. Dra. Valéria Regina Bellotto (Suplente)

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus que sempre me abençoou mesmo quando eu não acreditei.

Aos meus pais, Joaquim (*in memoriam*) e Joana, por todo amor que me deram e todo o esforço que fizeram para me dar condições de poder focar nos estudos. Ao meu irmão André, por todo o companheirismo e exemplo de persistência.

Ao meu orientador Fernando Sodré, que pra mim, é uma referência de profissional. Sou grato e tenho grande apreço por todos os ensinamentos e oportunidades que me deu e que, sem dúvidas, foram muito significativos na minha formação.

Aos meus amigos Guilherme de Abreu, Guilherme Sidney, Adhrien, Anderson, Hadassa, Suzuki, Cateli, Gabriela, Messias e Rebeca por todos os momentos de alegria e amizade, sei que posso contar com cada um de vocês e isso, de certa forma, torna as dificuldades da vida mais leves.

A todos os amigos do Laboratório AQQUA, que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento, em especial Artur, Rafael, Nickolas, Imisi, Jéssica, Hugo, Guilherme, Diogo e Gabriel.

A todos os professores do Instituto de Química com quem tive aula, em especial os professores Alexandre, Ana Cristi, Valéria, Edgardo e Gesley.

Aos servidores da Central Analítica do Instituto de Química por todo apoio prestado na utilização dos equipamentos.

Às agências de fomento CNPq, Ministério da Cidadania e Ministério da Justiça e Segurança Pública pelas bolsas de iniciação científica.

E a todos, que em algum momento, estiveram presentes durante minha graduação.

## RESUMO

Este trabalho buscou compreender fatores físicos e químicos que influenciam a remoção de micropoluentes de interesse emergentes (MPE) em estações de tratamento de águas, a partir da avaliação da eficiência de carbonos ativados e um carvão antracitoso no processo de adsorção. Os adsorventes foram caracterizados e isotermas de adsorção de sulfametoxazol (SMX), sulfapiridina (SPR), cafeína (CAF), bisfenol A (BPA), triclosan (TCS), fenacetina (FEN) e paracetamol (PCT) foram construídas conforme a norma ASTM D3860. Os dados empíricos foram ajustados pelos modelos não-lineares de Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubinin–Radushkevich de modo a obter informações adicionais sobre o processo. A concentração dos analitos pós-adsorção foi estimada por espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis e pelos níveis remanescentes de nitrogênio total e carbono orgânico total em equipamento de combustão catalítica a alta temperatura acoplada à detecção em infravermelho não-dispersivo. Para os dois carbonos ativados avaliados, as capacidades adsorptivas seguiram, de um modo geral, a ordem de  $TCS \cong SMX > SPR > FEN > BPA > CAF > PCT$  em meio aquoso. A capacidade adsorptiva do carvão antracitoso, estimada apenas graficamente, apresentou tendência parecida, embora tenha se mostrado cerca de 200 vezes menos eficiente na adsorção de MPE em comparação aos carbonos ativados, o que está de acordo com sua usual aplicação como material filtrante em ETAs. Os mecanismos de interação MPE-adsorvente foram discutidos em termos dos resultados obtidos via diferentes modelos de adsorção, propriedades físico-químicas dos MPE e adsorventes, interações eletrostáticas e interações  $\pi$ - $\pi$ .

Palavras-chave: Micropoluentes emergentes, sorção, carbono ativado, carvão antracitoso, interações de van der Waals.

## ABSTRACT

This work aims to understand physical and chemical aspects that may influence the removal of micropollutants of emerging concern (MPE) in water treatment plants by assessing the efficiency of activated carbons and an anthracite carbon as MPE sorbents. They were characterized and adsorption isotherms of sulfamethoxazole (SMX), sulfapyridine (SPR), caffeine (CAF), bisphenol A (BPA), triclosan (TCS), phenacetin (FEN) and paracetamol (PCT) were obtained. In order to obtain additional information about the adsorption process, data were adjusted according to Freundlich, Langmuir, Temkin and Dubinin–Radushkevich models. The remaining concentrations of the MPE in solution were quantified using UV-Vis molecular absorption spectrophotometry and auxiliary techniques based on the quantification of total nitrogen and organic carbon after catalytic oxidation by combustion at 800°C. For both activated carbons, the adsorptive capacities followed the order  $TCS \cong SMX > SPR > FEN > BPA > CAF > PCT$  in aqueous medium. The anthracite coal showed a similar trend, although its adsorptive capacity could only be estimated graphically. In addition, it was about 200 times less efficient compared with the activated carbons, which is in agreement with its usual application as a filter material in WTPs. The mechanisms of adsorbate-adsorbent interactions were discussed in terms of the of different adsorption models, physical-chemical properties of MPE and adsorbents, electrostatic and  $\pi$ - $\pi$  interactions.

Keywords: Emerging micropollutants, sorption, activated carbon, anthracite coal, van der Waals interactions.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	11
2	OBJETIVOS .....	12
2.1	Objetivos Gerais .....	12
2.2	Objetivos Específicos .....	12
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	13
3.1	Micropoluentes de interesse emergente.....	13
3.2	Sorção .....	14
3.2.1	Adsorção .....	15
3.2.2	Isotermas de adsorção .....	16
3.3	Carvões como substratos .....	18
3.3.1	Produção de carbono ativado.....	18
3.3.2	Porosidade .....	19
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	20
4.1	Reagentes e Padrões analíticos.....	20
4.2	Preparo de soluções.....	21
4.3	Obtenção de parâmetros analíticos.....	22
4.3.1	Linearidade.....	22
4.3.2	Precisão .....	22
4.3.3	Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ).....	23
4.4	Experimentos de adsorção .....	23
4.5	Modelos de adsorção .....	24
4.6	Quantificação dos analitos.....	26
4.7	Caracterização dos adsorventes .....	27
4.7.1	Textura .....	27
4.7.2	Determinação do ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ).....	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	27
5.1	Quantificação dos analitos.....	27
5.2	Caracterização dos adsorventes .....	31
5.3	Parâmetros de adsorção .....	32
5.4	Isotermas de adsorção .....	36
6	CONCLUSÕES .....	45
7	REFERÊNCIAS.....	45
	APÊNDICE A.....	51
	Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2$ .....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação de MPE e suas fontes de inserção em corpos hídricos. .....	13
Tabela 2. Classificação de poros e suas propriedades para fins adsortivos. ...	20
Tabela 3. Analitos investigados, acrônimos, usos e procedência dos padrões utilizados neste estudo.....	20
Tabela 4. Propriedades físico-químicas das substâncias avaliadas. (DrugBank; Pubchem).....	21
Tabela 5. Parâmetros de mérito analítico para determinação dos MPE por espectrofotometria UV-Vis e de nitrogênio e carbono orgânico total por combustão catalítica .....	30
Tabela 6. Área superficial, volume e tamanho de poros dos carbonos ativados DARCO e SIAL e do C Antracitoso. ....	31
Tabela 7. Parâmetros calculados a partir do ajuste não linear para os modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e DR para a remoção de MPE. ....	34
Tabela 8. Parâmetros calculados a partir do ajuste não linear para os modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e DR para a remoção de NT ou COT. .	35

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Entrada e destino de MPE em ecossistemas aquáticos. Fonte: Adaptado de Wilkinson et al. <sup>18</sup> .....	14
Figura 2. Exemplos de fenômenos de sorção e dessorção. Fonte: Adaptado de Kharal. <sup>21</sup> .....	15
Figura 3. Representação dos processos de fisissorção e quimissorção de um adsorvato (em vermelho) em uma superfície adsorvente. Fonte: Adaptado de Berger e Bhowm. <sup>25</sup> .....	16
Figura 4. Classificação de Giles et al. <sup>28</sup> para isotermas de solutos orgânicos. ....	17
Figura 5. Estrutura molecular das substâncias estudadas neste trabalho. ....	21
Figura 6. Exemplo de uma batelada de experimentos de adsorção com agitação horizontal e à temperatura ambiente.....	24
Figura 7. Espectros de espectrofotometria UV-Vis obtidos para soluções padrões 10 mg/L. ....	28
Figura 8. Curvas analíticas típicas obtidas para a quantificação dos MPE por espectrofotometria de absorção molecular na região do UV. Em parênteses, comprimentos de onda selecionados para cada analito. ....	29
Figura 9. Curvas analíticas para a quantificação de NT e COT. ....	30
Figura 10. Determinação dos valores de pH <sub>pzc</sub> para os adsorventes estudados. ....	32
Figura 11. Isotermas de adsorção dos MPE em função da concentração medida por UV-Vis.....	37
Figura 12. Isotermas de adsorção de NT ou COT.....	38
Figura 13. Capacidades adsorptivas determinadas graficamente.....	39
Figura 14. Capacidades adsorptivas determinadas pelo modelo de Langmuir. .	41
Figura 15. Capacidades adsorptivas determinadas pelo modelo de Freundlich.	42
Figura 16. Capacidades adsorptivas determinadas pelo modelo de DR.....	43

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
BPA	Bisfenol A
CAF	Cafeína
CAFO	Operação de alimentação animal concentrada
COT	Carbono Orgânico Total
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FEN	Fenacetina
CAG	Carbono ativado granular
LC-MS	Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas
MPE	Micropoluentes de interesse emergente
NT	Nitrogênio Total
PCT	Paracetamol
RPM	Rotação por minuto
SMX	Sulfametoxazol
SPR	Sulfapiridina
TCS	Triclosan

## 1 INTRODUÇÃO

A poluição de águas naturais está diretamente relacionada ao seu uso pelas sociedades humanas, sendo que a intensidade das atividades urbanas, industriais e agrícolas, pode intensificar os processos de poluição, inserindo vários tipos de substâncias no ambiente, sob concentrações cada vez maiores.<sup>1</sup> Dentre elas, os micropoluentes de interesse emergentes (MPE), associados ao estilo de vida das pessoas, surgem pelo uso de fármacos, produtos de higiene pessoal, formulações agroquímicas e produtos industriais. Surgem no ambiente com concentrações nível traço, geralmente em função da produção, uso e descarte antrópico, seja por fontes difusas ou, notadamente em meios urbanos, pelo descarte do esgoto bruto ou tratado em corpos hídricos.<sup>2,3</sup> Outras fontes incluem o lançamento de efluentes industriais e hospitalares, o descarte de rejeitos agropecuários, a drenagem de águas pluviais e a interface com águas subterrâneas contaminadas.<sup>4</sup>

Alguns MPE apresentam alta hidrofobicidade e baixa volatilidade, tornando-os susceptíveis à persistência e bioacumulação no ambiente. Tal fato favorece a exposição à biota aquática, resultando no desequilíbrio de populações. Outros, mais polares, possuem maior mobilidade, com potencial para produzir efeitos deletérios em locais distantes do lançamento. Os efeitos da exposição de MPE aos humanos e à biota têm despertado o interesse de diferentes agências ambientais em função de seus potenciais riscos,<sup>5</sup> mesmo que muitos ainda não sejam legislados.<sup>6</sup>

Por serem frequentemente encontrados em efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE) e na água produzida em estações de tratamento de água (ETA), as tecnologias convencionais de tratamento (coagulação, floculação, decantação, filtração, degradação aeróbica e/ou anaeróbica) não são suficientes para remoção de tais poluentes.<sup>7</sup> Devido à diversidade de MPE, são de difícil remoção pelas vias convencionais sendo necessária, muitas vezes, a implementação de métodos terciários economicamente viáveis. Nesse contexto, a adsorção por carbono ativado granular (CAG) é atrativa em função do baixo custo e da existência de infraestruturas em uso em várias ETEs e ETAs.<sup>8</sup> A remoção de MPE por adsorção em CAG já tem sido investigada em alguns

trabalhos na literatura,<sup>9,10</sup> evidenciando sua viabilidade, em que sua eficiência de remoção depende concomitantemente das propriedades do CAG e dos MPE.

Carbonos não ativados também têm sido aplicados em algumas unidades de ETA na etapa de filtração. Por exemplo, o carvão antracitoso, combinado com areia, é usado em filtros de dupla camada para aumentar a taxa de filtração mantendo a qualidade da água tratada.<sup>11</sup> Apesar de muitas estações já operarem com carbonos ativados e não ativados em diferentes etapas do processo, sua aplicabilidade pode demandar estudos dedicados devido à grande variabilidade de substâncias que se enquadram como MPE.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Investigar a adsorção de MPE com diferentes características físico-químicas por dois carbonos ativados comerciais e por um carvão antracitoso, visando compreender os mecanismos de interação e os processos de remoção desses poluentes em água.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Realizar ensaios individuais de adsorção de sete MPE em diferentes adsorventes no meio aquoso.
- Construir isotermas de adsorção e ajustá-las empregando modelos matemáticos não-lineares;
- Determinar a capacidade adsortiva e os demais parâmetros de adsorção dos adsorventes estudados para os diferentes MPE;
- Determinar parâmetros físico-químicos dos adsorventes, como BET e BJH, grupos funcionais e  $pH_{pcz}$
- Discutir os resultados em termos de diferentes parâmetros físico-químicos envolvidos nas interações adsorvato-adsorvente.
- Evidenciar possíveis mecanismos para a adsorção de MPE em carbonos ativados e não ativados.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Micropoluentes de interesse emergente

Os micropoluentes de interesse emergente (MPE) são substâncias, em sua grande maioria orgânicas, encontradas em águas sob concentrações na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  a  $\text{ng L}^{-1}$ . De acordo com Stefanakis e Becker,<sup>12</sup> os MPE podem ser classificados em 3 categorias. A primeira engloba compostos que vêm sendo recentemente introduzidos no ambiente. A segunda inclui compostos presentes há anos no ambiente, sendo que sua importância aumentou no momento em que puderam ser identificados e quantificados, notadamente devido ao desenvolvimento de técnicas analíticas mais sensíveis e complexas, como por exemplo, a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS).<sup>13</sup> Em uma terceira categoria estão os compostos cuja presença no ambiente já é amplamente conhecida, mas que apresentam efeitos tóxicos igualmente emergentes para humanos e/ou biota aquática.

Os MPE dividem-se em uma grande variedade de classes, como fármacos, produtos de higiene pessoal, agrotóxicos, hormônios endógenos, produtos industriais, dentre outros. Estes, podem ainda estar associados à diferentes fontes de aporte no ambiente.<sup>14</sup> A Tabela 1 apresenta um resumo das principais classes, subclasses e fontes de aporte de alguns MPE para corpos hídricos, segundo Luo et al.<sup>15</sup>

Tabela 1. Classificação de MPE e suas fontes de inserção em corpos hídricos.

<b>Classes</b>	<b>Subclasses</b>	<b>Principais fontes</b>
Fármacos	Anti-inflamatórios não esteroidais, reguladores lipídicos, anticonvulsivantes, antibióticos, betabloqueadores e estimulantes	Esgoto doméstico (a partir de excreção), efluente hospitalar, escoamento de CAFO e aquicultura
Produtos de higiene pessoal	Perfumes, desinfetantes, protetores solares e repelentes	Esgoto doméstico (a partir de banho, barbear, nadar e etc.)
Hormônios Esteroides	Estrogênios endógenos	Esgoto doméstico (a partir de excreção), escoamento de CAFO e aquicultura
Surfactantes	Surfactantes não-iônicos	Esgoto doméstico (banho, lavagem de roupa ou louça, etc.) e industrial
Produtos Industriais	Plastificantes e retardantes de chamas	Esgoto industrial (a partir de lixiviação de materiais)
Pesticidas	Inseticidas, herbicidas e fungicidas	Esgoto doméstico (limpeza imprópria, escoamento de jardins, gramados, estradas e agricultura)

\*CAFO = Operação de alimentação animal concentrada.

Ainda que seja possível estimar a concentração de MPE em águas através da análise de amostras, tal estimativa é limitada frente a complexa dinâmica dos MPE no ecossistema aquático. Fatores como estação do ano, localização, hidrologia do corpo hídrico, interações com outros componentes presentes no meio, como o sedimento e o material particulado suspenso, além da própria especificidade físico-químico do MPE, podem influenciar sua concentração no meio.<sup>16,17</sup> A Figura 1 ilustra um pouco dessa dinâmica, em que de um lado se tem a inserção de MPE em ecossistemas aquáticos, de outro os fatores que podem contribuir para sua degradação e no centro, alguns fatores de caráter (bio)acumulativo.

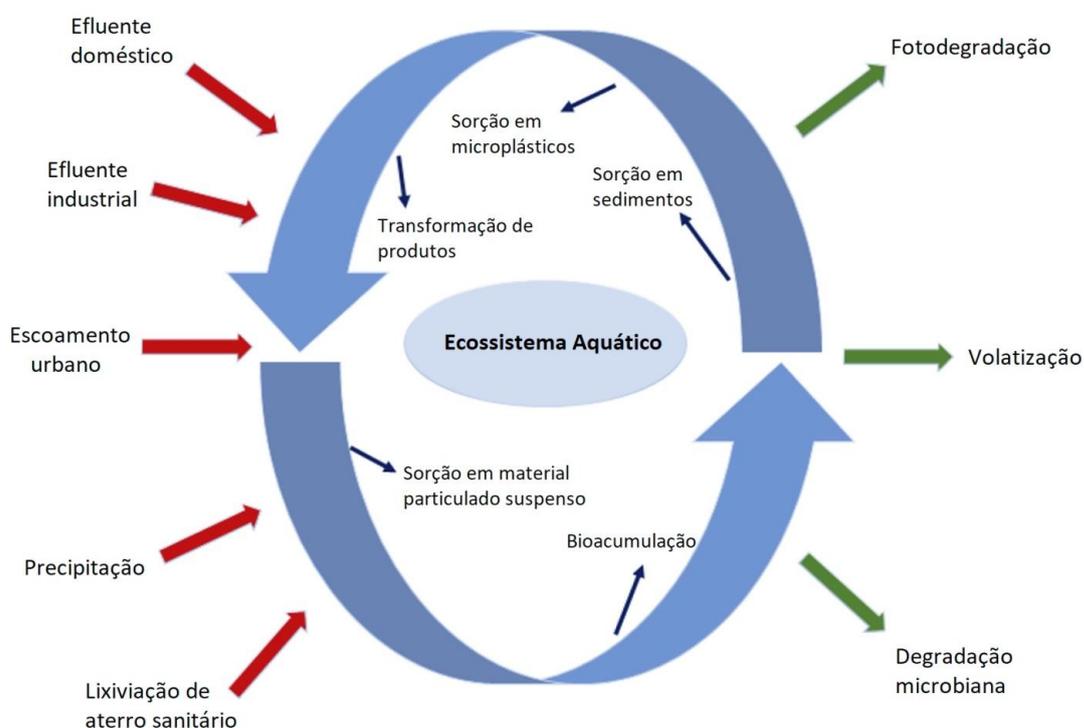


Figura 1. Entrada e destino de MPE em ecossistemas aquáticos. Fonte: Adaptado de Wilkinson et al.<sup>18</sup>

### 3.2 Sorção

Os fenômenos de sorção incluem a absorção e a adsorção, ambos caracterizados pela liberação de energia. Na absorção, o absorvato é internalizado e incorporado ao volume do absorvente, como é o caso de uma

solução aquosa de LiBr que absorve vapor de água.<sup>19</sup> Já na adsorção ocorre a acumulação do adsorvato na superfície ou interface de um adsorvente, como por exemplo na utilização de carbono ativado para remoção de impurezas solubilizadas em água. O processo inverso da sorção é a dessorção, onde, com algum fornecimento de energia, ocorre a ruptura das interações formadas na sorção, levando a remoção de partículas adsorvidas ou absorvidas.<sup>20</sup> Um resumo dos fenômenos de sorção e dessorção é apresentado na Figura 2.

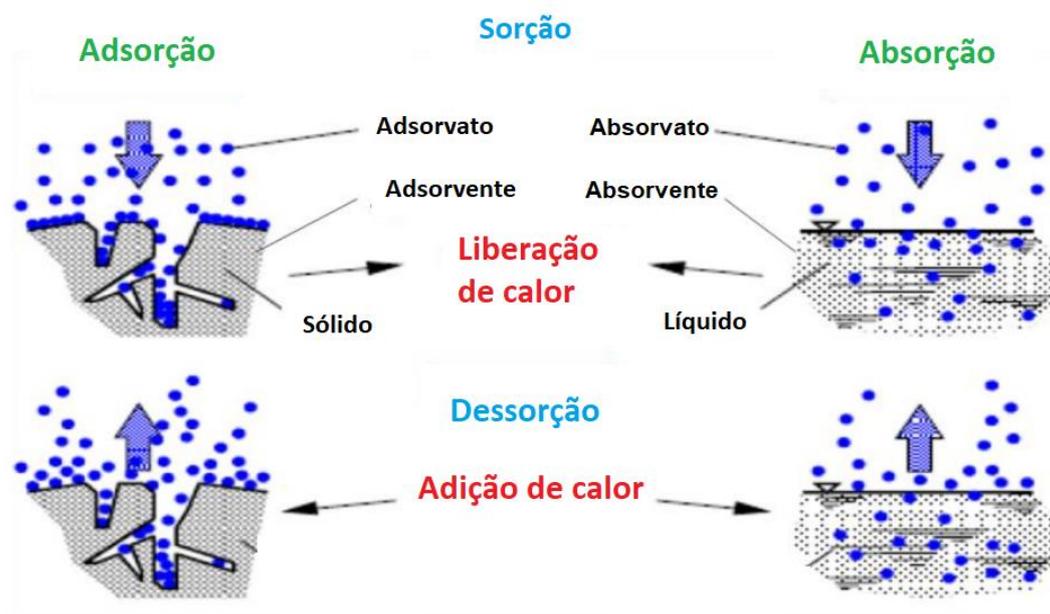


Figura 2. Exemplos de fenômenos de sorção e dessorção. Fonte: Adaptado de Khara.<sup>21</sup>

### 3.2.1 Adsorção

A operação unitária de adsorção envolve um fenômeno de transporte de massa, pois estuda a capacidade de determinados solutos em se concentrar na superfície de outros materiais. Dependendo da intensidade das interações que regem a adsorção, esta pode ser física (fisissorção) ou química (quimissorção).<sup>22</sup>

A fisissorção é um fenômeno reversível e tem como principal aspecto interações fracas entre adsorvato-adsorvente, normalmente, relacionadas a interações eletrostáticas e de Van der Waals. Já a quimissorção está associada a ligações covalentes entre adsorvato e adsorvente, logo possui uma interação muito mais forte e costuma ser favorecida em temperaturas mais altas que a

fisissorção.<sup>23</sup> De um modo geral, a quimissorção é bastante específica, pois ocorre apenas em sítios ativos, enquanto que a fisissorção ocorre em toda a superfície adsorvente. Do ponto de vista termodinâmico, a fisissorção e a quimissorção envolvem calores de adsorção menores que 20 kJ/mol e maiores que 40 kJ/mol, respectivamente. Enquanto que valores entre 20 e 40 kJ/mol costumam estar associados a fisissorção e quimissorção ocorrendo simultaneamente.<sup>24</sup>

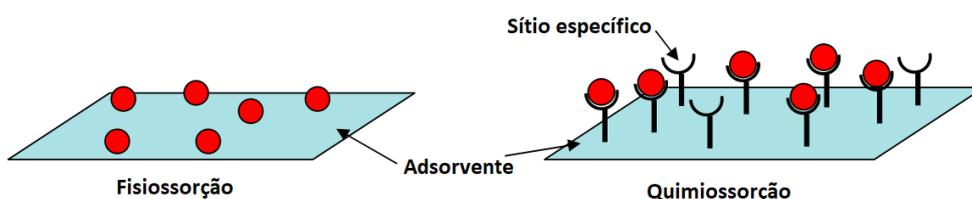


Figura 3. Representação dos processos de fisissorção e quimissorção de um adsorvato (em vermelho) em uma superfície adsorvente. Fonte: Adaptado de Berger e Bhowm. <sup>25</sup>

No caso da adsorção de moléculas orgânicas, o processo pode ser complexo, já que muitos são os fatores que o influenciam, dentre eles: o pH do meio, as propriedades físico-químicas do adsorvente e do adsorvato, a natureza do solvente e a temperatura do sistema.<sup>26</sup> Desta forma, experimentos preliminares de adsorção, normalmente conduzidos em batelada (banho finito) e com a construção de isotermas de adsorção, fornecem informações relevantes para elucidar o processo adsorptivo.<sup>27</sup>

### 3.2.2 Isotermas de adsorção

Ao se colocar um adsorvato em contato com um adsorvente, a adsorção ocorrerá até que se atinja um equilíbrio. As isotermas de adsorção são representações gráficas entre a quantidade de adsorvato adsorvido (por unidade de massa do adsorvente) e a concentração de equilíbrio do adsorvato no meio à temperatura constante. A partir do formato das isotermas é possível obter informações tais como a capacidade adsorptiva e a tendência da adsorção. A Figura 4 traz as isotermas de adsorção para solutos orgânicos definidas por Giles et al.<sup>28</sup>, as quais podem ser agrupadas em 4 classes principais de acordo com seu perfil de curvatura. As de formato S indicam moderada interação adsorvato-

adsorvente, já que a adsorção melhora significativamente em concentrações de soluto maiores. Para as do tipo L, que apresentam uma curvatura inicial voltada para baixo, se tem uma queda na disponibilidade dos sítios do adsorvente ao decorrer da adsorção, indicando que não ocorre uma forte competição entre adsorvente e o solvente pelo adsorvato. Por outro lado, as do tipo H evidenciam uma forte interação adsorvato-adsorvente em soluções diluídas. Por fim, as do tipo C, que possuem um início linear, indicam que se tem um número constante de sítios, então a interação adsorvato-adsorvente é relativamente forte e específica e, ainda, podem ser associadas a quimissorção.<sup>29</sup>

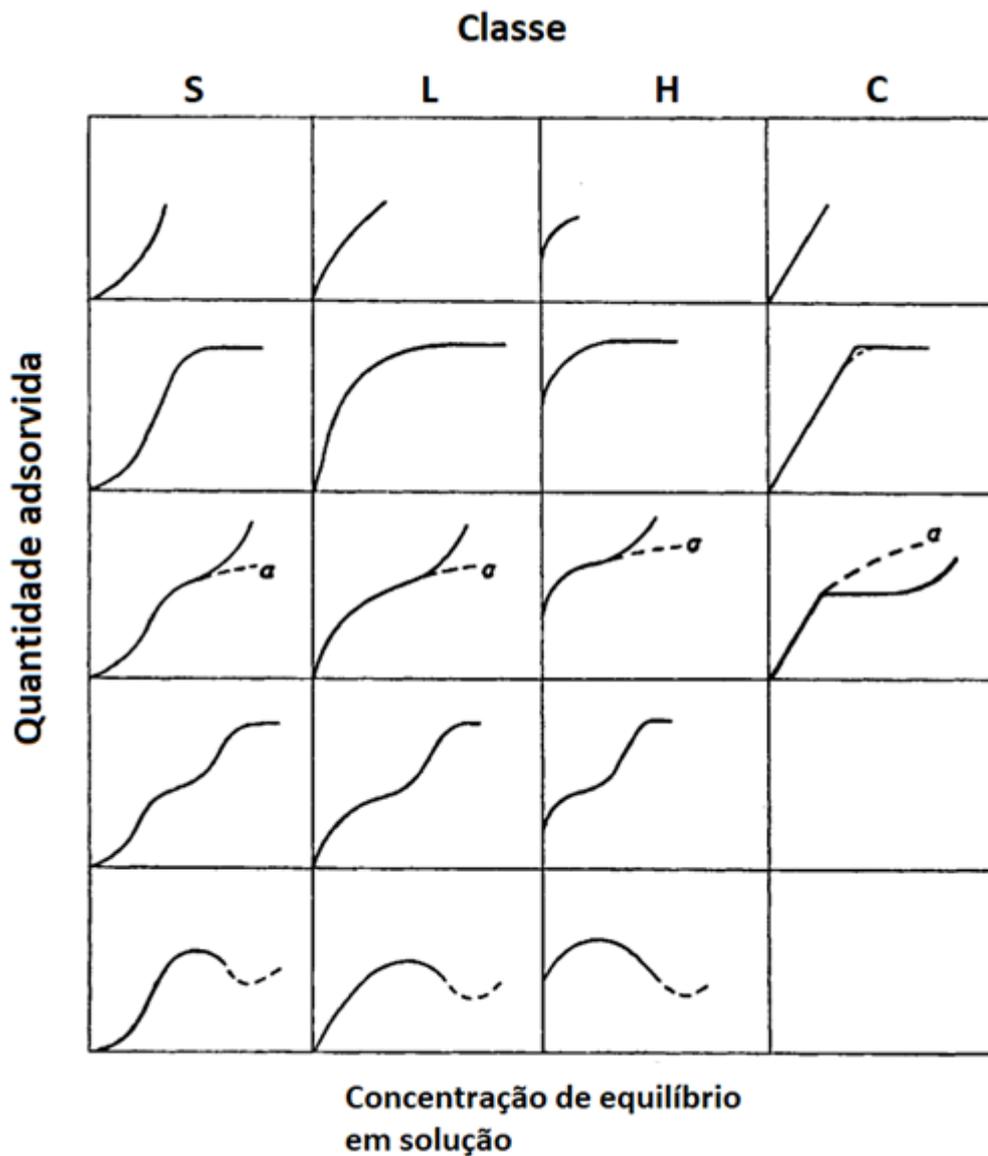


Figura 4. Classificação de Giles et al.<sup>28</sup> para isothermas de solutos orgânicos.

### 3.3 Carvões como substratos

O carvão é um material que é obtido a partir da carbonização de matéria orgânica. Pode ter origem mineral ou vegetal e suas diversas propriedades são bastante dependentes de como ocorreu essa carbonização. O de origem mineral é formado sob condições naturais de temperatura e pressão em ambientes sem contato com o ar.<sup>30</sup> Já os de origem vegetal são obtidos a partir da queima de praticamente qualquer material que possua uma grande quantidade de carbono. Alguns exemplos mais comuns de matérias-primas são: casca de coco, madeiras de alta e baixa densidade, casca de noz e entre outros.<sup>31</sup> Um exemplo de carvão de origem mineral é o carvão antracitoso, que é um carvão de alto teor de carbono fixo e baixo teor de compostos voláteis, sua combustão é relativamente lenta, então costuma ter uma finalidade mais doméstica, como por exemplo na produção de filtros.<sup>32</sup> Em ETAs, é comumente aplicado em filtros de dupla camada, devido à sua densidade ser menor que a da areia, o que permite com que toda vez que o filtro precisar ser lavado, o carvão antracitoso subirá mais que a areia e assim segregando-o, além de possibilitar maiores taxas de filtração.<sup>33</sup>

#### 3.3.1 Produção de carbono ativado

O carbono ativado é um material que possui uma grande quantidade de carbonos em sua composição, se difere do carbono não ativado, como é o caso do carvão comum, por possuir elevada área superficial e porosidade.<sup>34</sup> Devido à essas características, comumente é utilizado para remoção de vários tipos de contaminantes, tais como poluentes orgânicos, inorgânicos e metais pesados, presentes em águas industriais ou residuárias.<sup>35</sup> As propriedades do carbono ativado são dependentes do material de origem e dos parâmetros utilizados na ativação.

A produção de carbono ativado pode ser feita com ativação física ou química. A ativação física normalmente é dividida em duas etapas, a carbonização por pirólise do precursor seguida de sua ativação. A carbonização tem por finalidade aumentar a quantidade de carbono e criar uma porosidade inicial no material, para isto, o material é submetido a altas temperaturas (menores que 700 °C) em atmosfera neutra.<sup>36</sup>

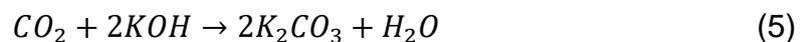
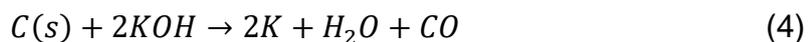
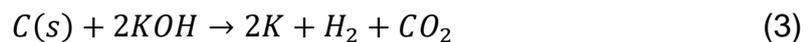
A carbonização é descrita pela Equação 1:



O material obtido costuma possuir pequena área superficial e poros preenchidos com impurezas de resina e produtos de combustão que se formaram durante a carbonização. Em seguida, a ativação é feita submetendo o material a temperaturas na faixa de 800-1100 °C em atmosfera levemente oxidante, como com vapor de água ou CO<sub>2</sub>. A Equação 2 mostra a reação que ocorre nessa etapa com o CO<sub>2</sub>.<sup>37</sup>



A ativação química, geralmente, possui a vantagem de ser mais rápida e utilizar temperaturas mais baixas que a física. Nesse caso, o material precursor é impregnado com substâncias oxidantes e desidratantes, depois a suspensão é seca e a mistura aquecida em temperaturas entre 400 e 900 °C. Usando KOH, por exemplo, as reações que costumam acontecer no processo de ativação química podem ser descritas pelas Equações 3, 4 e 5.<sup>38</sup>



### 3.3.2 Porosidade

O carbono ativado para a maioria das aplicações de adsorção deve possuir um pequeno tamanho de poro, normalmente menores que 50 nm, podendo ser um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. É uma característica intrinsecamente ligada ao material de origem, ao processo de carbonização e ativação. É possível afirmar que todos os carbonos ativados contêm poros de vários tamanhos em diferentes proporções.

Na Tabela 2 é mostrada a classificação dos poros em microporos, mesoporos e macroporos, onde cada tipo orientará uma determinada aplicação em termos de adsorção.

Tabela 2. Classificação de poros e suas propriedades para fins adsortivos.

<b>Tipo de poro</b>	<b>Diâmetro médio</b>	<b>Função principal</b>
Microporos	$\theta < 2 \text{ nm}$	Proporcionam alta capacidade de adsorção de moléculas de dimensões pequenas, como gases e solventes
Mesoporos	$2 \text{ nm} < \theta < 50 \text{ nm}$	São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes
Macroporos	$\theta > 50 \text{ nm}$	Sua função é servir como meio de transporte para outras moléculas, já que sua adsorção é praticamente desprezível

Fonte: Claudino.<sup>31</sup>

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes e Padrões analíticos

Etanol (EtOH) grau HPLC foi adquirido da Tedia (USA). Água ultrapura do tipo 1 foi produzida em sistema Milli-Q (Millipore, EUA). Foram utilizados dois carbonos ativados comerciais, CAG DARCO (DARCO, 149  $\mu\text{m}$  *particle size*) e CAG SIAL (Sigma-Aldrich, 149  $\mu\text{m}$  *particle size*) e um carvão antracitoso (C antracitoso) produzido pela Indústria Carbonífera Rio Deserto, fornecedora da Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB). A procedência dos padrões certificados dos analitos e suas purezas, são mostradas na Tabela 3, suas estruturas na Figura 5 e, algumas propriedades físico-químicas na, Tabela 4.

Tabela 3. Analitos investigados, acrônimos, usos e procedência dos padrões utilizados neste estudo.

<b>Analito</b>	<b>Acrônimo</b>	<b>Uso primário</b>	<b>Padrão analítico</b>	
			<b>Pureza (%)</b>	<b>Procedência</b>
Bisfenol A	BPA	Precursor de plásticos	$\geq 99$	Sigma-Aldrich
Cafeína	CAF	Estimulante	$\geq 99$	Sigma-Aldrich
Fenacetina	FEN	Anti-inflamatório	$\geq 99$	Sigma-Aldrich
Sulfametoxazol	SMX	Antimicrobiano	$\geq 98$	Sigma-Aldrich
Sulfapiridina	SPR	Antimicrobiano	$\geq 99$	Sigma-Aldrich
Paracetamol	PCT	Analgésico/antitérmico	$\geq 98$	Synth
Triclosan	TCS	Biocida	$\geq 99$	Sigma-Aldrich

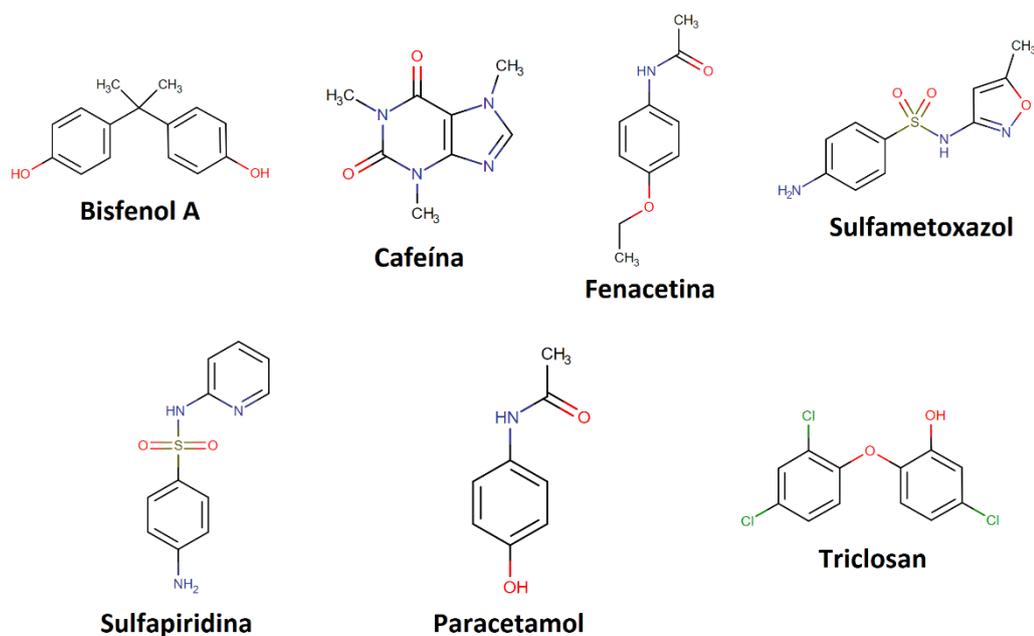


Figura 5. Estrutura molecular das substâncias estudadas neste trabalho.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas das substâncias avaliadas. (DrugBank; Pubchem)

Substância	Log Kow	Absorbância máxima, $\lambda$ (nm)	pK <sub>a</sub>	Solubilidade em água (mg/L)
BPA	3,32	277 <sup>39</sup>	9,6	300
CAF	-0,07	273 <sup>40</sup>	14	21700
FEN	1,58	245 <sup>41</sup>	14,98	766
SMX	0,89	266 <sup>42</sup>	6,16	459
SPR	0,35	261 <sup>43</sup>	6,24	268
PCT	0,91	243 <sup>44</sup>	9,46	12500
TCS	4,76	280 <sup>45</sup>	7,9	6

## 4.2 Preparo de soluções

Soluções estoque de 1750 mg/L para cada analito foram preparadas separadamente a partir da dissolução da massa dos padrões certificados em água ultrapura do tipo 1 para CAF, FEN e PCT ou em EtOH para BPA, SMX e SPR. As curvas analíticas, para cada analito, com pontos de 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2,5; 5; 7,5; 10 e 15 mg/L, foram feitas a partir da diluição destas soluções estoque. As soluções de trabalho para os experimentos de adsorção também foram feitas a partir da diluição destas. Para as curvas de carbono orgânico total

(COT) e nitrogênio total (NT), foram dissolvidas massas de biftalato de potássio (Sigma) e sulfato de amônio (Ecibra) / nitrato de potássio (Synth), respectivamente, em água. As curvas de calibração para COT foram feitas com soluções de 2,5; 5; 12,5; 25; 50; 87,5 e 125 mg/L, enquanto que as de NT foram de 0,025; 0,5; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2,5; 5; 7,5 e 10 mg/L.

### 4.3 Obtenção de parâmetros analíticos

#### 4.3.1 Linearidade

A linearidade dos métodos espectrofotométricos foi avaliada através da análise da qualidade de regressão linear das curvas analíticas pelos métodos dos mínimos quadrados, onde determinou-se os coeficientes angulares ( $b$ ) e lineares ( $a$ ), conforme a Equação 3, onde  $x$  é a variável independente e  $y$  é a variável dependente.

$$y = a + bx \quad (3)$$

#### 4.3.2 Precisão

A precisão intermediária foi avaliada a partir da comparação das leituras de 3 amostras de mesma concentração (10 mg/L) em 3 dias diferentes. Neste caso, calculou-se o desvio-padrão ( $DP$ ) para as 9 medidas e determinou-se a precisão intermediária em termos do desvio padrão relativo ( $RSD$ ).<sup>46</sup>

$$DP = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4)$$

$$RSD (\%) = \frac{DP}{\bar{x}} \times 100 \quad (5)$$

em que  $DP$  representa o desvio padrão e  $\bar{x}$  é a média dos resultados encontrados.

### 4.3.3 Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ)

O cálculo de valores de limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) se baseou na relação do desvio padrão residual  $s_{y/x}$  da curva analítica (Equação 6) e o coeficiente angular  $b$  da equação de regressão.

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (6)$$

Na Equação 6,  $n$  é o número de padrões utilizados para construção da curva analítica e  $y_i$  e  $\hat{y}_i$  são os valores instrumentais medidos e estimados pela curva, respectivamente.

$$LOD = 3,3 \frac{s_{y/x}}{b} \quad (7)$$

$$LOQ = 10 \frac{s_{y/x}}{b} \quad (8)$$

## 4.4 Experimentos de adsorção

Os adsorventes foram testados quanto à sua eficiência de adsorção conforme norma ASTM D3860,<sup>47</sup> que versa sobre práticas padrão para determinação da capacidade adsortiva de carbono ativado por técnicas isotérmicas de fase aquosa. Foram peneirados com um agitador eletromagnético de peneiras (Bertel) em uma coluna contendo duas peneiras granulométricas (Bertel), a primeira de granulometria de 149  $\mu\text{m}$  e a segunda de 44  $\mu\text{m}$ . Apenas a parcela de adsorvente que passou pela peneira de 44  $\mu\text{m}$  foi utilizada para os experimentos de adsorção de forma a uniformizar o tamanho dos agregados e evitar efeitos não desejados na cinética de adsorção. Em seguida, o material foi aquecido em forno estufa (SPLabor) a 150 °C por 3 horas. Massas de 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10; 15; 20; 30 e 40 mg de material adsorvente foram pesadas em balança analítica (Shimadzu), adicionadas à frascos contendo 100 mL de solução 35 mg/L do analito em água ultrapura do tipo 1 (pH = 6,5), além de um frasco controle em que não se adicionou adsorvente. Então, os frascos foram

submetidos a agitação horizontal (Ethik) de 120 rpm, à temperatura ambiente e condicionada (25 °C) por 2 horas, conforme exemplificado na Figura 6.

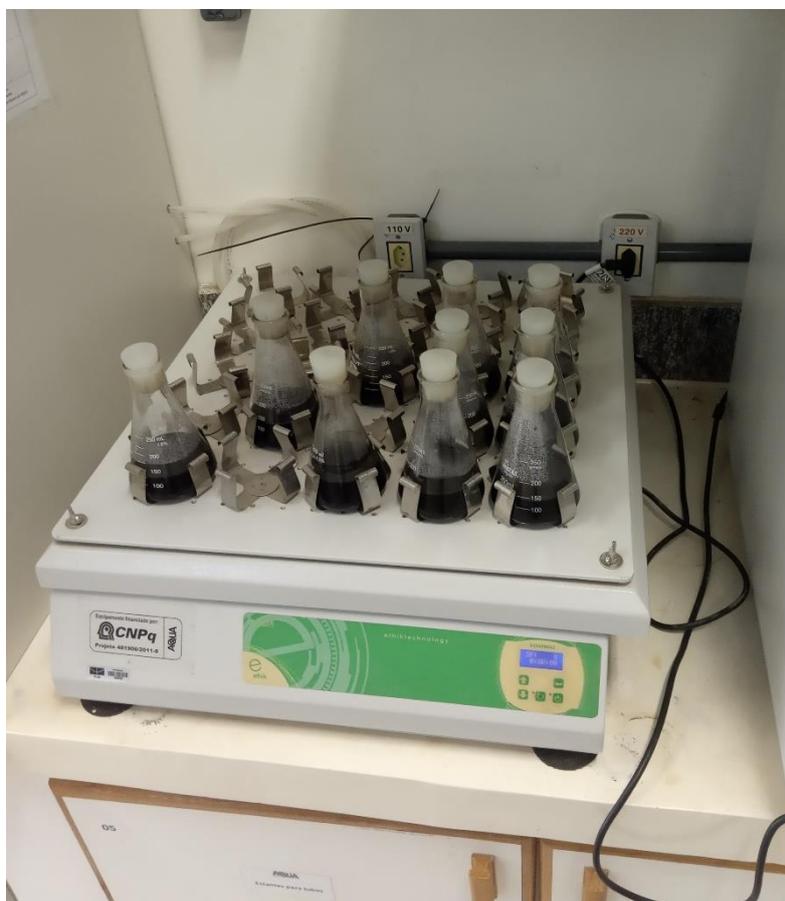


Figura 6. Exemplo de uma batelada de experimentos de adsorção com agitação horizontal e à temperatura ambiente.

Em seguida as suspensões foram filtradas à vácuo em membrana de mistura de ésteres de celulose (Unifil) com porosidade 0,45  $\mu\text{m}$  e imediatamente analisadas. Para o C antracitoso, devido a sua menor capacidade adsortiva que foi testada previamente em experimentos de adsorção, foi necessário ajustar as massas, então pesaram-se massas de 30; 75; 150; 225; 300; 450; 600; 900 e 1200 mg e procedeu-se de maneira similar à descrita anteriormente.

#### 4.5 Modelos de adsorção

A quantidade de analito adsorvido  $q_e$  (mg/g) nos experimentos foi calculada pela Equação 9

$$q_e = \frac{(c_e V - cV)}{m} \quad (9)$$

em que  $c_e$  é a concentração inicial (mg/L),  $c$  é a concentração final (mg/L),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa de adsorvente (g)

As isotermas de adsorção são importantes para obter informações da natureza do processo de adsorção e conseguir descrever interações adsorvente-adsorvato.<sup>48</sup> Para este trabalho as isotermas foram ajustadas por regressão não-linear (OriginPro 2018) usando quatro diferentes modelos de adsorção descritos na literatura.

O modelo de Langmuir (Equação 10) considera a formação de uma monocamada do adsorvato na superfície do adsorvente. Além disso, considera que a superfície contém sítios de mesma energia, fazendo com que cada molécula do adsorvato seja adsorvida da mesma forma.<sup>49</sup> O modelo é dado por

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad 10$$

em que  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção da monocamada (mg/g) e  $K_L$  é a constante de Langmuir (L/mg).

O modelo de Freundlich é usado para descrever a formação de multicamadas no processo de adsorção em superfície adsorvente heterogênea.<sup>50</sup> Este modelo é descrito pela equação 11

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (11)$$

em que  $K_F$  é a constante de Freundlich (mg/g) que indica a capacidade adsorvativa do adsorvente e o valor de  $n_F$  é um indicador do grau de intensidade da adsorção.

O modelo de Temkin (Equação 12) leva em consideração em sua equação a presença de interação adsorvato-adsorvente, considera também que o calor de adsorção de todas as moléculas adsorvidas decresce linearmente à medida que são adsorvidas.<sup>50</sup> O modelo é dado por

$$q_e = B_l \ln(K_T c_e) \quad (12)$$

em que  $B_l$  é uma constante relacionada ao calor de adsorção e  $K_T$  é a constante de equilíbrio de Temkin.

O modelo de Dubinin–Radushkevich (DR) (Equação 13) considera uma superfície heterogênea e que o tamanho do adsorvato é similar ao tamanho dos microporos do adsorvente, desta forma, o processo de adsorção segue uma distribuição gaussiana de energia.<sup>49</sup> O modelo é dado por

$$q_e = q_s e^{-K_D E^2} \quad (13)$$

em que  $q_s$  é capacidade adsortiva do adsorvente (mg/g),  $E$  é o potencial de adsorção e  $K_D$  ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ) é a constante de Dubinin-Radushkevich que está diretamente relacionada com a energia livre de adsorção,  $E$  (kJ/mol), de acordo com a Equação 14.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_D}} \quad (14)$$

#### 4.6 Quantificação dos analitos

Para a quantificação dos MPE, foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis (Agilent, Cary 8454) equipado com lâmpada de deutério que cobre uma faixa de radiação eletromagnética entre 190 a 800 nm, além de uma cubeta de quartzo com tampa (Hellma). Construíram-se curvas de calibração externa, escolhendo previamente o comprimento de onda adequado para absorvância de cada analito, com base em informações e espectros UV-Vis disponíveis na literatura para cada MPE. Em seguida, de acordo com a função *espectro/pico* disponibilizada no software *UV-Visible ChemStation* e com soluções-teste dos padrões (10 mg/L), foram determinados mais precisamente os comprimentos de onda de máxima absorção, utilizados para quantificação dos MPE.

Métodos de oxidação por combustão catalítica a 800 °C foram usados para a quantificação de nitrogênio total (NT) e de carbono orgânico total (COT) em um analisador de carbono total (Multi N/C 3100, Analytik Jena).

## 4.7 Caracterização dos adsorventes

### 4.7.1 Textura

Parâmetros da textura dos adsorventes foram obtidos a partir de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a  $-197^{\circ}\text{C}$  (*Micromeritics Instruments Corporation*, modelo ASAP 2020C).<sup>51</sup> Área superficial foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e porosidade calculada pelo método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) ou de Horvath-Kawazoe (HK).<sup>52,53,54</sup>

### 4.7.2 Determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

Adicionaram-se 500 mg do adsorvente em frascos contendo 125 mL de solução  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl (Synth) em  $\text{H}_2\text{O}$  ultrapura que tiveram seu pH ajustado com HCl (Dinâmica Química) ou NaOH (Synth) em pH de 3 a 11 usando pHmetro previamente calibrado (HI3221, Hanna). Tais soluções foram agitadas horizontalmente (Ethik) à 125 rpm, em temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) por 48 h, filtradas à vácuo em membrana de mistura de ésteres de celulose (Unifil) com porosidade de  $0,45 \mu\text{m}$  e então tiveram seu pH final medido.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Quantificação dos analitos

Os comprimentos de onda selecionados para quantificação de cada analito, obtido a partir do software *UV-Visible ChemStation*, são mostrados na Figura 7.

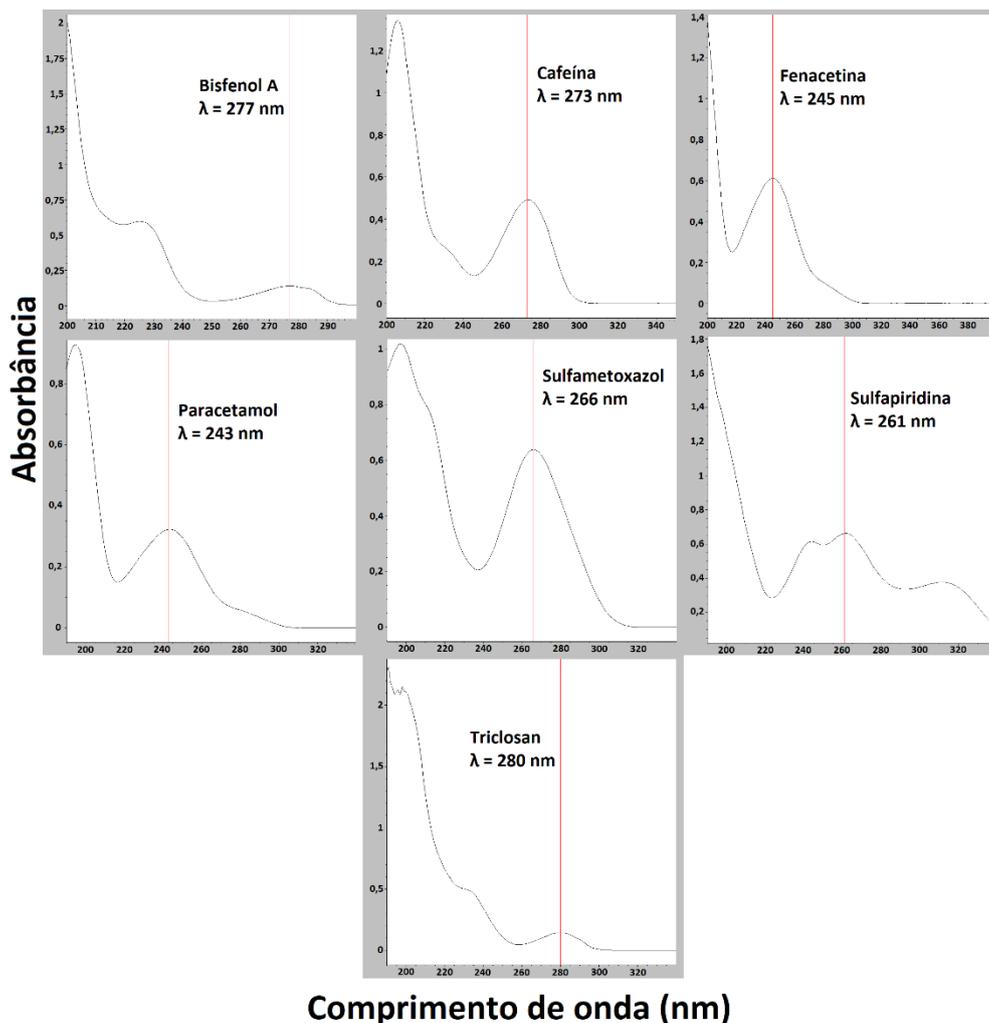


Figura 7. Espectros de espectrofotometria UV-Vis obtidos para soluções padrões 10 mg/L.

Para todos os MPE, foram encontrados picos de absorvância somente nas regiões do espectro de radiação ultravioleta, sendo escolhido aqueles que possuíam valores próximos dos conhecidos na literatura para cada analito.

A cada vez que se operou o equipamento, foram construídas novas curvas analíticas a depender do MPE sob investigação. Assim, devido às possíveis oscilações elétricas e do próprio equipamento ocorreram algumas variações na linearidade reportada das curvas. Considerando que os valores de LOD e LOQ foram calculados a partir de parâmetros das curvas analíticas, são mostradas faixas destes valores na Tabela 5, referentes aos cálculos de cada curva construída. Algumas curvas analíticas típicas feitas para a quantificação de MPE

por espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis são mostradas na Figura 8, assim como as curvas para NT e COT aparecem na Figura 9.

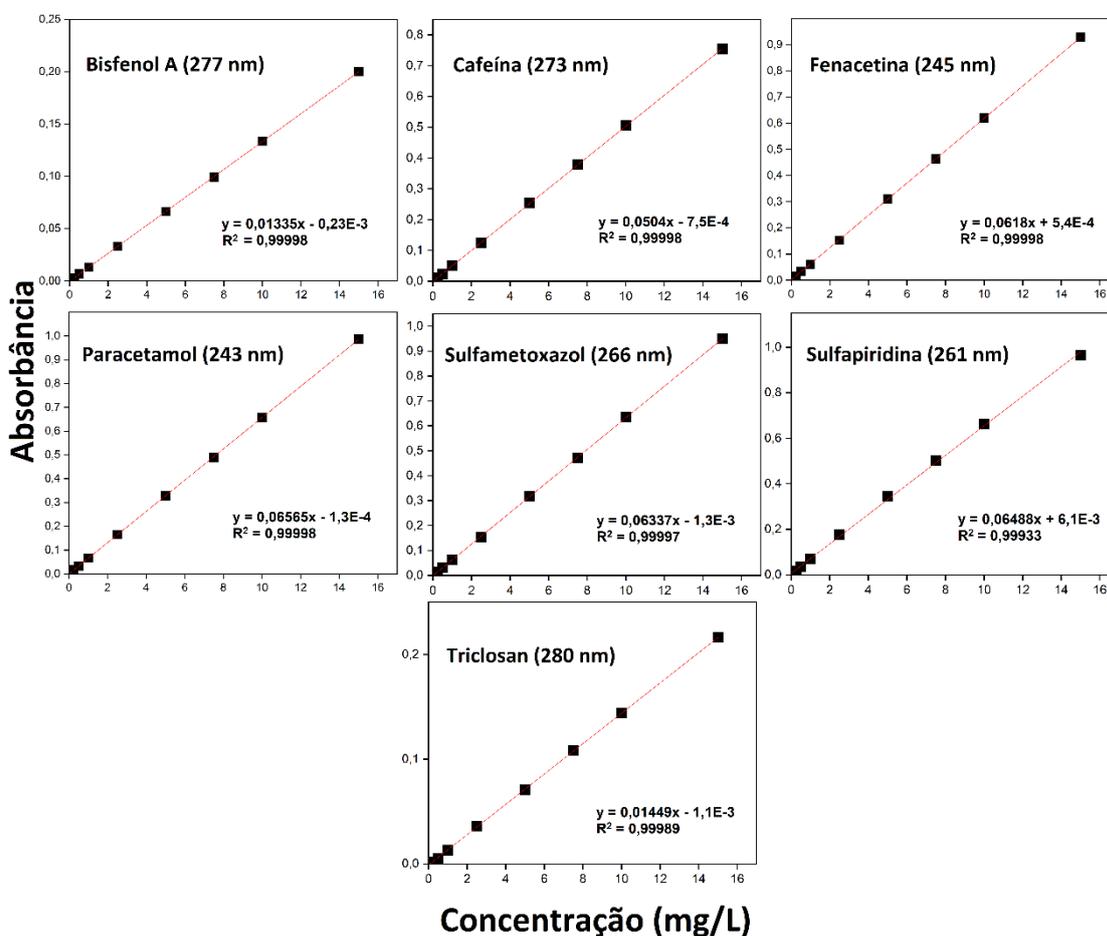


Figura 8. Curvas analíticas típicas obtidas para a quantificação dos MPE por espectrofotometria de absorção molecular na região do UV. Em parênteses, comprimentos de onda selecionados para cada analito.

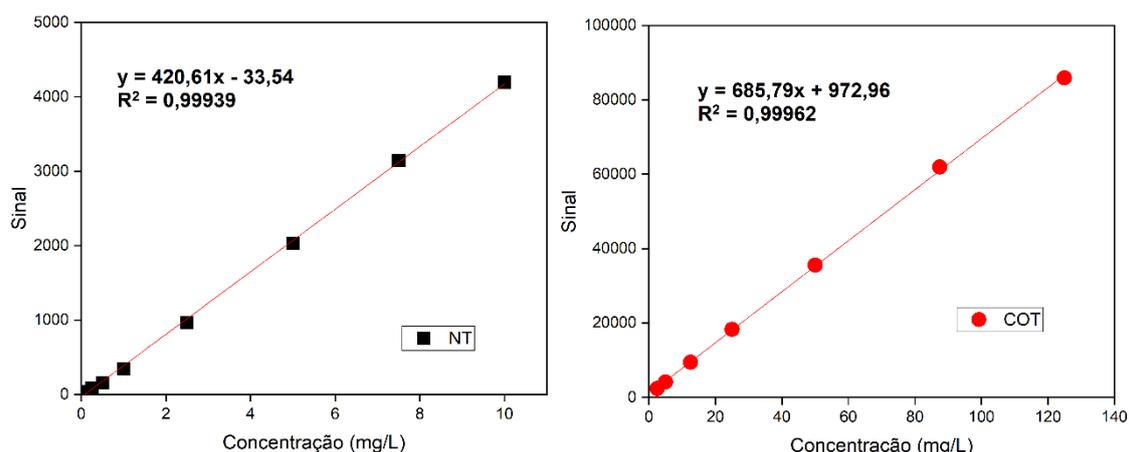


Figura 9. Curvas analíticas para a quantificação de NT e COT.

Tabela 5. Parâmetros de mérito analítico para determinação dos MPE por espectrofotometria UV-Vis e de nitrogênio e carbono orgânico total por combustão catalítica

Analito	R <sup>2</sup>	Faixa Linear (mg/L)	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	RSD (%)
BPA	0,999	0,2-15	0,08-0,28	0,24-0,85	3,46
CAF	0,999	0,2-15	0,06-0,1	0,17-0,31	2,01
FEN	0,999	0,3-15	0,09-0,12	0,26-0,38	2,31
PCT	0,999	0,2-15	0,07-0,28	0,22-0,85	2,76
SMX	0,999	0,3-15	0,09-0,20	0,28-0,60	2,24
SPR	0,999	0,6-15	0,19-0,39	0,56-1,18	1,16
TCS	0,999	0,6-15	0,19-0,22	0,56-0,67	3,46
NT	0,999	1-10	0,29	0,89	-
COT	0,994	10-125	3,16	9,59	-

CAF = Cafeína; FEN = Fenacetina; SMX = Sulfametoxazol; SPR = Sulfapiridina; PCT = Paracetamol; TCS = Triclosan; BPA = Bisfenol A ; LOD: Limite de Detecção. LOQ: Limite de Quantificação; RSD = Desvio Padrão Relativo.

Conforme é mostrado na Tabela 5, as curvas analíticas construídas possuem elevada linearidade, com valores de R<sup>2</sup> sempre maiores que 0,99 e com uma boa faixa linear. Considerando que os valores de LOD e LOQ foram calculados a partir de parâmetros das curvas analíticas, são mostradas faixas destes valores que são referentes aos cálculos de todas as curvas e que, de um modo geral, são bons para as concentrações em que os experimentos foram realizados. A precisão intermediária determinada pelo valor do desvio padrão residual também foi adequada, se mantendo sempre menor que 5%.

## 5.2 Caracterização dos adsorventes

A Tabela 6 traz a morfologia dos poros dos adsorventes investigados neste trabalho, determinados a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> que são mostradas no Apêndice A.

Tabela 6. Área superficial, volume e tamanho de poros dos carbonos ativados DARCO e SIAL e do C Antracitoso.

Adsorvente	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamanho de poro (nm)
CAG DARCO	855	0,48	6,1
CAG SIAL	1339	0,91	5,8
C Antracitoso	3,9	0,001	0,18

BET = determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller.

Os resultados encontrados para a determinação de parâmetros físicos dos adsorventes mostram uma diferença significativa entre os adsorventes, com o CAG SIAL apresentando a maior área superficial BET e volume de poro BJH, parâmetros que são muito discutidos na literatura quanto às suas influências sobre o processo de adsorção.<sup>55,56</sup> Os valores de textura encontrados para o C antracitoso permitem classificar seu poros como microporos, pois possuem tamanho médio de poro menor que 2 nm, por isso o método usado para o cálculo de volume de poro e tamanho de poro foi o de HK. Esse tamanho médio de poro está muito associado à uma maior adsorção de moléculas de diâmetro pequeno como de gases ou solventes, o que explica sua maior utilidade como filtrante em ETAs, do que como adsorvente. Já para os CAGs, seus poros são classificados como mesoporos, pois são maiores que 2 nm e menores que 50 nm, logo a distribuição dos poros pode ser calculada pelo método BJH e possuem uma maior aplicabilidade na adsorção de moléculas de diâmetro médio a grande, tais como MPE.

A Figura 10 traz o gráfico usado para a determinação do ponto de carga zero dos adsorventes utilizados. Para o CAG DARCO, o valor de pH<sub>pcz</sub> foi de 7,5, seguido pelo C antracitoso com 6,6 e o CAG SIAL com 4,2.

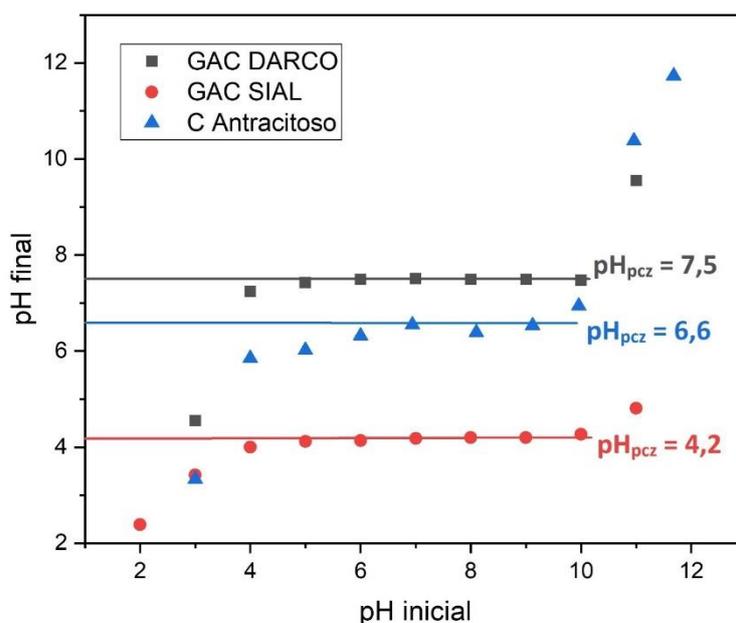


Figura 10. Determinação dos valores de pH<sub>pcz</sub> para os adsorventes estudados.

Considerando o pH inicial do meio igual a 6,5 e o pK<sub>a</sub> dos MPE, espera-se que se tenha uma predominância das formas neutras para a maioria dos MPE, com exceção de SMX e SMP, estes que devem possuir maior quantidade de ânions. Além disso, o valor de pH<sub>pcz</sub> revela que existem duas situações opostas em relação à carga superficial dos adsorventes, pois no caso do CAG DARCO e C antracitoso, o pH está abaixo do pH<sub>pcz</sub>, resultando em uma carga superficial positiva que favorece a adsorção de ânions e para o CAG SIAL o pH está acima do pH<sub>pcz</sub>, resultando em uma carga superficial negativa que favorece a adsorção de cátions.<sup>57</sup> O valor de pH<sub>pcz</sub> revela também quanto à predominância de grupos ácidos ou básicos na estrutura do adsorvente.<sup>55</sup> Desta forma tem-se outras duas características distintas que o valor de pH<sub>pcz</sub> fornece, pois no CAG DARCO existe um pequeno excesso de grupos básicos em relação aos grupos ácidos enquanto que no CAG SIAL e C antracitoso existe um excesso de grupos ácidos em relação aos grupos funcionais básicos.

### 5.3 Parâmetros de adsorção

A partir de ajustes não lineares dos modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich, foram obtidos os parâmetros de adsorção para os CAG DARCO e CAG SIAL descritos da Tabela 07 e 08. Devido

às baixíssimas taxas de adsorção obtidas para o C antracitoso, considerou-se que praticamente não houve adsorção para este material, e, portanto, seus ajustes aos modelos de adsorção foram muito baixos, o que inviabiliza estimar os parâmetros dos modelos para este caso e por isso não são mostrados nessas tabelas.

Tabela 7. Parâmetros calculados a partir do ajuste não linear para os modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e DR para a remoção de MPE.

Adsorvente	Analito	Freundlich			Langmuir			Temkin			Dubinin–Radushkevich		
		K <sub>F</sub> (mg/g)	n	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	B <sub>i</sub>	K <sub>T</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	q <sub>s</sub> (mg/g)	E (kJ/mol)	R <sup>2</sup>
CAG DARCO	CAF	125±8	6,8±1,0	0,919	193±9	5,5±1,3	0,923	21±2	502±412	0,949	188±9	4,1±0,3	0,901
	FEN	143±10	8,8±2,2	0,841	192±4	9,1±1,1	0,980	18±3	2965±467	0,891	189±4	4,9±0,5	0,971
	SMX	167±7	5,9±0,6	0,964	264±11	4,3±1,1	0,927	33±1	213±62	0,989	253±12	4,0±0,3	0,872
	SPR	161±7	6,7±0,9	0,950	225±12	9,4±2,9	0,908	26±2	696±390	0,976	220±13	5,1±0,4	0,883
	PCT	99±3	6,5±0,5	0,981	158±5	1,7±0,4	0,921	20±1	150±43	0,992	150±6	2,3±0,4	0,778
	TCS	181±12	6,8±1,3	0,890	269±7	3,4±0,5	0,971	32±4	333±34	0,925	259±8	3,3±0,3	0,952
	BPA	120±6	5,9±0,6	0,954	207±5	1,6±0,2	0,955	88±29	27±1	0,984	196±8	2,2±0,4	0,867
CAG SIAL	CAF	68±2	3,7±0,2	0,993	174±6	0,35±0,1	0,952	32±2	5±1	0,988	150±7	0,7±0,2	0,819
	FEN	74±4	3,8±0,3	0,981	178±4	0,42±0,1	0,989	33±1	7±1	0,995	154±6	0,9±0,2	0,886
	SMX	103±2	3,2±0,1	0,999	276±18	0,46±0,1	0,932	51±3	7±2	0,979	223±19	1,4±0,2	0,711
	SPR	116±7	4,4±0,5	0,956	224±9	1,0±0,2	0,963	37±2	22±7	0,984	202±11	1,8±0,4	0,882
	PCT	23±5	2,1±0,3	0,899	172±30	0,07±0,02	0,846	39±7	0,6±0,3	0,852	111±8	0,3±0,1	0,661
	TCS	93±7	3,1±0,3	0,967	267±11	0,4±0,1	0,972	54±3	4±1	0,982	221±12	0,9±0,2	0,880
	BPA	101±6	3,7±0,3	0,967	229±5	0,6±0,1	0,987	43±1	9±1	0,996	195±6	1,2±0,2	0,879

CAF = Cafeína; FEN = Fenacetina; SMX = Sulfametoxazol; SPR = Sulfapiridina; PCT = Paracetamol; TCS = Triclosan; BPA = Bisfenol A; K<sub>F</sub> e n = Constantes de Freundlich; q<sub>m</sub> = Capacidade máxima de adsorção da monocamada; K<sub>L</sub> = Constante de Langmuir; B<sub>i</sub> e K<sub>T</sub> = Constantes de Temkin; q<sub>s</sub> = capacidade adsortiva de Dubinin–Radushkevich; E = energia livre de adsorção.

Tabela 8. Parâmetros calculados a partir do ajuste não linear para os modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin e DR para a remoção de NT ou COT.

Adsorvent e	Analito	Freundlich			Langmuir			Temkin			Dubinin–Radushkevich		
		K <sub>F</sub> (mg/g)	n	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	B <sub>T</sub>	K <sub>T</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	q <sub>s</sub> (mg/g)	E (kJ/mol)	R <sup>2</sup>
CAG	NT(CAF)	45±3	5,2±1,6	0,8147	65±4	5,0±1,2	0,898	9±2	169±155	0,856	62±4	3,9±0,3	0,885
DARCO	NT(FEN)	10±2	0,7±0,1	0,96704	*	*	*	75±9	0,7±0,	0,933	155±16	0,5±0,1	0,948
	NT(SMX)	48±8	2,0±0,1	0,72335	56±13	3,5±1,8	0,796	14±3	25±10	0,804	42±5	1,9±0,3	0,662
	NT(SPR)	72±8	2,8±0,7	0,71343	84±11	5,2±1,7	0,846	19±4	44±21	0,801	64±4	0,9±0,2	0,884
	NT(PCT)	13±0,3	5,0±0,7	0,89802	16±0,2	5,4±0,4	0,985	3±1	160±83	0,935	15±0,1	3,9±0,6	0,988
	COT(TCS)	86±10	6,0±2,2	0,59386	139±26	0,3±0,2	0,542	18±6	95±18	0,642	118±10	0,6±0,1	0,661
CAG SIAL	NT(CAF)	4±2	0,4±0,1	0,95523	72±17	0,14±0,05	0,960	127±38	0,8±0,2	0,635	32±2,0	0,9±0,2	0,895
	NT(FEN)	10±5	1,1±0,3	0,71522	*		*	49±14	0,5±0,1	0,724	97±18	0,4±0,1	0,728
	NT(SMX)	13±1	1,6±0,2	0,91239	75±15	0,18±0,05	0,936	18±2	1,5±0,2	0,951	40±1	0,8±0,1	0,965
	NT(SPR)	13±5	1,8±0,6	0,67277	78±32	0,16±0,12	0,715	20±6	1,2±0,5	0,739	49±5	0,6±0,1	0,843
	NT(PCT)	4,0±0,2	1,1±0,1	0,97841	81±49	0,05±0,03	0,979	7±1	1,5±0,1	0,970	13±0,6	0,9±0,1	0,956
	COT(TCS)	47±6	2,6±0,4	0,89335	174±14	0,20±0,04	0,921	40±5	1,7±0,5	0,917	135±5	0,5±0,1	0,918

\*Modelo não ajustado; CAF = Cafeína; FEN = Fenacetina; SMX = Sulfametoxazol; SPR = Sulfapiridina; PCT = Paracetamol; TCS = Triclosan; BPA = Bisfenol A; K<sub>F</sub> e n = Constantes de Freundlich; q<sub>m</sub> = Capacidade máxima de adsorção da monocamada; K<sub>L</sub> = Constante de Langmuir; B<sub>T</sub> e K<sub>T</sub> = Constantes de Temkin; q<sub>s</sub> = capacidade adsortiva de Dubinin–Radushkevich; E = energia livre de adsorção.

#### **5.4 Isotermas de adsorção**

As isotermas obtidas neste trabalho para os MPE são mostradas na Figura 11, onde buscou-se colocá-las lado a lado para uma melhor comparação de possíveis variações com relação ao formato da isoterma. A mesma explicação dada anteriormente para o C antracitoso é aplicável aqui, devido a sua baixíssima taxa de adsorção, os ajustes não lineares dos modelos de adsorção não são mostrados nas isotermas.

Para as determinações de NT ou COT remanescentes, conforme é mostrado na Figura 12, também foram feitas isotermas parecidas com as de MPE. Neste caso, uma alteração no formato destas isotermas, quando comparadas com as dos respectivos MPE, auxiliam na identificação de possíveis degradações do analito que possam ter ocorrido durante todo o experimento em batelada.

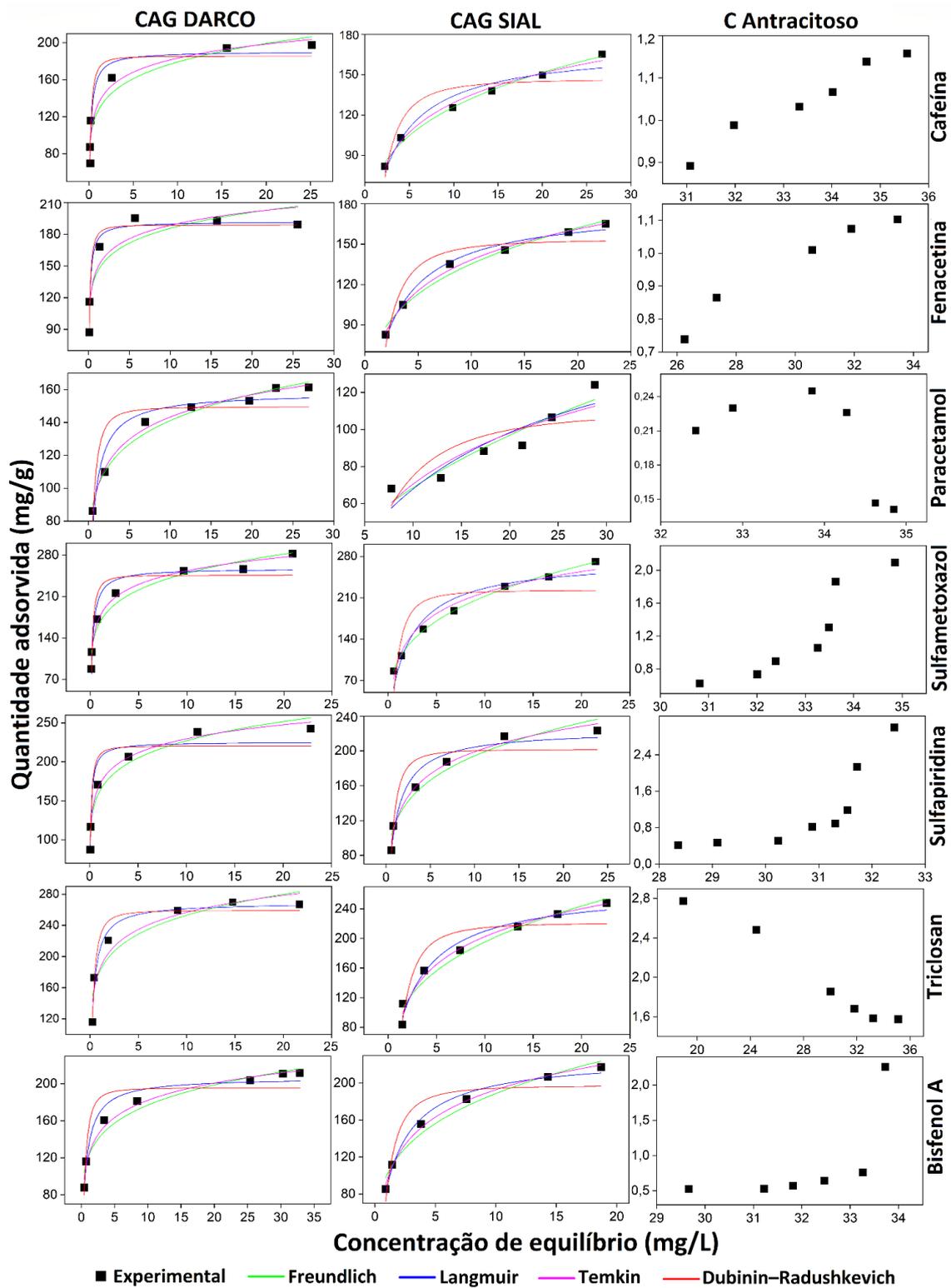


Figura 11. Isothermas de adsorção dos MPE em função da concentração medida por UV-vis.

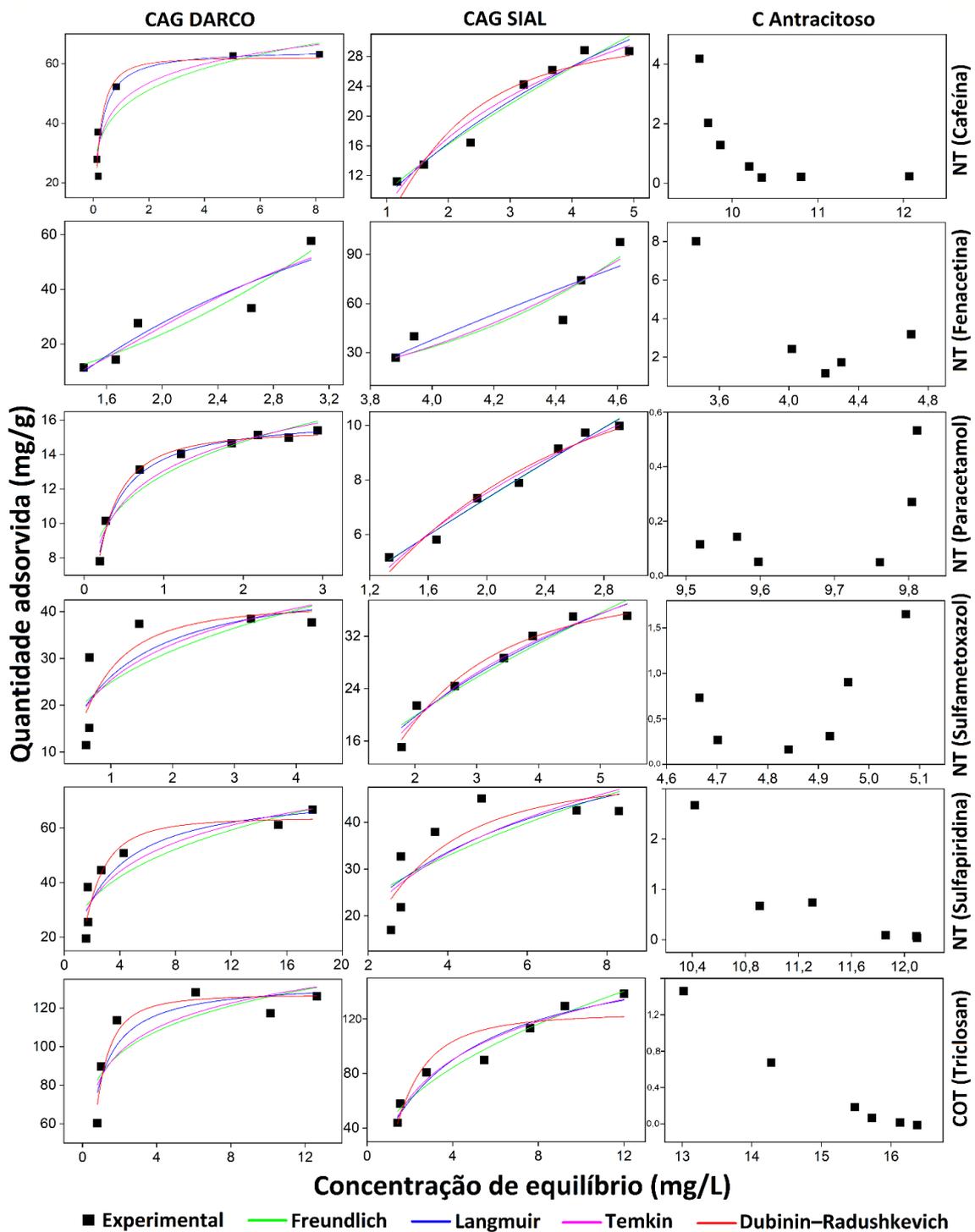


Figura 12. Isothermas de adsorção de NT ou COT.

Para as isothermas dos MPE, observaram-se formas classificadas como do tipo H, características de quando o adsorvato tem grande afinidade pelo adsorvente resultando em um início verticalizado da isoterma, e do tipo L, que

exibe uma curvatura inicial voltada para baixo, revelando uma queda na disponibilidade dos sítios ativos do adsorvente.

Comparando-se as isotermas dos MPE e as isotermas obtidas para a variação de NT ou COT, observa-se que, em sua grande maioria, as curvas seguiram o mesmo padrão, com exceção da medida de NT da fenacetina para o CAG DARCO e para o CAG SIAL. Esta alteração aparente caracterizou-se pela formação de isotermas do tipo S, onde as interações adsorvato-adsorvente são mais fortes que as interações solvente-adsorvente, notadamente no início do processo sortivo e à medida que a concentração de adsorvato aumenta.

O ajuste não-linear dos dados foi escolhido, pois a linearização das equações pode implicar em erros e em vieses na estimativa dos parâmetros.<sup>58</sup>

Para todos os analitos, o CAG DARCO ofereceu as maiores capacidades adsorptivas. As baixas taxas de adsorção encontradas para o C antracitoso deve estar diretamente associado à sua baixa área superficial e volume do poro, assim como seu reduzido tamanho de poro, que foi classificado como microporoso, característico para a adsorção de moléculas menores do que as investigadas neste trabalho. Porém para fins comparativos, na Figura 13 são mostrados os resultados para a determinação gráfica<sup>59</sup> do valor da capacidade adsorptiva,  $q_{max}$ , para os 3 adsorventes.

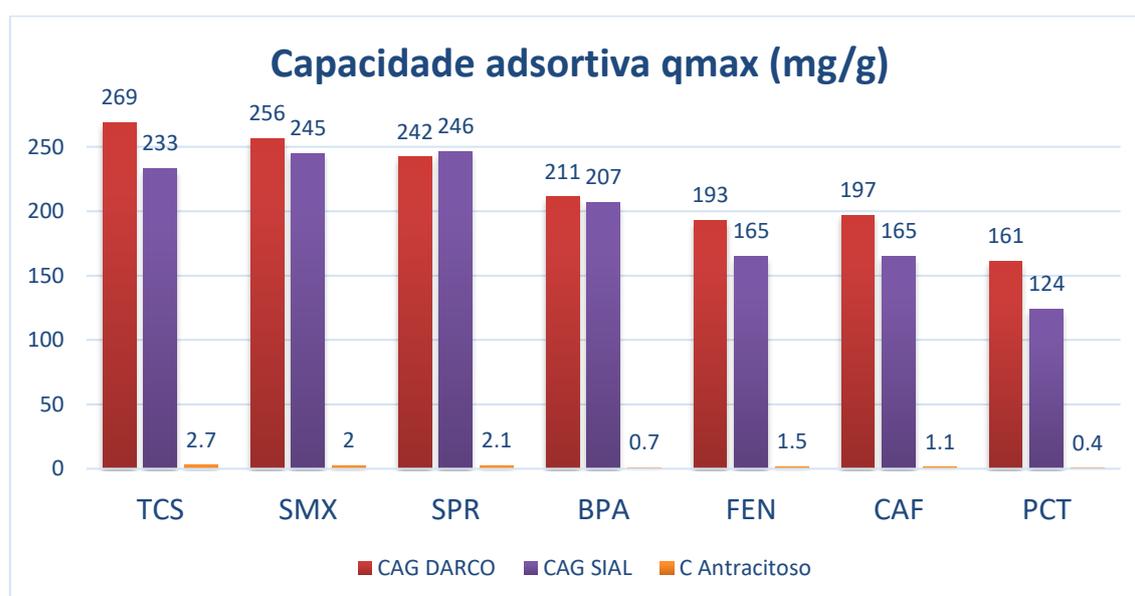


Figura 13. Capacidades adsorptivas determinadas graficamente.

Apesar da determinação gráfica do valor de  $q_{\max}$  estar muito sujeito ao erro, pois considera apenas o maior valor da quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente, a estimativa obtida está bem próxima da capacidade adsortiva estimada pelo modelo de Langmuir para o CAG DARCO e CAG SIAL, tanto em valores numéricos, quanto pela tendência de adsorção entre os MPE, com triclosan, sulfametoxazol, sulfapiridina com as maiores capacidades adsortivas. Desta forma, os valores obtidos mostram que praticamente não houve adsorção para o C antracitoso, que foi aproximadamente 200 vezes menos eficiente que os carbonos ativados estudados e, por isso, não foi possível ajustar, de modo satisfatório, os resultados deste adsorvente nos modelos de adsorção. Então os resultados discutidos a seguir são apenas para o CAG DARCO e CAG SIAL.

Houve variação quanto aos coeficientes de determinação, usados para aferir o nível de ajuste do modelo aos dados experimentais.<sup>60</sup> O modelo de Temkin apresentou, de um modo geral, os maiores coeficientes de determinação. Os modelos de Freundlich e Langmuir também apresentaram bons valores de  $Qui-R^2$ , enquanto que o modelo de DR forneceu os menores.

O parâmetro  $n$  do modelo de Freundlich pode ser usado para determinar a heterogeneidade da superfície adsorvente ou também a intensidade pela qual o processo de adsorção ocorre, à medida que o valor de  $n$  é maior que 0.<sup>61</sup> Para o CAG DARCO, valores entre 8,8 e 5,9 foram encontrados, enquanto que para o CAG SIAL observaram-se valores entre 4,4 e 2,1. Tais valores podem ser explicados pelo excesso de grupos ácidos no CAG SIAL (menor heterogeneidade), enquanto que no CAG DARCO existe apenas um leve excesso de grupos básicos (maior heterogeneidade).

A constante de Langmuir  $K_L$  variou grandemente entre os dois adsorventes estudados. Por ser um parâmetro que estima as interações adsorvato-adsorvente em monocamada, valores mais altos indicam que a adsorção é mais favorável.<sup>61</sup> Neste sentido, observou-se que o CAG DARCO forneceu valores entre 9,1 e 1,7, enquanto que valores entre 1 e 0,07 L/mg foram obtidos para o CAG SIAL.

A notável diminuição dos valores de  $n$  e  $K_L$  entre as isotermas dos MPE e as isotermas de NT ou COT podem sugerir uma possível degradação da substância durante o processo de adsorção.

Nas Figuras 14 e 15 são apresentadas as capacidades adsortivas  $q_m$ , obtidas pelo modelo de Langmuir, e  $K_F$ , obtidas pelo modelo de Freundlich.

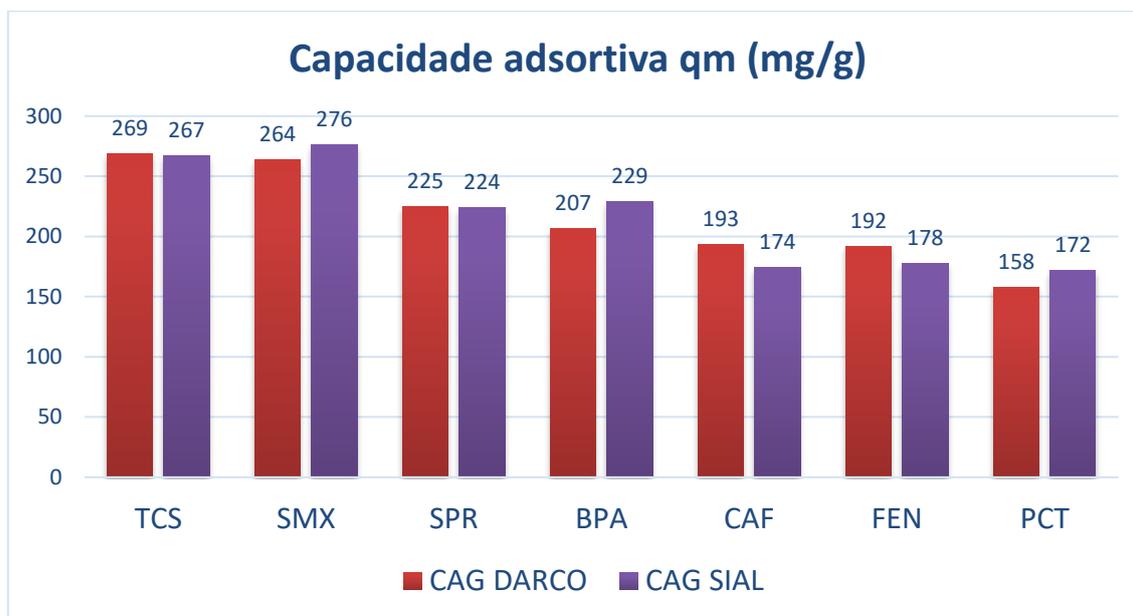


Figura 14. Capacidades adsortivas determinadas pelo modelo de Langmuir.

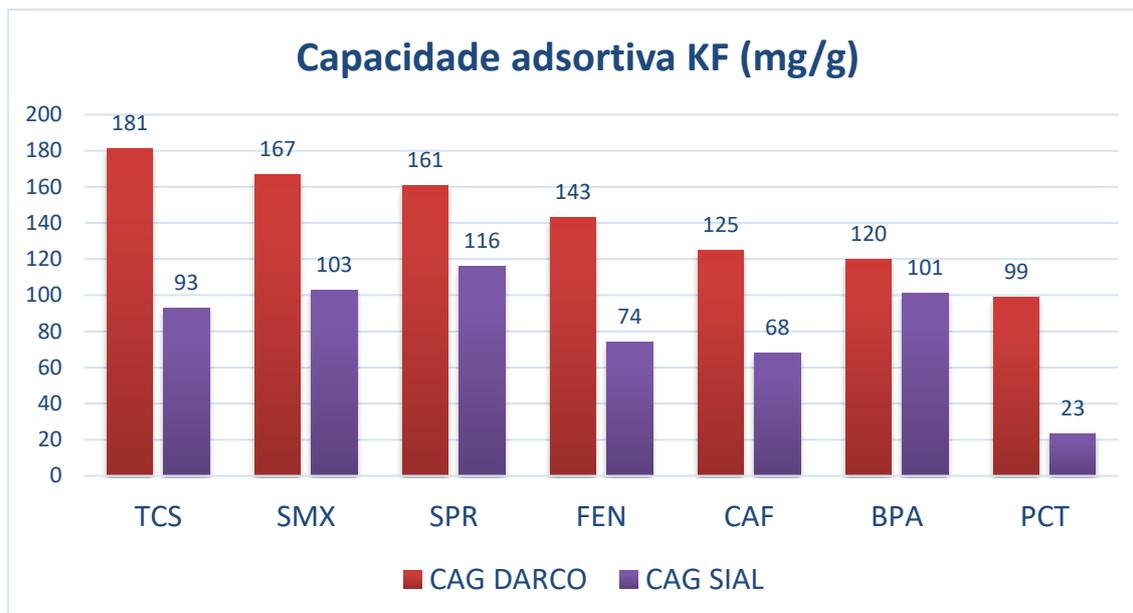


Figura 15. Capacidades adsorptivas determinadas pelo modelo de Freundlich.

Pelo modelo de Freundlich, foi possível obter capacidades adsorptivas, para o CAG DARCO, entre 181 e 99 mg/g e entre 269 e 158 mg/g pelo modelo de Langmuir, sendo que os melhores índices de remoção foram observados para triclosan, sulfametoxazol e sulfapiridina, seguido de bisfenol A, fenacetina, cafeína e paracetamol. Para o CAG SIAL, obtiveram-se valores entre 116 e 23 mg/g pelo modelo de Freundlich e entre 275 e 171 mg/g pelo modelo de Langmuir, sendo que, novamente, os MPE mais eficientemente removidos foram o triclosan, sulfametoxazol e sulfapiridina seguido pelos demais.

Os valores de energia,  $E$ , obtidos pelo modelo de DR indicam que, para todos os experimentos, houve apenas fisissorção onde as interações com valores de  $E < 8 \text{ kJ/mol}$  indicam a prevalência de adsorção por interações de van der Waals.<sup>62</sup> Além disso, as capacidades adsorptivas q<sub>s</sub> obtidas por esse modelo são mostradas na Figura 16. De um modo geral, o mesmo comportamento encontrado pelos modelos de Freundlich e Langmuir foram observados, em que triclosan, sulfametoxazol e sulfapiridina tiveram os melhores índices de remoção para ambos os carbonos ativados seguidos pelos demais. Valores entre 269 e 150 mg/g foram determinados para o CAG DARCO e entre 221 e 111 mg/g para o CAG SIAL.

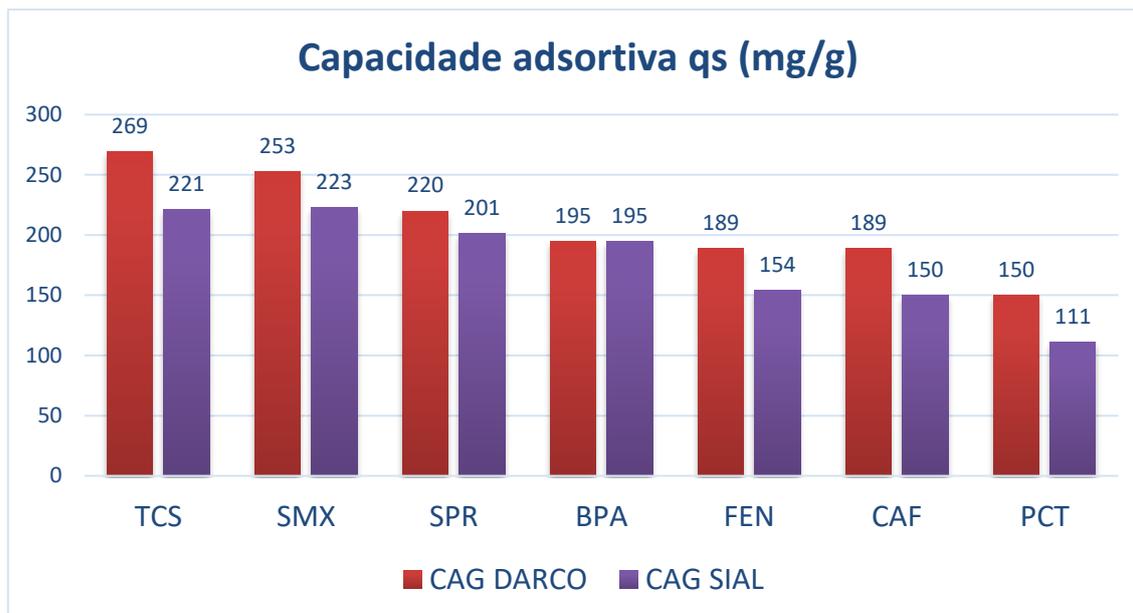


Figura 16. Capacidades adsorptivas determinadas pelo modelo de DR.

Os altos valores de  $Q_{i-R^2}$  obtidos pelo modelo de Temkin podem ser justificados pelo fato dos analitos estudados apresentarem uma grande diferença de propriedades físico-químicas, o que reforça a ideia de que a adsorção dos MPE não depende apenas de propriedades físicas do adsorvente, mas também de suas propriedades químicas, pois apesar do CAG SIAL apresentar a maior área superficial e maior porosidade, este apresentou as menores capacidades adsorptivas.<sup>56</sup>

As maiores capacidades adsorptivas de ambos os carbonos ativados foram para os MPE, triclosan, sulfametoxazol, sulfapiridina, sendo que a propriedade mais comumente associada a este comportamento é a hidrofobicidade, estimada por valores de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ). Em muitas situações maiores valores de  $K_{ow}$  implicam em maior capacidade adsorptiva maior, mas este parâmetro sozinho talvez não seja suficiente para explicar o comportamento observado nos experimentos. Com exceção do triclosan, os valores de  $K_{ow}$  são próximos, sendo que alguns estão sujeitos a erros de determinação experimental por possuírem nitrogênio no anel aromático.<sup>63</sup>

Um dos fatores que parece ajudar na elucidação dos resultados obtidos é a solubilidade em água. Embora exista uma relação inversa entre esta propriedade e a hidrofobicidade,<sup>64</sup> neste estudo este parâmetro foi decisivo para

compreensão dos fenômenos adsorptivos, já que triclosan, sulfametoxazol, sulfapiridina e bisfenol A são justamente as substâncias que possuem as menores solubilidades em água, enquanto que cafeína, paracetamol e fenacetina são mais solúveis.

O valor de  $pK_a$  das substâncias também condiz com as capacidades adsorptivas encontradas, pois, com exceção da cafeína e fenacetina, nas condições experimentais, a especiação das espécies favorece a ocorrência majoritária de espécies neutras, além de poucos ânions. Assim sendo, os valores de  $pH_{pcz}$  corroboram com a maior adsorção dos MPE no CAG DARCO, que possui carga superficial positiva e revela interações estáticas favoráveis para este adsorvente em relação ao CAG SIAL. Entretanto, ainda assim, o CAG SIAL apresentou capacidades adsorptivas razoáveis, logo outro tipo de interação adsorvente-adsorvato deve existir no processo.

A basicidade de carbonos ativados está ligada à existência de dois tipos de estruturas em sua superfície: grupos que contêm oxigênio (carbonilas, pironas e benzopiranos) e os próprios sítios básicos não-oxigenados que estão associados com elétrons  $\pi$  de ressonância dos anéis aromáticos do adsorvente.<sup>65,66</sup> Comparando os resultados das capacidades adsorptivas entre os diferentes adsorventes, bem como suas características, acredita-se que, além da interação eletrostática, existem interações do tipo van der Waals que favorecem a adsorção dos MPE estudados, provavelmente por interações  $\pi$ - $\pi$  entre os elétrons  $\pi$  do anel aromático do adsorvato e elétrons  $\pi$  deslocalizados da superfície adsorvente. Cabe mencionar que triclosan, sulfametoxazol e sulfapiridina possuem substituintes retiradores de densidade eletrônica ligados ao anel aromático (-Cl, -SO<sub>2</sub>), o que os fazem bons aceptores  $\pi$ . Por outro lado, bisfenol A, cafeína, paracetamol e fenacetina possuem substituintes que adicionam densidade eletrônica ao anel aromático (-NH, OH), funcionando como doadores  $\pi$ . Dessa forma, espera-se que a superfície adsorvente funcione principalmente como doador  $\pi$ .<sup>67</sup> Além do CAG DARCO possuir maior basicidade, os MPE triclosan, sulfametoxazol e sulfapiridina possuem dois anéis aromáticos em sua estrutura, o que pode explicar o motivo desta interação ocorrer com maior frequência. A cafeína também possui dois anéis aromáticos, mas talvez a baixa capacidade adsorptiva encontrada possa ser explicada devido à sua elevada solubilidade, que intensifica a interação soluto-solvente.

## 6 CONCLUSÕES

A partir de ajustes não-lineares de isothermas de adsorção, obtiveram-se parâmetros de adsorção de diferentes modelos que permitiram investigar a remoção de micropoluentes de interesse emergentes em carbonos ativados granulares e um carvão antracitoso, adsorventes amplamente usados no Brasil e no mundo em métodos preliminares e/ou terciários de tratamento de águas. Em virtude dos resultados encontrados neste trabalho foi possível verificar que a adsorção de MPE como sulfametoxazol, sulfapiridina, bisfenol A, cafeína, triclosan, fenacetina e paracetamol em carbono ativado é um fenômeno que depende bastante das propriedades físico-químicas do adsorvente, mas também do adsorvato, pois apesar de um dos carbonos ativados possuir as maiores área superficial e volume de poro, este apresentou menores capacidades adsorptivas quando comparado com um outro CAG. O carvão antracitoso, bastante popular em etapas de filtração em ETAs, se mostrou cerca de 200 vezes menos eficiente na adsorção de MPE. Além de interações eletrostáticas, este trabalho mostrou que o mecanismo de adsorção destas substâncias pode ser majoritariamente influenciado por interações de van der Waals, mais precisamente interações do tipo  $\pi$ - $\pi$ .

## 7 REFERÊNCIAS

1. van der Perk, M. *Soil and Water Contamination*. (2006). doi:10.1201/9780203963579.
2. Montagner, C. C., Vidal, C. & Acayaba, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Quim. Nova* **40**, 1094–1110 (2017).
3. Montagner, C. C. *et al.* Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São Paulo State, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* **30**, 614–632 (2019).
4. Heberer, T., Reddersen, K. & Mechlinski, A. From municipal sewage to drinking water: Fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. in *Water Science and Technology* vol. 46 (2002).
5. Sodr , F. F., Dutra, P. M. & Dos Santos, V. P. Pharmaceuticals and personal care products as emerging micropollutants in Brazilian surface waters: a preliminary snapshot on environmental contamination and risks. *Ecl tica Química J.* (2018) doi:10.26850/1678-4618eqj.v43.1si.2018.p22-

34.

6. Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G. & Ocampo-Pérez, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* (2013) doi:10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.
7. Bonvin, F., Jost, L., Randin, L., Bonvin, E. & Kohn, T. Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent. *Water Res.* **90**, (2016).
8. Guillosoy, R. *et al.* Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment? *Chemosphere* **218**, (2019).
9. Katsigiannis, A., Noutsopoulos, C., Mantziaras, J. & Gioldasi, M. Removal of emerging pollutants through Granular Activated Carbon. *Chem. Eng. J.* **280**, (2015).
10. Gil, A., Taoufik, N., García, A. M. & Korili, S. A. Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon. *Environ. Technol. (United Kingdom)* **40**, (2019).
11. Lima, J. K. L., Duarte, M. A. C., de Araújo, Y. M. & de Araújo, A. L. C. TRATAMENTO DE ÁGUA DE MANANCIAL COM BAIXA COR E TURBIDEZ POR FILTRAÇÃO DIRETA DESCENDENTE. in (Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2019).
12. Stefanakis, A. I. & Becker, J. A. A review of emerging contaminants in water: Classification, sources, and potential risks. in *Impact of Water Pollution on Human Health and Environmental Sustainability* (2015). doi:10.4018/978-1-4666-9559-7.ch003.
13. Ferrer, I. & Thurman, E. M. Liquid chromatography/time-of-flight/mass spectrometry (LC/TOF/MS) for the analysis of emerging contaminants. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **22**, (2003).
14. Gogoi, A. *et al.* Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development* vol. 6 (2018).
15. Luo, Y. *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment* vols 473–474 (2014).
16. Musolff, A. *et al.* Temporal and spatial patterns of micropollutants in urban receiving waters. *Environ. Pollut.* **157**, (2009).
17. Osenbrück, K. *et al.* Sources and transport of selected organic micropollutants in urban groundwater underlying the city of Halle (Saale), Germany. *Water Res.* **41**, (2007).
18. Wilkinson, J., Hooda, P. S., Barker, J., Barton, S. & Swinden, J. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental Pollution* vol. 231 (2017).

19. Daiguji, H., Hihara, E. & Saito, T. Mechanism of absorption enhancement by surfactant. *Int. J. Heat Mass Transf.* **40**, (1997).
20. Menzel, D. Desorption phenomena. in *Interactions on Metal Surfaces* (2005). doi:10.1007/bfb0015587.
21. Kharal, N. *Selection of Novel Technology For Wastewater Treatment*. [https://www.researchgate.net/publication/318115987\\_Selection\\_of\\_Novel\\_Technology\\_For\\_Wastewater\\_Treatment](https://www.researchgate.net/publication/318115987_Selection_of_Novel_Technology_For_Wastewater_Treatment) (2017) doi:10.13140/RG.2.2.32046.41286.
22. Çeçen, F. & Aktaş, Ö. Fundamentals of Adsorption onto Activated Carbon in Water and Wastewater Treatment. in *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment* (2011). doi:10.1002/9783527639441.ch2.
23. Weber, W. J., McGinley, P. M. & Katz, L. E. Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Res.* **25**, (1991).
24. Kokalj, A. Corrosion inhibitors: physisorbed or chemisorbed? *Corros. Sci.* **196**, (2022).
25. Berger, A. H. & Bhowan, A. S. Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO<sub>2</sub> from flue gas using temperature swing adsorption. in *Energy Procedia* vol. 4 (2011).
26. Delle Site, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **30**, (2001).
27. Nascimento, R. F., Lima, A. C. A., Vidal, C. B., Melo, D. Q. & Raulino, G. S. C. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. *Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC)* (2014). doi:10.13140/RG.2.1.4340.1041.
28. Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N. & Smith, D. 786. 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. *J. Chem. Soc.* (1960).
29. Hamad, A. J. Study Of Adsorption Process For Some Phenolic Compounds On The Surface Of (Acrylamide -Bisacrylamide) Co Polymer. (Al-Nahrain University, 2007).
30. Borba, R. F. CARVÃO MINERAL. (2001).
31. Claudino, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. *Diss. Mestr.* (2003).
32. Licks, L. A. dos S. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO POR ABSORÇÃO QUÍMICA VISANDO A APLICAÇÃO EM TERMELETRICAS A CARVÃO NO BRASIL. (PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL, 2008).
33. Bello, A. R. C. ESTUDO DA EFICIÊNCIA DAS ONDAS DE ULTRA-SOM EM RELAÇÃO AO HIPOCLORITO DE SÓDIO E À FILTRAÇÃO

ADSORÇÃO NA ELIMINAÇÃO DE MICRORGANISMOS EM ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA. (Estado de São Paulo - Campus de Rio Claro, 2003).

34. 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 J. Chem. Eng.* **22**, (2005).
35. Mohan, D. & Singh, K. P. Competitive Adsorption of Several Organics and Heavy Metals on Activated Carbon in Water. in *Water Encyclopedia* (2005). doi:10.1002/047147844x.mw26.
36. Mohammad-Khah, A. & Ansari, R. Activated charcoal: Preparation, characterization and applications: A review article. *International Journal of ChemTech Research* vol. 1 (2009).
37. Heidarinejad, Z. *et al.* Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters* vol. 18 (2020).
38. Hui, T. S. & Zaini, M. A. A. Potassium hydroxide activation of activated carbon: A commentary. *Carbon Letters* vol. 16 (2015).
39. Soltani, T. & Lee, B. K. Sono-synthesis of nanocrystallized BiFeO<sub>3</sub>/reduced graphene oxide composites for visible photocatalytic degradation improvement of bisphenol A. *Chem. Eng. J.* **306**, (2016).
40. Nafisi, S., Manouchehri, F., Tajmir-Riahi, H. A. & Varavipour, M. Structural features of DNA interaction with caffeine and theophylline. *J. Mol. Struct.* **875**, (2008).
41. Usmanova, L. S. *et al.* Microspherical Particles of Solid Dispersion of Polyvinylpyrrolidone K29-32 for Inhalation Administration. *Biomed Res. Int.* **2018**, (2018).
42. Nong, L. X., Nguyen, V. H., Bach, L. G., Tran, T. V. & Nguyen, T. D. Photocatalytic activity for degradation of sulfamethoxazole by Bivo<sub>4</sub> using visible light. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* vol. 736 (2020).
43. Xu, J. *et al.* Photodegradation of sulfapyridine under simulated sunlight irradiation: Kinetics, mechanism and toxicity evolution. *Chemosphere* **99**, (2014).
44. Behera, S. UV-Visible Spectrophotometric Method Development and Validation of Assay of Paracetamol Tablet Formulation. *J. Anal. Bioanal. Tech.* **03**, (2012).
45. Wong-Wah-Chung, P., Rafqah, S., Voyard, G. & Sarakha, M. Photochemical behaviour of triclosan in aqueous solutions: Kinetic and analytical studies. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **191**, (2007).
46. Wrasse-Sangoi, M., Secretti, L. T., Diefenbach, I. F., Rolim, C. M. B. & Da Silva Sangoi, M. Development and validation of an UV spectrophotometric method for the determination of aliskiren in tablets. *Quim. Nova* **33**, (2010).
47. ASTM International. Standard Practice for Determination of Adsorptive

- Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. *ASTM Stand.* (2004) doi:10.1520/D3860-98R08.2.
48. Tan, I. A. W. & Hameed, B. H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of basic dye on activated carbon derived from oil palm empty fruit bunch. *J. Appl. Sci.* (2010) doi:10.3923/jas.2010.2565.2571.
  49. Kecili, R. & Hussain, C. M. Mechanism of Adsorption on Nanomaterials. in *Nanomaterials in Chromatography* (2018). doi:10.1016/b978-0-12-812792-6.00004-2.
  50. A.O, D. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR J. Appl. Chem.* (2012) doi:10.9790/5736-0313845.
  51. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* (2015) doi:10.1515/pac-2014-1117.
  52. Villarroel-Rocha, J., Barrera, D. & Sapag, K. Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination. *Microporous Mesoporous Mater.* **200**, (2014).
  53. Gelb, L. D. & Gubbinst, K. E. Characterization of porous glasses: Simulation models, adsorption isotherms, and the Brunauer-Emmett-Teller analysis method. *Langmuir* **14**, (1998).
  54. Dombrowski, R. J., Lastoskie, C. M. & Hyduke, D. R. The Horvath-Kawazoe method revisited. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **187**, (2001).
  55. Leite, A. B. *et al.* Activated carbons from avocado seed: optimisation and application for removal of several emerging organic compounds. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2018) doi:10.1007/s11356-017-1105-9.
  56. Pereira, M. F. R., Soares, S. F., Órfão, J. J. M. & Figueiredo, J. L. Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups. *Carbon N. Y.* (2003) doi:10.1016/S0008-6223(02)00406-2.
  57. Appel, C., Ma, L. Q., Rhue, R. D. & Kennelley, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma* (2003) doi:10.1016/S0016-7061(02)00316-6.
  58. Mazucheli, J. & Achcar, J. A. Algumas considerações em regressão não linear. *Acta Sci. Technol.* (2002).
  59. Rakhym, A. B., Seilkhanova, G. A. & Kurmanbayeva, T. S. Adsorption of lead (II) ions from water solutions with natural zeolite and chamotte clay. in *Materials Today: Proceedings* vol. 31 (2020).
  60. Chen, X. Modeling of experimental adsorption isotherm data. *Inf.* (2015) doi:10.3390/info6010014.

61. Foo, K. Y. & Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* **156**, 2–10 (2010).
62. Solanki, A. & Boyer, T. H. Physical-chemical interactions between pharmaceuticals and biochar in synthetic and real urine. *Chemosphere* (2019) doi:10.1016/j.chemosphere.2018.11.179.
63. Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S. & Wert, E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ. Sci. Technol.* (2005) doi:10.1021/es0484799.
64. Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V. & Lofrano, G. Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. in (2012). doi:10.1007/978-94-007-3916-1\_2.
65. Fan, X. Handbook of Clean Energy Systems. in *Handbook of Clean Energy Systems* 1322–1323 (2015).
66. Leon y Leon, C. A., Solar, J. M., Calemma, V. & Radovic, L. R. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon N. Y.* (1992) doi:10.1016/0008-6223(92)90164-R.
67. Lladó, J. *et al.* Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. *Process Saf. Environ. Prot.* (2015) doi:10.1016/j.psep.2015.02.013.

## APÊNDICE A

### Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

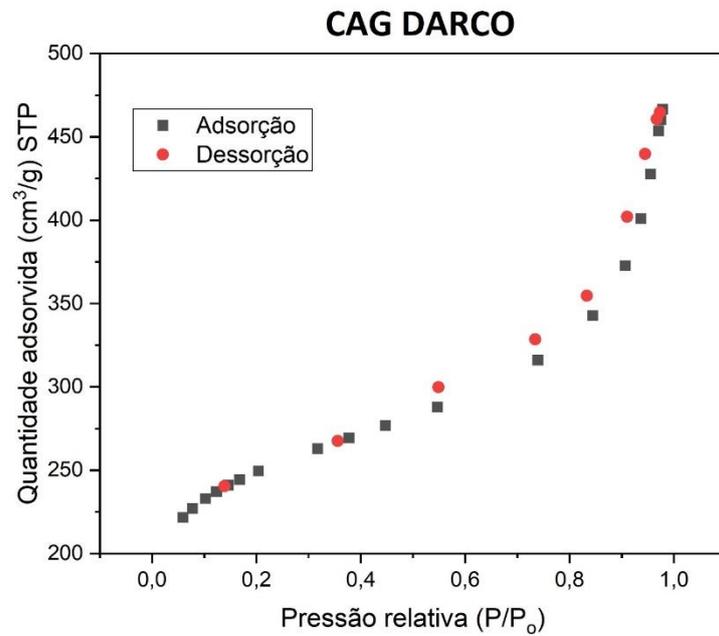


Figura A1 – Adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para o CAG DARCO.

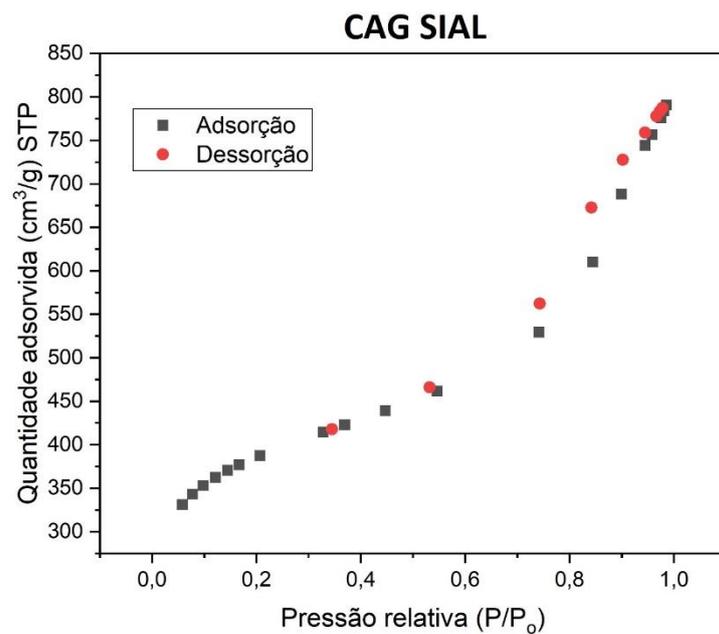


Figura A2 – Adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para o CAG SIAL.

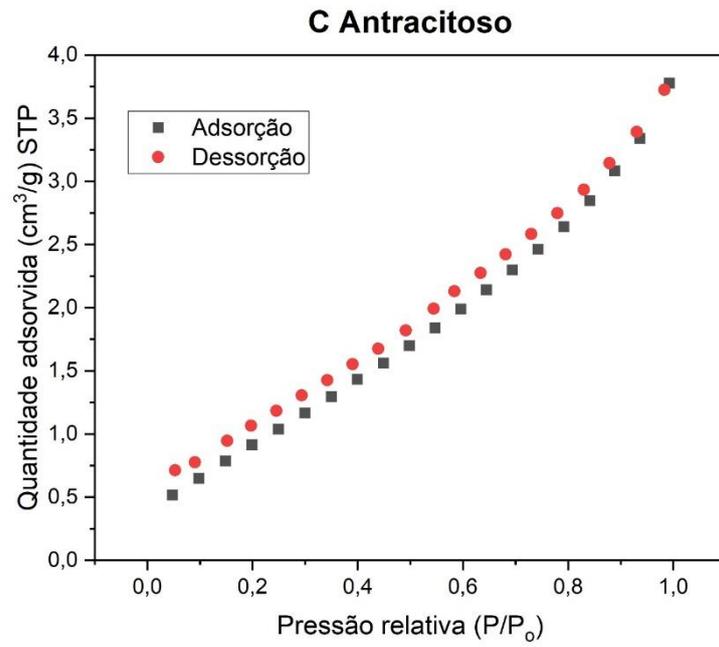


Figura A3 – Adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para o C antracitoso.