UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

REMOÇÃO DE ÁCIDO PERFLUOROOCTANOICO (PFOA) DA ÁGUA ULTRAFILTRADA DA ETA LAGO NORTE POR ADSORÇÃO EM CARVÕES ATIVADOS COMERCIALIZADOS NO BRASIL:

ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM ESCALA DE BANCADA

BRUNA GOMES AMANCIO

ORIENTADORA: CRISTINA CELIA SILVEIRA BRANDÃO

MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL EM ENGENHARIA AMBIENTAL 2

BRASÍLIA /DF: FEVEREIRO – 2025

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

REMOÇÃO DE ÁCIDO PERFLUOROOCTANOICO (PFOA) DA ÁGUA ULTRAFILTRADA DA ETA LAGO NORTE POR ADSORÇÃO EM CARVÕES ATIVADOS COMERCIALIZADOS NO BRASIL: ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM ESCALA DE BANCADA

BRUNA GOMES AMANCIO

MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE BACHAREL EM ENGENHARIA AMBIENTAL.

APROVADA POR:

_____

CRISTINA CELIA SILVEIRA BRANDÃO, PhD (ENC - UnB)
(ORIENTADORA)

_____

YOVANKA PÉREZ GINORIS, DSc (ENC - UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)

_____

ARIUSKA KARLA BARBOSA AMORIM, DSc (ENC - UnB)
(EXAMINADOR EXTERNO)

DATA: BRASÍLIA/DF, 25 DE FEVEREIRO DE 2025.

FICHA CATALOGRÁFICA

AMANCIO, BRUNA GOMES
Remoção de ácido perfluorooctanoico (PFOA) da água ultrafiltrada da ETA Lago Norte por adsorção em carvões ativados comercializados no Brasil: Ensaios de adsorção em escala de bancada.
xiv, 69p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Bacharel, Engenharia Ambiental, 2025).
Monografia de Projeto Final – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.
1. Adsorção 2. Carvão ativado
3. Ácido perfluoroctanóico (PFOA) 4. Água ultrafiltrada
I. ENC/FT/UnB

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AMANCIO, B.G. (2025). Remoção de ácido perfluorooctanoico (PFOA) da água ultrafiltrada da ETA Lago Norte por adsorção em carvões ativados comercializados no Brasil: Ensaios de adsorção em escala de bancada. Monografia de Projeto Final, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 69p.

CESSÃO DE CRÉDITOS

NOME DO AUTOR: Bruna Gomes Amancio
TÍTULO DA MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL: Remoção de ácido perfluorooctanoico (PFOA) da água ultrafiltrada da ETA Lago Norte por adsorção em carvões ativados comercializados no Brasil: Ensaios de adsorção em escala de bancada
GRAU/ANO: Bacharel em Engenharia Ambiental / 2025

É concedida à Universidade de Brasília a permissão para reproduzir cópias desta monografia de Projeto Final e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta monografia de Projeto Final pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Bruna Gomes Amancio
brunagomesamancio@gmail.com

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço aos meus pais, Carlos e Marinete, que me proporcionaram todo o suporte financeiro necessário durante minha graduação. Principalmente a meu pai por seu auxílio com meu deslocamento durante os experimentos, assim como seu apoio incondicional.

À minha irmã, Karla, meus primos, em especial Ana Gabriela, Layla Milena e Paulo Henrique, e a todos os meus amigos, em especial Beatriz, Bruno, Giulia, João Victor, Rebeca e Thiago de Deus, que foram meu refúgio nos momentos de dificuldade, palavras não podem expressar minha gratidão. Vocês me acolheram, tiveram paciência comigo e me deram o carinho que eu precisava para seguir em frente.

À minha orientadora e professora Cristina, que me guiou com carinho, paciência e sabedoria ao longo da graduação e durante a elaboração deste trabalho. Seus ensinamentos foram valiosos e sua confiança em mim me motivou a dar o meu melhor. Às químicas do laboratório de saneamento ambiental, Cássia Cavalcante e Sara Kollar, que foram solícitas e me auxiliaram em todos os procedimentos experimentais. Em especial à Cássia, a sua ajuda ativa durante as análises e suas explicações detalhadas foram essenciais para o sucesso do meu trabalho. Aos professores do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da UnB, que compartilharam seus conhecimentos e acreditaram no meu potencial, meu reconhecimento. Em especial, à professora Yovanka, que, durante seu período como coordenadora, me ofereceu suporte e apoio nos momentos de necessidade, principalmente durante a pandemia. Ao meu supervisor de estágio, Marcus Suassuna, pela oportunidade de estagiar no Serviço Geológico do Brasil. Seus ensinamentos e sua motivação foram um presente em minha jornada. À Atlética Enxurrada e ao Centro Acadêmico de Engenharia Ambiental, que me ajudaram a me reconectar com meus colegas de curso após o período de isolamento da pandemia.

À psicóloga Rosângela, que me ajudou a entender minhas limitações e a lidar com elas de forma mais leve e consciente. E, por fim, a mim mesma, por não ter desistido de mim e da minha jornada, mesmo diante de tantas dificuldades. Este trabalho é fruto de muito esforço e dedicação, mas também de uma rede de apoio que me sustentou nos momentos mais desafiadores. Agradeço profundamente a todos que, de alguma forma, me escutaram quando precisei e contribuíram para a minha formação na graduação em Engenharia Ambiental e para a realização deste trabalho.

RESUMO

REMOÇÃO DE ÁCIDO PERFLUOROOCTANOICO (PFOA) DA ÁGUA ULTRAFILTRADA DA ETA LAGO NORTE POR ADSORÇÃO EM CARVÕES ATIVADOS COMERCIALIZADOS NO BRASIL: ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM ESCALA DE BANCADA

As substâncias per e polifluoroalquil (PFAS), amplamente utilizadas na indústria por suas propriedades químicas (estabilidade térmica e química; repelência à água e óleo), têm despertado grande preocupação devido à sua persistência no meio ambiente e aos potenciais efeitos adversos à saúde humana. Diante desse cenário, a remoção de PFAS da água para consumo humano torna-se essencial para a segurança sanitária. Este trabalho avaliou a eficiência de remoção do ácido perfluorooctanoico (PFOA) da água ultrafiltrada da ETA Lago Norte utilizando carvões ativados granulares (CAG) de origem vegetal (casca de coco, COCO) e mineral (carvão betuminoso, BETM). Para isso, foram realizados ensaios em reatores agitados em batelada para avaliação da cinética de adsorção, eficiência de adsorção, capacidade máxima de adsorção e influência das características dos carvões. Foram utilizados dois métodos analíticos para quantificação do PFOA: fluorescência e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS). Os resultados mostraram que o carvão COCO atingiu o equilíbrio entre 256 e 512 minutos, enquanto o carvão BETM não alcançou o equilíbrio mesmo após 1024 minutos. Além disso, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste para ambos os carvões, sugerindo que o principal mecanismo de adsorção envolve interações químicas (quimiossorção). Nos ensaios de adsorção para avaliação da eficiência de adsorção, realizados com tempo de contato de 270 minutos, o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste para o carvão BETM, sugerindo que a adsorção ocorreu principalmente em monocamada, diferente de COCO, em que o melhor ajuste, embora não satisfatório, foi usando o modelo de Freundlich, com adsorção multicamada. O carvão BETM mostrou maior eficiência de remoção de PFOA em concentrações a partir de 50 mg/L, com uma capacidade máxima de adsorção estimada de 42,58 mg/g (LC-MS/MS), devido à sua maior área superficial (880 m^2/g) e maior volume total de poros (0,473 cm^3/g) em comparação com o carvão COCO (673 m^2/g e 0,345 cm^3/g, respectivamente). A comparação entre os métodos analíticos mostrou que o método de fluorescência tende a superestimar ou subestimar os valores de concentração de PFOA, dependendo do experimento, sendo recomendado para estudos de caráter preliminar.

ABSTRACT

REMOVAL OF PERFLUOROOCTANOIC ACID (PFOA) FROM ULTRAFILTERED WATER AT THE LAGO NORTE WATER TREATMENT PLANT BY ADSORPTION ON COMMERCIAL ACTIVATED CARBONS IN BRAZIL: BENCH-SCALE ADSORPTION TESTS

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), widely used in industry for their chemical properties (thermal and chemical stability; water and oil repellency), have raised significant concern due to their persistence in the environment and potential adverse effects on human health. Given this scenario, the removal of PFAS from drinking water becomes essential for public health safety. This study evaluated the removal efficiency of perfluorooctanoic acid (PFOA) from ultrafiltered water at the Lago Norte Water Treatment Plant using granular activated carbons (GAC) of vegetable origin (coconut shell, COCO) and mineral origin (bituminous coal, BETM). For this purpose, batch-stirred reactor tests were conducted to evaluate adsorption kinetics, adsorption efficiency, maximum adsorption capacity, and the influence of carbon characteristics. Two analytical methods were used to quantify PFOA: fluorescence and liquid chromatography coupled with mass spectrometry (LC-MS/MS). The results showed that COCO carbon reached equilibrium between 256 and 512 minutes, while BETM carbon did not reach equilibrium even after 1024 minutes. Additionally, the pseudo-second-order model provided the best fit for both carbons, suggesting that the main adsorption mechanism involves chemical interactions (chemisorption). In the adsorption efficiency tests, conducted with a contact time of 270 minutes, the Langmuir model provided the best fit for BETM carbon, suggesting that adsorption occurred primarily in a monolayer, unlike COCO carbon, where the best fit, though unsatisfactory, was obtained using the Freundlich model, suggesting multilayer adsorption. BETM carbon demonstrated higher PFOA removal efficiency at concentrations above 50 mg/L, with an estimated maximum adsorption capacity of 42.58 mg/g (LC-MS/MS), due to its larger surface area (880 m^2/g) and higher total pore volume (0.473 cm^3/g) compared to COCO carbon (673 m^2/g and 0.345 cm^3/g, respectively). The comparison between the analytical methods showed that the fluorescence method tends to overestimate or underestimate PFOA concentration values, depending on the experiment, and is therefore recommended only for preliminary studies.

SUMÁRIO

SUMÁRIO VII
ÍNDICE DE TABELAS IX
ÍNDICE DE FIGURAS X
LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIAÇÕES XII
1. INTRODUÇÃO 1
2. OBJETIVOS 3
2.1. OBJETIVO GERAL 3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
3.1. SUBSTÂNCIAS PER E POLIFLUOROALQUILADAS (PFAS) 4
3.2. ADSORÇÃO 7
3.2.1. Cinética de adsorção 8
3.2.2. Isotermas de adsorção 10
3.3. PROPRIEDADES FÍSICAS DO CARVÃO ATIVADO 12
3.4. PROPRIEDADES QUÍMICAS DO CARVÃO ATIVADO 14
3.5. MATERIAIS, ATIVAÇÕES E FORMAS DO CARVÃO ATIVADO 15
3.5.1. Carvão ativado em pó 16
3.5.2. Carvão ativado granular 17
3.6. REMOÇÃO DE PFAS POR ADSORÇÃO 22
4. METODOLOGIA 33
4.1. CARVÃO ATIVADO 34
4.2. ÁGUA DE ESTUDO 35
4.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO 35
4.3.1. Ensaios de cinética de adsorção 36
4.3.2. Ensaios para avaliação da eficiência dos carvões 37
4.4. MÉTODOS ANALÍTICOS 38
4.4.1. Metodologia de comparação dos métodos analíticos 40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 42
5.1. MÉTODOS ANALÍTICOS 42
5.1. Comparação entre os métodos analíticos 44
5.2. ENSAIO DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO 49
5.2.1. Determinação do tempo de contato 50

5.2.2. Ajuste aos modelos de Cinética de Adsorção 52
5.3. ENSAIO PARA AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ADSORÇÃO 56
5.3.1. Ajuste aos modelos de Isoterma de Adsorção 58
6. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES 63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Limite de PFAS em diferentes locais 5
Tabela 3.2: Propriedades do PFOA e do PFOS (Yadav *et al.*, 2022)..... 7
Tabela 3.3: Propriedades físicas do carvão ativado..... 13
Tabela 3.4: Propriedades químicas do carvão ativado (Nascimento *et al.*,2020)..... 14
Tabela 3.5: Vantagens e Desvantagens de cada ponto de aplicação de CAP (Adaptado de Brandão e Silva, 2006 e Crittenden *et al.*, 2012)..... 16
Tabela 3.6: Métodos para estimar o uso de CAG em escala real (Crittenden *et al.*, 2012)..... 21
Tabela 3.7: Artigos de revisão bibliográfica utilizados que incluem o processo de adsorção de PFAS por carvão ativado..... 23
Tabela 3.8: Estudos experimentais utilizados para revisão que focam no processo de adsorção 24
Tabela 4.1: Métodos e equipamentos utilizados para caracterização (Oliveira, 2024) 34
Tabela 4.2: Caracterizações físicas e química dos carvões selecionados (Oliveira, 2024) 35
Tabela 4.3: Métodos Analíticos usados para a caracterização da água ultrafiltrada da ETA... 38
Tabela 4.4: Recomendações do método ASTM D7979-20 para análise de PFAS..... 38
Tabela 4.5: Parâmetros de operação do espectrômetro de massas para o PFOA 39
Tabela 4.6: Configuração de proporção de fases móveis (Mafra ,2024)..... 39
Tabela 5.1: Valores fluorescência para curva de calibração 43
Tabela 5.2: Parâmetros químicos de qualidade da água da ETA Lago Norte utilizada para ensaio de cinética de adsorção..... 49
Tabela 5.3: Concentrações das amostras dos ensaios de cinética de adsorção..... 50
Tabela 5.4: Capacidade de adsorção em função do tempo..... 52
Tabela 5.5: Parâmetros cinéticos obtidos após o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem 54
Tabela 5.6: Comparação dos resultados do ensaio de cinética com a literatura..... 55
Tabela 5.7: Parâmetros químicos de qualidade da água da ETA Lago Norte utilizada para ensaio de adsorção para avaliação da eficiência de adsorção..... 56
Tabela 5.8: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo de..... 59
Tabela 5.9: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo de..... 61
Tabela 5.10: Comparação da literatura com os resultados do ensaio de avaliação de eficiência 62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Fontes de PFAS (Adaptada de Yadav *et al.*, 2022) 4
Figura 3.2: Ciclo de PFAS no meio ambiente (Adaptada de Yadav *et al.*, 2022) 6
Figura 3.3: Estrutura molecular do PFOA 6
Figura 3.4: Estrutura molecular do PFOS 6
Figura 3.5: Formas de isoterma de adsorção (Nascimento *et al.*, 2014) 11
Figura 3.6: Tipos de isoterma de adsorção para caracterização de poros (IUPAC,1985) 14
Figura 3.7: Pontos de aplicação CAP 16
Figura 3.8:Pontos de aplicação CAG 18
Figura 3.9: Comportamento de saturação do CAG em disposição de filtro ou coluna 19
Figura 3.10: Curva de ruptura 20
Figura 4.1: Fluxograma da ETA Lago Norte 33
Figura 4.2: Fluxograma de elaboração do trabalho 33
Figura 4.3: Representação esquemática do ensaio de cinética 37
Figura 4.4: Representação esquemática do ensaio de adsorção no equilíbrio 37
Figura 4.5: Princípio do método de fluorescência (Cheng e*t al*.,2018) 40
Figura 5.1: Leituras da intensidade de fluorescência para curva de calibração 42
Figura 5.2: Curva de calibração do método de fluorescência 43
Figura 5.3: Curva de calibração do método LC-MS/MS 43
Figura 5.4: Regressão linear entre os dados do experimento de cinética de adsorção para o carvão COCO analisados por fluorescência e LC-MS/MS 44
Figura 5.5: Regressão linear entre os dados do experimento de isoterma de adsorção para o carvão BETM analisados por fluorescência e LC-MS/MS 44
Figura 5.6: Regressão linear entre os dados do experimento de isoterma de adsorção para o carvão COCO analisados por fluorescência e LC-MS/MS 44
Figura 5.7: Regressão linear entre os dados padronizados do experimento de isoterma de adsorção para o carvão COCO analisados por fluorescência e LC-MS/MS 45
Figura 5.8: Regressão linear entre os dados padronizados do experimento de isoterma de adsorção para o carvão BETM analisados por fluorescência e LC-MS/MS 45
Figura 5.9: Regressão linear entre os dados padronizados do experimento de cinética de adsorção para o carvão COCO analisados por fluorescência e LC-MS/MS 46
Figura 5.10: Gráfico de Bland-Altman para os dados do experimento de isoterma de adsorção para os carvão COCO (Viés ≈ 0,39; Limite superior ≈ 0,51; Limite inferior ≈ 0, 27) 46

Figura 5.11: Gráfico de Bland-Altman para os dados do experimento de isoterma de adsorção para os carvão BETM (Viés ≈ 0,66; Limite superior ≈ 1,19; Limite inferior ≈ 0,14).....47
Figura 5.12: Gráfico de Bland-Altman para os dados do experimento de isoterma de adsorção para os carvão COCO (Viés ≈ -0,62; Limite superior ≈ -0,49;Limite inferior ≈ -0, 75).....47
Figura 5.13: Fração remanescente (C/C0) de PFOA no ensaio de cinética de adsorção com uma dosagem de 50 mg/L do carvão COCO à uma temperatura média de 25°C 50
Figura 5.14: Fração remanescente (C/C0) de PFOA no ensaio de cinética de adsorção com uma dosagem de 50 mg/L do carvão BETM à uma temperatura média de 25°C 51
Figura 5.15: Ajuste aos modelos cinéticos do carvão COCO 53
Figura 5.16: Ajuste aos modelos cinéticos do carvão BETM 53
Figura 5.17: Percentual de remoção do PFOA em função da dosagem de carvão ativado 57
Figura 5.18: Isoterma de adsorção para os modelos de Langmuir e de Freundlich no carvão COCO pelo método analítico LC-MS/MS. 58
Figura 5.19: Isoterma de adsorção para os modelos de Langmuir e de Freundlich no carvão COCO pelo método analítico de fluorescência. 59
Figura 5.20: Isoterma de adsorção para os modelos de Langmuir e de Freundlich no carvão BETM pelo método analítico LC-MS/MS. 60
Figura 5.21: Isoterma de adsorção para os modelos de Langmuir e de Freundlich no carvão BETM pelo método analítico de fluorescência. 60

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIAÇÕES

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	Associação Americana de Saúde Pública
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais
ATSDR	Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças
BET	Brunauer-Emmett-Teller (método de análise de área superficial)
BETM	Carvão Betuminoso
C0	Concentração Inicial do Soluto na Solução
CA	Carvão Ativado
Ca	Cálcio
CAESB	Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado Pulverizado ou em Pó
CAPS	Carvão Ativado em Pó Superfino
CB	Concentração de Ruptura
CDP	Polímero de Ciclodextrina
Ce	Concentração de Equilíbrio do Soluto na Solução
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CO_2	Dióxido de carbono
COCO	Carvão de Casca de Coco
CTAB	Brometo de Cetrimônio
DeFCCA	Feltro de Carvão Desfuncionalizado Termicamente com Hidrogênio
DPT	Decomposição Programada por Temperatura
EB	Eritrosina B
ECHA	Agência Europeia de Produtos Químicos
EDTA	Ácido Etilenodiamino Tetraacético
EEA	Agência Europeia do Ambiente
EMO	Estrutura Metalorgânica
ENC	Departamento de Engenharia Civil e Ambiental
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
ERCER	Ensaio Rápido de Coluna em Escala Reduzida
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
F	Intensidade de Fluorescência

FCCA	Feltro Comercial com Carvão Ativado
FCCANH_2	Feltro de Carvão Funcionalizado com Aminoácidos
FMC	Filtro de Membrana Cerâmica
FSANZ	Padrões Alimentares Austrália Nova Zelândia
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GAC	Carvão Ativado Granular
IARC	Instituto Internacional de Pesquisa em Câncer
IQ	Instituto de Química
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JIS	Padrão Industrial Japonês
Kf	Coeficiente de Adsorção de Freundlich
KL	Coeficiente de Adsorção de Langmuir
LC-MS/MS	Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas
LQQA	Laboratório de Quimiometria e Química Ambiental
LSA	Laboratório de Saneamento Ambiental
m	Massa
Mesh	Número de aberturas por polegada linear
Mg	Magnésio
mGAC	Massa de carvão na coluna
MIPs	Polímeros Molecularmente Impressos
MO	Matéria Orgânica
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
MON	Matéria Orgânica Natural
m_r	Massa de contaminante removida até a ruptura
n	Parâmetro de Intensidade de Adsorção
NHMRC	Conselho Nacional de Pesquisa Médica
OCA	Ácido Octanóico
OMS	Organização Mundial da Saúde
PCZ	Ponto de Carga Zero
PFAS	Substâncias Per e Polifluoroalquiladas
PFBA	Ácido Perfluorobutanóico
PFHxS	Ácido Perfluorohexanossulfônico
PFNA	Ácido Perfluorononanoico
PFOA	Ácido Perfluorooctanoico
PFOS	Ácido Perfluorooctilsulfônico

pH	Potencial Hidrogeniônico
PHE	Fenantreno
pKa	Logaritmo negativo da constante de dissociação de ácido
PMI	Polímero Molecularmente Impresso
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
PPO	Pseudo-Primeira Ordem
PSO	Pseudo-Segunda Ordem
qe	Concentração de Equilíbrio do Soluto Adsorvido no Adsorvente
qm	Capacidade Máxima de Adsorção do Adsorvente (Langmuir)
qmáx	Capacidade Máxima de Adsorção
R^2	Coeficiente de Determinação
rb-CA	Carvão Ativado Betuminoso Reativado
rc-CA	Carvão Ativado de Coco Reativado
REACH	Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Químicos
SG12	Prédio de Serviços Gerais 12
SQR	Soma dos Quadrados dos Resíduos
t	tempo
TCLV	Tempo de Contato em Leito Vazio
TUC	Taxa de Utilização do Carvão
UMR	Unidade de Mistura Rápida
UnB	Universidade de Brasília
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UV	Ultravioleta
V	Volume
VB	Volume tratado até à ruptura
vb-CA	Carvão Ativado Betuminoso Virgem
vc-CA	Carvão Ativado de Coco Virgem
VL	Número de volumes de leito fixo
Vmes	Volume de Mesoporos
Vmic	Volume de Microporos
Vp	Volume de Poros
Vtp	Volume Total de Poros
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

1.INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a contaminação ambiental por substâncias per e polifluoroalquil (PFAS) tem despertado crescente preocupação de cientistas, de agentes públicos e da sociedade em geral. Esses compostos, amplamente utilizados em diversas aplicações industriais devido às suas propriedades únicas de repelência à água, óleo e calor, apresentam uma resistência notável à degradação natural. Como resultado, os PFAS são frequentemente chamados de "poluentes eternos", permanecendo no meio ambiente por longos períodos e acumulando-se nos organismos vivos ao longo do tempo. Essa persistência, aliada ao potencial de causar uma série de efeitos adversos à saúde, incluindo problemas endócrinos, imunológicos e até câncer, torna a remoção de PFAS da água destinada ao consumo humano uma prioridade para a saúde pública.

A ampla distribuição dos PFAS no ambiente, especialmente em corpos d'água, e a sua persistência tornam a contaminação por essas substâncias um desafio global, exigindo ações coordenadas para proteger a saúde humana e o meio ambiente. Devido a essas preocupações, a comunidade internacional tem intensificado os esforços para estabelecer limites máximos de contaminação e regulamentar o uso desses compostos. Desde 2009, tratados internacionais como a Convenção de Estocolmo e regulamentações europeias, como o Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Químicos (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals – REACH) e o Regulamento sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, têm estabelecido restrições cada vez mais rigorosas para diferentes tipos de PFAS (Agência Europeia de Produtos Químicos – ECHA). A União Europeia, os Estados Unidos, a Austrália e o Canadá já dispõem de legislações específicas para controlar a presença de PFAS em água potável, estabelecendo valores máximos permissíveis para esses contaminantes. Além disso, a União Europeia está considerando proibir uma ampla gama de usos de PFAS, incluindo em espumas de combate a incêndio (Agência Europeia de Produtos Químicos – ECHA).

No Brasil, embora ainda não haja regulamentação, existe um Projeto de Lei sobre o tema no Congresso Nacional, que propõe que seja instituída uma política nacional de controle de PFAS, na qual, entre outros aspectos, define a necessidade de “estabelecer limites de concentração de PFAS em águas, solos e alimentos”. Ao mesmo tempo, já foram publicados estudos que constataram a presença de PFAS em águas superficiais e subterrâneas brasileiras (Abbt-Braun *et al.*, 2014; Quinete *et al.*, 2009; Schwanz *et al.*, 2016; Stefano *et al.*, 2023), reforçando a necessidade de regulamentação nacional, inclusive para água de consumo humano.

No contexto do tratamento de águas contaminadas, a adsorção tem sido amplamente reconhecida como uma das tecnologias eficazes para a remoção de PFAS. Em particular, o carvão ativado destaca-se como um material adsorvente preferencial, devido à sua elevada área superficial, porosidade ajustável e afinidade química com uma ampla gama de contaminantes. No entanto, a eficácia da adsorção de PFAS pelo carvão ativado pode variar consideravelmente, dependendo de diversos fatores, como o tipo de carvão ativado utilizado, as características das substâncias a serem removidas, as condições do processo de tratamento e a natureza da matriz aquosa.

O Lago Paranoá desempenha um papel fundamental na vida da população do Distrito Federal, sendo utilizado para diversas atividades. Além de ser um local de lazer e paisagismo, o lago serve como fonte para a pesca, geração de energia hidrelétrica, recebe águas pluviais, e dilui os efluentes sanitários tratados das Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) Sul e Norte. Um dos usos mais importantes é o abastecimento humano, iniciado em 2017 com a operação da Estação de Tratamento de Água Lago Norte, a qual utiliza membranas de ultrafiltração de baixa pressão (CAESB,2018). De acordo com Abbt-Braun *et al.* (2014), foi detectada a presença de PFAS nas águas do lago, e como a presença de PFAS em fontes de água potável pode trazer riscos à saúde humana e ao meio ambiente, e o tratamento com as membranas de ultrafiltração têm uma eficiência de remoção quase nula para PFAS (Crone *et al.*, 2019), torna-se necessário avaliar a incorporação de uma etapa complementar de tratamento que vise remover esses micro contaminantes que envolva técnicas avançadas de tratamento como a adsorção em carvão ativado.

A parte teórica deste trabalho busca aprofundar a compreensão sobre o processo de adsorção de PFAS utilizando carvão ativado, abordando não apenas os fundamentos teóricos que sustentam esse processo, mas, também, investigando os mecanismos e fatores que influenciam sua eficiência. Essa compreensão será obtida por meio de uma revisão da literatura. Já a parte prática busca avaliar o potencial da adsorção de PFAS em carvão ativado empregando ensaios de adsorção na remoção de ácido perfluorooctanoico (PFOA).

2.OBJETIVOS

2.1.OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho consiste na avaliação da aplicação do processo de adsorção utilizando carvão ativado granular para a remoção de ácido perfluorooctanoico (PFOA) em complementação ao tratamento de água por ultrafiltração.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desse trabalho consistem em:

- Avaliar a cinética de adsorção de PFOA e tempo de equilíbrio pelos carvões ativados utilizando dois carvões ativados granulares produzidos a partir de matéria primas diferentes;
- Quantificar a capacidade adsortiva desses carvões ativados granulares;
- Comparar dois métodos de quantificação de ácido perfluorooctanoico (PFOA) na água.

3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.SUBSTÂNCIAS PER E POLIFLUOROALQUILADAS (PFAS)

As substâncias per e polifluoroalquiladas são compostos organofluorados sintéticos com cadeias lineares, com 4 (curta) a 8 (longa) átomos de carbono, totalmente ou parcialmente saturadas por átomos de flúor. Esses compostos são surfactantes eficazes na redução de tensão superficial da água, e possuem boa estabilidade térmica, além disso, são eficazes, também, em repelir gordura, por isso, os PFAS são utilizados em várias aplicações industriais (CETESB, 2021; Zhang *et al.*,2019).

Desde os anos 1940 essas substâncias podem ser encontradas em vários produtos como extintores de incêndio, utensílios de cozinha antiaderentes, roupas impermeáveis, embalagens, produtos de limpeza, protetores de carpete, tintas, cosméticos, produtos de higiene pessoal e até inseticidas (Figura 3.1). Devido a essa variedade de artigos contendo PFAS, é comum encontrar resíduos dessas substâncias no ambiente, já que elas são liberadas durante a produção e uso desses produtos, porém nas últimas décadas constatou-se que os PFAS são bioacumulativos e biomagnificantes, pois são estáveis e resistentes à biodegradação, foto-oxidação, hidrólise e fotólise, por isso, os PFAS são considerados poluentes orgânicos persistentes (POPs), e foram popularmente denominados de substâncias químicas eternas. Além disso, foi relatado que esses compostos se espalham rapidamente e podem ser encontrados em diversos ambientes e ecossistemas, sendo encontrados em animais e até no corpo humano (CETESB, 2021).



Figura 3.1: Fontes de PFAS (Adaptada de Yadav *et al.*, 2022)

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2023), com a Agência Europeia do Ambiente (EEA, 2020), com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2023), e com a Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR) a exposição a esses compostos pode levar a uma série de problemas de saúde. Entre esses problemas encontram-se doenças hepáticas e renais (incluindo aumento das enzimas hepáticas e risco de doença renal crônica e câncer renal), impactos na fertilidade e no desenvolvimento fetal, enfraquecimento do sistema imunológico, distúrbios da tireoide, obesidade, câncer, aumento do colesterol, e problemas de desenvolvimento. Hoje duas dessas substâncias já são classificadas como cancerígenas pelo Instituto Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), sendo o ácido perfluorooctanóico (PFOA) cancerígeno para seres humanos (Grupo 1) e o ácido perfluorooctilsulfônico (PFOS) possivelmente cancerígeno para os seres humanos (Grupo 2B) com base em evidências de câncer em humanos (renais e testiculares) e em animais experimentais (IARC,2023).

Diante dos riscos à saúde, a OMS, a EEA (Agência Europeia do Ambiente) e a USEPA têm trabalhado ativamente para monitorar e regular a exposição aos PFAS, estabelecendo diretrizes e limites de exposição para proteger a saúde pública. A Tabela 3.1 resume os limites regulatórios de PFAS em água para consumo humano em diferentes países e regiões:

Tabela 3.1: Limite de PFAS em diferentes locais

País/Região	Substância	Limite Máximo Permitido	Observações
Estados Unidos	PFOA e PFOS	4 ppt (ng/L)	Valor máximo fixado pela USEPA (2024)
	PFHxS e PFNA	10 ppt (ng/L)	
União Europeia	Soma total de PFAS	500 ppt (ng/L)	Limite estabelecido pela EEA (2024).
	Soma de 20 principais PFAS	100 ppt (ng/L)	
Austrália	PFOS + PFHxS	70 ng/L	Valor máximo permitido fixado pelo Departamento de Saúde da Austrália (2022).
	PFOA	560 ng/L	
Canadá	Soma de 25 PFAS	30 ng/L	Limite estabelecido pelo Governo do Canadá (2024).
Brasil	PFAS	Sem regulamentação específica	Há um Projeto de Lei em tramitação no Congresso Nacional (2023)

Esses compostos são encontrados em diversas fontes de água superficiais e subterrâneas, dessa forma os ecossistemas aquáticos estão sobre constante exposição, e, consequentemente, a principal fonte de contaminação da população humana por PFAS se dá através do consumo de água, já que esses compostos não são removidos no tratamento convencional de água (Zhang *et al.*,2019). A Figura 3.2 ilustra como os PFAS circulam no meio ambiente.

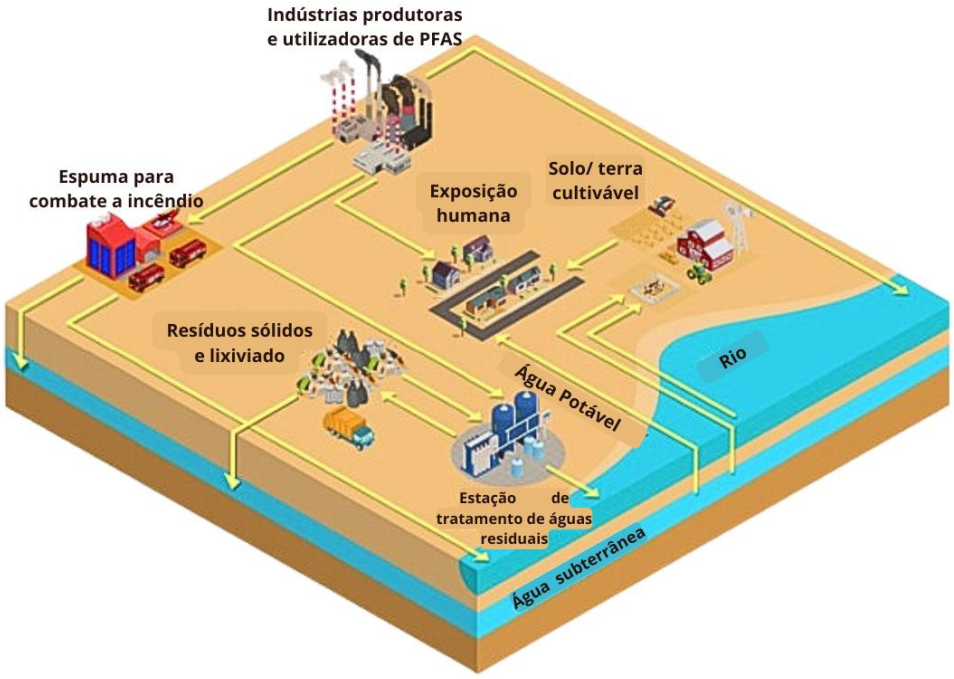


Figura 3.2: Ciclo de PFAS no meio ambiente (Adaptada de Yadav *et al.*, 2022)

Dentre os PFAS, o ácido perfluorooctanossulfônico (PFOS) e o ácido perfluorooctanoico (PFOA) são os mais estudados e conhecidos por seus impactos à saúde humana e ao meio ambiente. Tanto o PFOS quanto o PFOA são PFAS de cadeia longa de carbono com átomos de flúor ligados a cada carbono. Essa cadeia de carbono-flúor é a responsável pelas propriedades hidrofóbicas dessas substâncias. A principal diferença entre o PFOS e o PFOA está no grupo funcional presente em uma das extremidades da cadeia de carbono, enquanto o PFOS possui um grupo sulfonato ($-SO_3^-$) em uma das extremidades, conferindo-lhe caráter polar e a capacidade de formar sais, o PFOA possui um grupo carboxila (-COOH) em uma das extremidades, conferindo-lhe caráter ácido. As Figuras 3.3 e 3.4 e a Tabela 3.2 apresentam as principais diferenças entre essas substâncias.

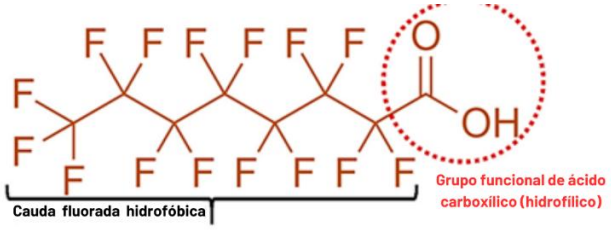


Figura 3.3: Estrutura molecular do PFOA

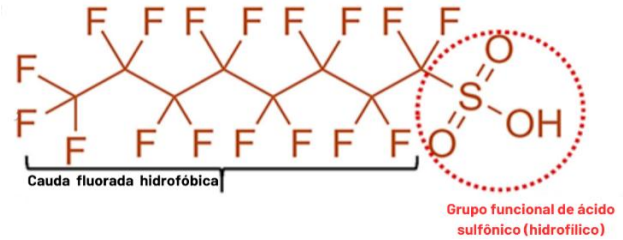


Figura 3.4: Estrutura molecular do PFOS

Tabela 3.2: Propriedades do PFOA e do PFOS (Yadav *et al.*, 2022)

Propriedade	PFOA	PFOS
Fórmula química	$C_8HF_{15}O_2$	$C_8HF_{17}O_3S$
Massa molecular	414,07 g/mol	500,13 g/mol
Ponto de ebulição	189 – 192 °C	249 °C
Solubilidade em água	3.300 mg/L a 25 °C	370 mg/L a 25 °C
Segurança química	Corrosivo, irritante, com risco à saúde	Corrosivo, irritante, com risco à saúde e ao meio ambiente

Com a necessidade de remoção desses compostos nas águas para consumo humano, várias tecnologias avançadas de remoção vêm sendo exploradas, como oxidação avançada, separação por membranas e adsorção. Dentre as opções avançadas, a adsorção vem se mostrando como o método mais promissor devidos sua simplicidade, viabilidade econômica e eficiência de remoção (Yadav *et al.*, 2022).

Diferentes adsorventes vêm sendo estudados como os carvões ativados, as resinas de troca aniônica, polímeros molecularmente impressos, materiais minerais, biosorventes e nanotubos de carbono. Entre eles, destacam-se resinas de troca iônica, nanotubos de carbono e biosorventes pela alta capacidade de adsorção (Zhang *et al.*, 2019) e os carvões ativados devido sua facilidade de utilização e viabilidade econômica (Yadav *et al.*, 2022). Alguns dos desafios relacionados à remoção eficaz e sustentável dessas substâncias incluem a regeneração, reutilização e disposição segura de adsorventes carregados com PFAS e a remoção de PFAS de cadeia curta, devido à capacidade limitada de adsorção e possíveis problemas de dessorção (Zhang *et al.*,2019).

3.2.ADSORÇÃO

A adsorção é um processo físico ou químico de acumulação de solutos na interface entre um fluido (gás ou líquido) em um sólido. Os solutos são denominados adsorvatos, enquanto o sólido onde ocorre a adsorção é denominado adsorvente (Nascimento *et al.*, 2020).

Os processos físicos que possibilitam a adsorção são as forças de Van Der Walls, a atração dipolo-dipolo, e as pontes de hidrogênio, esses processos ocorrem em toda a superfície do adsorvente (adsorção não –localizada), e as interações são relativamente frágeis e possuem uma energia que pode chegar até 10 kcal/mol. Já os processos químicos que possibilitam a adsorção são as reações químicas, que envolvem as interações eletrostáticas e o compartilhamento de elétrons. Esses processos ocorrem apenas nos sítios ativos (adsorção localizada), produzem ligações mais fortes e possuem uma energia a partir de 20 kcal/mol (Nascimento *et al.*, 2020).

A reação que rege o processo de adsorção é reversível e pode ser representada pela seguinte equação (Eq. 3.1), onde A é o adsorvato, B é o adsorvente e A.B é o adsorvato adsorvido no adsorvente:

$$A + B \Leftrightarrow A.B \qquad \text{(Eq. 3.1)}$$

Durante o processo, o adsorvato continua se acumulando na superfície do adsorvente até que a taxa de reação direta (adsorção) se iguale a taxa de reação reversa (dessorção) alcançando o equilíbrio, que impede que a acumulação do adsorvato no adsorvente continue.

O processo de adsorção pode ser afetado por diversos fatores, entre eles estão as propriedades físicas e químicas dos adsorvatos e adsorventes, temperatura do sistema, pH do meio, ou características da fase fluida. A temperatura, por exemplo, afeta, principalmente, a velocidade da adsorção, incluindo as taxas das etapas de transporte do adsorvato até o sítio de adsorção, a taxa de difusão intrapartícula, a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. O pH do meio, por sua vez, determina a carga superficial do adsorvente e comanda as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato. (Nascimento *et al.*, 2020).

A adsorção é um processo importante para tratamento de água. Além do carvão ativado, existem diversos adsorventes no mercado como resinas, óxidos metálicos, minerais, nano-materiais (como nano-tubos de carbono), polímeros molecularmente impressos (PMIs) e biosorventes. Boa parte deles já estão sendo pesquisados para remoção de poluentes emergentes, como os PFAS, demostrando resultados satisfatórios (Zhang *et al.*,2019).

3.2.1.Cinética de adsorção

A cinética de adsorção se refere à velocidade de remoção do adsorvato em relação ao tempo. O ensaio de cinética é útil para determinar o tempo de contato no uso de carvão pulverizado, e para determinar a vazão do fluido no uso de carvão ativado granular. Alguns fatores influenciam a cinética de adsorção, entre eles estão a temperatura, a concentração de adsorvato, a área superficial do adsorvente e o pH da solução. O aumento da temperatura pode acelerar o processo de adsorção, isso ocorre pois, com maior temperatura, a energia cinética das espécies aumenta. Uma maior área superficial do adsorvente equivale a um maior número de sítios ativos disponíveis para a adsorção. Já o pH da solução pode influenciar a carga superficial do adsorvente e a forma de dissociação do adsorvato, o que também interfere na adsorção. Por fim, o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato é crucial para atingir o equilíbrio de adsorção (Andia, 2009). Inicialmente a cinética pode ocorrer por diferentes mecanismos (Inglezakis *et al.*, 2019):

a)Transferência de massa externa: Transferência das moléculas da fase fluida para superfície externa através da camada limite
b)Difusão no poro: Difusão de moléculas no fluido no interior dos poros – interior da partícula adsorvente
c)Difusão na superfície: Difusão das moléculas ao longo da superfície do poro do carvão – exterior à partícula adsorvente

Para obtenção da cinética de adsorção, um ensaio é realizado utilizando uma massa fixa de adsorvente e um volume fixo de solução com determinada concentração de adsorvato. Essas soluções e massas de adsorvatos são colocados em vários frascos (um frasco para cada tempo de coleta, se forem 10 tempos são 10 frascos) em mesma quantidade, com pH e rotação (ou velocidade de agitação) otimizados e constantes. A cada tempo adotado é retirada uma alíquota de um dos frascos e a concentração de adsorvato é analisada para cálculo do qe de cada tempo escolhido. É indicado que esse experimento seja realizado com diferentes concentrações de adsorvato para verificar o tempo de equilíbrio em altas concentrações (Nascimento *et al.*, 2020).

Existem diversos modelos matemáticos que descrevem a cinética de adsorção, cada um com suas próprias suposições e aplicações que ajudam a compreender o mecanismo de adsorção. Alguns dos modelos mais comuns incluem os modelos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e Difusão Intrapartícula que serão explicados a seguir (Ribas,2016).

O modelo de Pseudo-Primeira Ordem assume que a taxa de adsorção é diretamente proporcional à quantidade de sítios não ocupados na superfície do adsorvente, ou à quantidade de adsorvato não adsorvido. Esse modelo sugere que a adsorção é controlada pela velocidade com que as moléculas do adsorvato se ligam aos sítios vazios da superfície. Ele é expresso pelas equações 3.2 e 3.3, onde dq/dt é a taxa de adsorção em relação ao tempo (mg/g·min), k é a constante de taxa de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), qe é a capacidade de adsorção de equilíbrio (mg/g), e q é a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg/g) (Ribas,2016):

$$\frac{dq}{dt} = k\,(qe - q) \qquad \text{(Eq. 3.2)}$$

$$\ln\,(qe - q) = \ln(qe) - kt \qquad \text{(Eq. 3.3)}$$

Já o modelo de Pseudo-Segunda Ordem assume que a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado da quantidade de sítios não ocupados. Isso sugere que a adsorção envolve a interação entre duas espécies adsorvidas ou entre uma espécie adsorvida e um sítio ativo. Ele é descrito pelas equações 3.4 e 3.5(Ribas,2016):

$$\frac{dq}{dt} = k\,(qe - q)^2 \qquad \text{(Eq. 3.4)}$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{(kqe)^2} + \frac{t}{qe} \qquad \text{(Eq. 3.5)}$$

Enquanto isso, o modelo de Difusão Intrapartícula considera que a etapa limitante da adsorção é a difusão do adsorvato dentro dos poros do adsorvente. E sugere que a adsorção ocorre em duas etapas: transporte do adsorvato para a superfície do adsorvente e difusão dentro dos poros. Ele é descrito pela equação 3.6, onde b é uma constante relacionada à quantidade de adsorvato adsorvido na superfície externa do adsorvente (mg/g) (Ribas,2016):

$$q = kt^{0,5} + b \qquad \text{(Eq. 3.6)}$$

A cinética de ordem geral é uma abordagem mais abrangente para descrever a velocidade de reações químicas, incluindo processos de adsorção. Diferentemente dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, que assumem ordens de reação inteiras e fixas, a cinética de ordem geral permite que a ordem da reação seja um número fracionário, o que muitas vezes se ajusta melhor aos dados experimentais, porém, a ordem de reação nem sempre tem uma interpretação física clara, especialmente quando a ordem é fracionária. A equação geral para uma ordem n é dada pela equação 3.7, onde [A] é a concentração do reagente A (Ribas,2016):

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^n \qquad \text{(Eq. 3.7)}$$

A ordem de reação pode ser determinada experimentalmente através de diferentes métodos. Utilizando o método gráfico, plota-se ln(-d[A]/dt) versus ln[A] e determina-se a inclinação da reta, que corresponde à ordem de reação n. Pelo método dos mínimos quadrados ajusta-se os dados experimentais a diferentes valores de n e escolhendo o valor que proporciona o melhor ajuste. Já pelo método de análise dimensional, analisa-se as unidades da constante de velocidade para determinar a ordem da reação (Ribas,2016).

3.2.2.Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção se referem à relação entre a quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente (qe) e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (Ce) numa dada temperatura constante. De acordo com sua forma é possível dizer se a relação entre o adsorvato e o adsorvente é favorável ou desfavorável, como é mostrado na Figura 3.5. Há diferentes modelos de adsorção, como Tenkim, Redlich-Peterson, Sips, Toth, etc. Porém os modelos de isotermas de adsorção mais utilizados são os modelos de Freundlich e Langmuir, que serão explicados a seguir (Majd *et al.*, 2021).

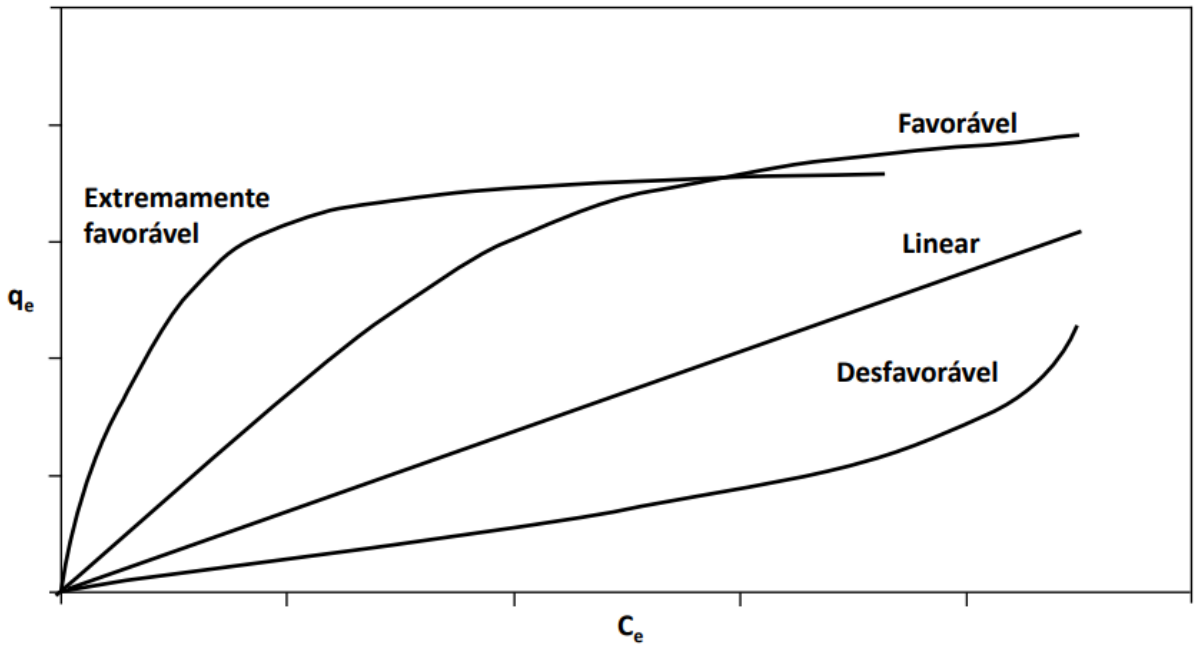


Figura 3.5: Formas de isoterma de adsorção (Nascimento *et al.*, 2014)

Segundo Nascimento *et al.* (2020), a obtenção da isoterma de adsorção envolve a adição de uma quantidade conhecida de adsorvente (m) a várias soluções de determinado volume (V) com diferentes concentrações iniciais (C0). Quando o equilíbrio é alcançado, obtemos a concentração final do soluto na solução em equilíbrio (Ce) e a capacidade de adsorção do adsorvente (qe), permitindo a criação de um gráfico qe versus Ce (Figura 3.1). Também é possível obter a isoterma adicionando uma quantidade variável de adsorvente (m) a várias soluções de mesmo volume e mesma concentração inicial (Majd *et al.*, 2021).

Para determinar os valores de Ce, o adsorvente é separado da solução após o equilíbrio, e a solução restante é analisada para determinar a concentração residual do adsorvato (Ce). Para obter os valores de capacidade de adsorção (qe), é feito um balanço de massa, onde a quantidade de adsorvato adsorvido deve ser igual à quantidade removida da solução. (Nascimento *et al.*, 2020). A equação 3.8 representa essa relação:

$$qe = \frac{(C0 - Ce)V}{m} \qquad \text{(Eq. 3.8)}$$

Isotermas de adsorção, obtidas sob diferentes temperaturas constantes, fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção e a influência da temperatura no processo (Nascimento *et al.*, 2020). Além disso, as isotermas fornecem informações importantes sobre a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, o que é útil para selecionar o adsorvente e a quantidade desse adsorvente a ser utilizada, otimizando a aplicação e os custos operacionais.

O modelo de Freundlich pode ser representado pelas equações 3.9 e 3.10, sendo esta última a forma linearizada do modelo:

$$qe = Kf\ Ce^{1/n} \quad \text{(Eq. 3.9)}$$

$$\ln qe = \ln Kf + \frac{1}{n} \ln Ce \quad \text{(Eq. 3.10)}$$

K e n são constantes experimentais determinadas para um dado sistema adsorvato-adsorvente. O valor de K é diretamente proporcional à capacidade do carvão de reter o adsorvato. Já n, quando se fixa Ce e K, é diretamente proporcional à força da ligação entre adsorvente e adsorvato. Para valores de n muito grandes o processo de adsorção é irreversível, pois a capacidade do adsorvato se manter ligado ao adsorvente passa a ter quase nenhuma dependência de Ce. Já para valores de n muito pequenos, a força de adsorção é muito fraca e depende do valor de Ce (Nascimento *et al.*, 2020).

O modelo de Freundlich, embora empírico, se ajusta muito bem aos dados experimentais de adsorção no tratamento de água, principalmente, por considerar que há decréscimo da energia de adsorção com o aumento da cobertura superficial pelo adsorvato, que acontece devido a heterogeneidade da superfície (Nascimento *et al.*, 2020).

O modelo de Langmuir pode ser representado pelas equações 3.11 e 3.12, sendo esta última a forma linearizada do modelo:

$$qe = \frac{q_m\ KL\ Ce}{1 + KL\ Ce} \quad \text{(Eq. 3.11)}$$

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{q_m\ b\ Ce} + \frac{1}{q_m} \quad \text{(Eq. 3.12)}$$

Nas equações qm se refere à capacidade máxima de adsorção, e KL é uma constante de interação entre adsorvato e adsorvente, sendo que KL está relacionada à energia de adsorção.

O modelo de Langmuir admite que a superfície do adsorvente é homogênea do ponto de vista da energia de adsorção dos sítios ativos e que não há interação entre moléculas vizinhas, e por isso, muitas vezes, o modelo não descreve precisamente os dados de adsorção quanto a equação de Freundlich. (Nascimento *et al.*, 2020).

3.3. PROPRIEDADES FÍSICAS DO CARVÃO ATIVADO

As propriedades físicas desempenham um papel essencial na determinação da capacidade de adsorção do material. A Tabela 3.3 apresenta algumas propriedades físicas do carvão ativado:

Tabela 3.3: Propriedades físicas do carvão ativado
(Nascimento *et al.*, 2020; Brady e Moran, 2012; Summers *et al.*, 2011)

Propriedade Física	Diâmetro (nm)	Influência na Adsorção
Área Superficial BET	Área superficial específica medida pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) com adsorção de nitrogênio, expressa em m^2/g.	Quanto maior a área superficial, maiores são as interações possíveis com as moléculas adsorvidas.
Volume e Diâmetro dos Poros	Volume de espaços vazios e diâmetro dos poros (microporos: < 2 nm; mesoporos: 2-50 nm; macroporos: > 50 nm).	Microporos são ideais para adsorção de moléculas pequenas, enquanto mesoporos e macroporos facilitam a difusão de moléculas maiores.
Distribuição dos Poros	Forma como os poros estão distribuídos em termos de diâmetro e conectividade.	Influencia a difusão de espécies e a eficiência da adsorção. Poros bem distribuídos e conectados melhoram a capacidade de adsorção.
Densidade	Medida da compacidade e quantidade de material por unidade de volume.	Materiais menos densos tendem a ter maior porosidade, o que pode aumentar a capacidade de adsorção.
Número de Iodo	Medida de microporos	Quanto maior o número de iodo, maior a microporosidade e a capacidade de adsorção de moléculas pequenas.
Índice de Azul de Metileno	Medida da mesoporos	Quanto maior o índice, maior a presença de mesoporos e a capacidade adsorção de moléculas de tamanho médio.
Índice de Fenol	Estima a capacidade de adsorção na presença de complexos superficiais de oxigênio de caráter ácido.	Útil para avaliar a eficiência do carvão em adsorver compostos orgânicos polares.
Conteúdo de Cinzas	Quantidade de material inorgânico presente no carvão. Útil para avaliar a pureza, hidrofilicidade e origem.	Altos teores de cinzas podem reduzir a eficiência de adsorção, pois diminuem a área superficial disponível.
Tamanho Efetivo	Diâmetro das partículas que compõem o carvão granular .	Quanto maior o tamanho efetivo, maior a duração da carreira de filtração e menor a taxa de adsorção.
Coeficiente de Uniformidade	Medida da variação do tamanho das partículas no carvão granular.	Uma distribuição uniforme de tamanhos de partículas é essencial para manter a estratificação do meio filtrante durante a lavagem, evitando comprometer a frente de adsorção.
Resistência à Abrasão	Capacidade do carvão de resistir ao desgaste mecânico.	Importante para aplicações em que o carvão é submetido a condições de fluxo ou agitação.
Dureza	Resistência do carvão à compressão ou deformação.	Carvões mais duros são preferíveis em aplicações que exigem resistência mecânica, como em leitos fixos.

A classificação proposta para distribuição de poros pela IUPAC para o método BET está representada a partir da Figura 3.6, onde a pressão relativa é a relação entre a pressão do gás e a pressão de vapor do gás utilizado.

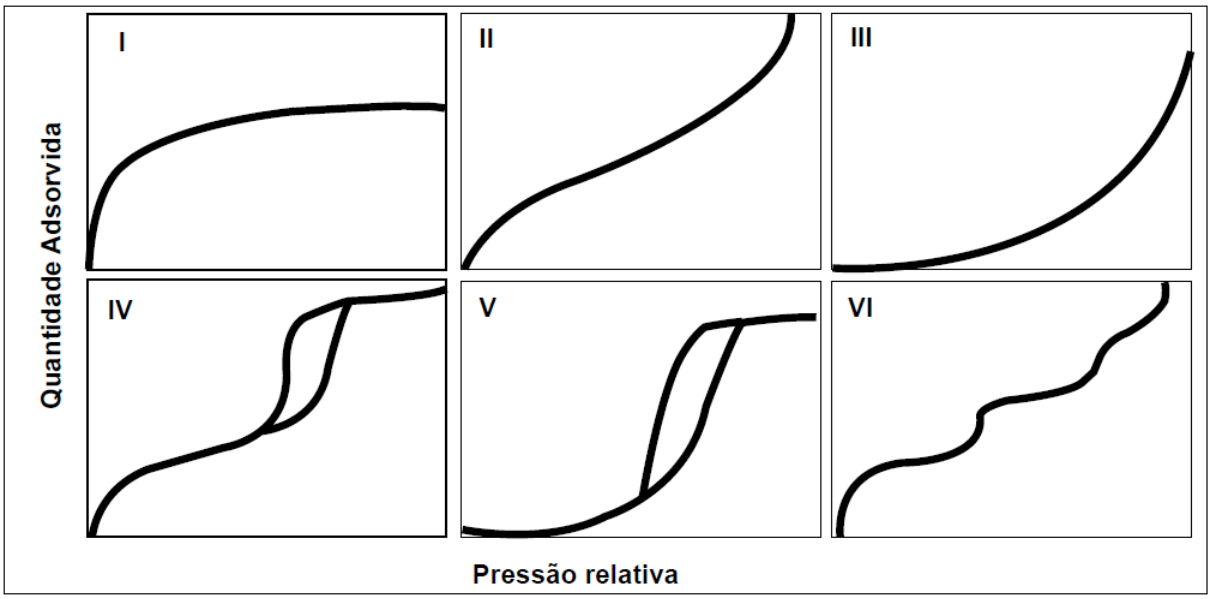


Figura 3.6: Tipos de isoterma de adsorção para caracterização de poros (IUPAC,1985)

A isoterma do tipo I caracteriza adsorventes com microporosidade. Já as de tipo II e IV indicam poros razoavelmente grandes (mesoporos ou macroporos), sendo que a de tipo IV é típica de mesoporos. As de tipo III e V possuem sua análise de área superficial e porosidade prejudicada pois as moléculas de gás adsorvido têm mais afinidade umas com as outras do que com o sólido. Por fim, as de tipo VI representam superfícies não porosas e praticamente uniformes (Nascimento *et al.*, 2020).

3.4.PROPRIEDADES QUÍMICAS DO CARVÃO ATIVADO

As propriedades químicas interferem no processo de adsorção, elas determinam a carga superficial e as interações químicas entre o adsorvente e os adsorvatos, influenciando diretamente na capacidade de adsorção. Algumas das propriedades químicas de um adsorvente incluem análise do pH, potencial zeta e ponto de carga zero (PCZ), análises térmicas e espectroscopia. A Tabela 3.4 resume as principais propriedades químicas:

Tabela 3.4: Propriedades químicas do carvão ativado (Nascimento *et al.*,2020)

pH	Mede se algo é ácido ou básico
Potencial zeta	Mede a carga superficial do adsorvente, que influencia na atração ou repulsão de íons ou moléculas carregadas.
Ponto de carga zero (PCZ)	Valor do pH em que a superfície da amostra é neutra. Para pH < PCZ, a superfície é carregada positivamente, ideal para adsorção de ânions. Já para pH > PCZ, a superfície é carregada negativamente, ideal para adsorção de cátions.

Tabela 3.4: Propriedades químicas do carvão ativado (Nascimento *et al.*, 2020) (continuação)

Capacidade de compensação de carga	Capacidade de um material de adsorver íons ou moléculas de carga oposta à sua própria carga superficial, ela influencia nas interações eletrostáticas.
Análises térmicas	Informam a estabilidade térmica do material, o perfil de degradação, transição de fases e acompanhamento de reações químicas. É importante para determinar a viabilidade de uso do material em diferentes condições.
Decomposição Programada por Temperatura (DPT)	Monitora as alterações de um material com o aumento de temperatura, o que permite identificar eventos de decomposição, volatilização, oxidação, e outros processos que ocorrem com a elevação da temperatura.
Espectroscopia	Analisa a estrutura química do material, identificando fases, polimorfismos, impurezas, e interações químicas. A de Raman é útil para identificar a natureza do mecanismo de adsorção do adsorvente. Já a de fotoelétrons de raios X (XPS) fornece informações sobre a composição química, a distribuição espacial e o estado de oxidação dos elementos presentes na superfície de um material.

3.5.MATERIAIS, ATIVAÇÕES E FORMAS DO CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um dos adsorventes mais conhecidos e acessíveis do mercado atualmente, ele é usado com diversas finalidades, incluindo o tratamento de água para consumo humano. Ele pode ser originado de diferentes matérias-primas, além de ser submetido a diferentes modos de ativação e ter diferentes formatos. Os carvões ativados podem ser produzidos a partir de qualquer material carbonáceo, dentre os diferentes tipos de material se destacam o carvão betuminoso (mineral), a casca de coco e os resíduos de madeira (Crittenden *et al.*, 2012). Atualmente, há pesquisas sobre a utilização de diversas sementes e cascas de castanhas para produção de carvão ativado, com a finalidade de aproveitar material que seria descartado.

O carvão pode ser ativado de física ou quimicamente. A ativação física consiste na utilização de vapor a temperaturas a partir de 800°C para a formação de superfície porosa no carvão. Já a ativação química consiste na utilização de determinadas substâncias químicas desidratantes como ácido fosfórico (H_3PO_4) e cloreto de zinco ($ZnCl_2$) para extrair água dos carboidratos do material bruto e formar esses poros (Brandão e Silva, 2006).

Os carvões ativados possuem diferentes formas de utilização, sendo as mais utilizadas o carvão ativado em pó (CAP) e o carvão ativado granular (CAG). Esses diferentes formatos implicam em diferentes métodos de aplicação quando leva-se em consideração a frequência de aplicação, o tempo de contato, os pontos de aplicação numa estação de tratamento de água, e a possibilidade de regeneração. Por isso, esses formatos serão discutidos individualmente a seguir.

3.5.1.Carvão ativado em pó

Quando se utiliza carvão ativado em pó (CAP), o carvão se mistura à água em forma de suspensão. É importante destacar que para utilização desse formato, de acordo com a ABNT, no mínimo 90% das partículas do carvão devem ser menores que 44 µm (peneira 325) para obter esse comportamento (ABNT, 1991).

Geralmente essa forma de carvão é adotada quando precisa-se remover compostos sazonalmente ou emergencialmente, ou, ainda, quando se possui um investimento inicial baixo. Ele pode ter 4 diferentes pontos de aplicação durante o tratamento convencional de água para consumo, mas é importante lembrar que seu uso é incompatível com algumas membranas de filtração. Na Tabela 3.5 e na Figura 3.7 estão os 4 pontos de aplicação possíveis (Brandão e Silva, 2006 e Crittenden *et al.*, 2012):

Tabela 3.5: Vantagens e Desvantagens de cada ponto de aplicação de CAP (Adaptado de Brandão e Silva, 2006 e Crittenden *et al.*, 2012)

Local	Vantagens	Desvantagens
a) Captação de água (Início adutora de água bruta)	Longo tempo de contato com o adsorvato.	Alto consumo de carvão ativado devido à competição com outras substâncias (húmicas, coagulantes) que poderiam ser removidas por coagulação, floculação, sedimentação e filtração.
b) Entre captação de água e coagulação (Tanque de contato próprio)	Maior controle do tempo de contato e excelente mistura com a água.	Altos custos de construção do tanque de contato e necessidade de alta dosagem de carvão ativado pela competição com outras substâncias, conforme mencionado no ponto anterior.
c) Coagulação (Unidade de mistura rápida)	Boa mistura com a água.	Interferência do coagulante no processo de adsorção, tempo de contato insuficiente e necessidade de alta dosagem de carvão ativado.
d) Entre sedimentação e filtração (Entrada dos filtros)	Redução da dosagem de carvão ativado e utilização mais eficiente do carvão.	Infiltração do carvão ativado no sistema e perda de carvão nos filtros.

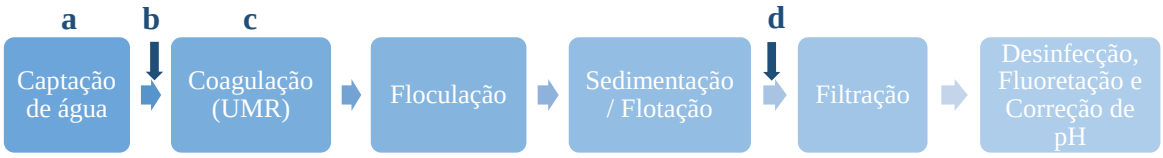


Figura 3.7: Pontos de aplicação CAP

O método de aplicação do carvão em pó pode ser realizado de forma direta ou em forma de suspensão, sendo suspensão mais recomendada. Quando a forma direta é utilizada, geralmente se faz necessária uma maior dose de adsorvente (pois o carvão pode se dissipar no ar ou não se misturar uniformemente na solução) e apresenta menor complexidade operacional, porém a poeira do carvão pode gerar explosão, e além disso, o uso do CAP necessita de uso intensivo de mão de obra dos trabalhadores que podem inalar o carvão acidentalmente causando problemas pulmonares. Quando se utiliza a forma de emulsão é necessária agitação contínua no tanque, além disso há melhor aproveitamento do carvão, resultando em uma menor dose,

porém para operação é necessária mão de obra qualificada devido a maior complexidade de operacionalizar o sistema e determinar a dosagem do carvão (Brady e Moran, 2012).

A faixa de dosagem desse adsorvente pode variar muito, por isso é necessário realizar ensaios de adsorção na condição de equilíbrio para conhecimento da isoterma de adsorção e da capacidade de adsorção máxima do adsorvato no carvão. Após obtenção dos dados das isotermas com base nos modelos, a dosagem de CAP é calculada a partir da equação 3.13 (Nascimento *et al.* 2020):

$$\text{Dosagem (CAP)}_{\text{mín.}}\ (\text{g/L}) = \frac{(C0 - Ce)}{qe}\ \frac{(\text{mg/L})}{(\text{mg/g})} \qquad \text{(Eq. 3.13)}$$

3.5.2.Carvão ativado granular

Ao utilizar o carvão ativado granular deve-se levar em consideração o diâmetro efetivo de 0,35 mm a 2 mm das partículas e a sua disposição em formato de filtro ou coluna. A principal vantagem do carvão ativado granular se refere a possibilidade de regeneração do carvão, o que reduz a produção de resíduos resultantes do processo de tratamento.

A regeneração envolve a dessorção do material aderido e consecutiva reativação, ela pode ser química, térmica ou biológica. A reativação química é feita através de lavagens com soluções específicas para cada adsorvato sem necessidade de retirar o carvão da coluna. A biológica ocorre em ambientes aeróbios através da mineralização de matéria orgânica realizada por bactérias. Já na térmica, o carvão passa pelas etapas de secagem, vaporização e pirólise para remover ou carbonizar compostos voláteis e não voláteis (Brandão e Silva, 2006).

O carvão granular geralmente é utilizado quando há necessidade de remoção contínua do contaminante alvo quando este persiste no ambiente aquático, a utilização de CAG é feita juntamente com os filtros (rápidos ou lentos) ou numa coluna própria para tratamento. O CAG pode ser aplicado em 3 pontos no tratamento convencional conforme apresenta a Figura 3.8 (Brady e Moran, 2012):

a)Antes da Unidade de Mistura Rápida (Pré-adsorção): Ponto de aplicação pouco utilizado devido competição com matéria orgânica natural e substâncias húmicas, o que causa saturação mais rápida do carvão.
b)Durante a filtração (Filtração/Adsorção): Necessita de grãos de maior granulometria e maior frequência de retrolavagem, além de possuir menor eficiência do que após filtração e possuir maior complexidade e custo operacional. A vantagem de utilizar esse ponto é não adotar uma

estrutura apenas para adsorção, já que o carvão granular será disposto juntamente com o meio filtrante convencional.

c)Após a filtração (Pós-adsorção): Geralmente utiliza-se grãos de menor granulometria e necessita de menor frequência de retrolavagem. Esse é o ponto mais eficiente pois a competição com matéria orgânica e outros compostos é reduzida.

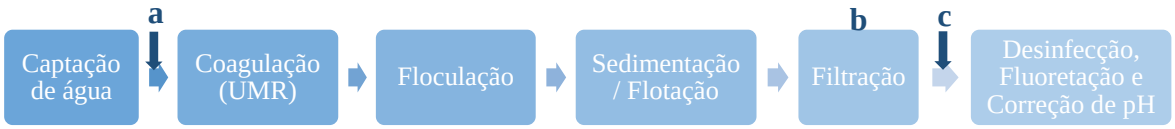


Figura 3.8:Pontos de aplicação CAG

O carvão ativado granular pode ser aplicado por meio de pressão, quando há variações sazonais de vazão, ou por meio da gravidade, quando há poucas variações sazonais de vazão. A aplicação utilizando pressão resulta em maior taxa de aplicação e necessita de menor frequência de lavagem, porém resulta em maior consumo energético, e dificulta a inspeção dos filtros, além de possuir menor flexibilidade de projeto. O dimensionamento das calhas de coleta para lavagem do filtro na aplicação de CAG utilizando a gravidade deve considerar a expansão de 50% a 100% do meio, um design mais conservador considera uma expansão de 75% a 100% do meio (Brady e Moran,2012; Summers *et al.*, 2011).

Os arranjos pós-adsorção podem ser feitos em série ou em paralelo. Comumente os arranjos em série são utilizados em casos que a purificação deve ser garantida, como em hemodiálises ou na produção de medicamento. Já os arranjos em paralelo são comumente realizados em estações de tratamento de água (ETA) ou efluentes (ETE), onde se permite a passagem de uma pequena fração de contaminante para o tratamento de uma maior vazão com menor perda de carga, além de saturar o filtro de carvão mais lentamente.

Idealmente a disposição do CAG em coluna teria um comportamento de saturação como o reator tubular ideal com escoamento fluxo pistão, porém, no reator não ideal ou na unidade que opera em condições reais há uma zona de transferência de massa (L) onde numa mesma altura há zona saturada e não saturada lado a lado conforme apresentado na Figura 3.9:

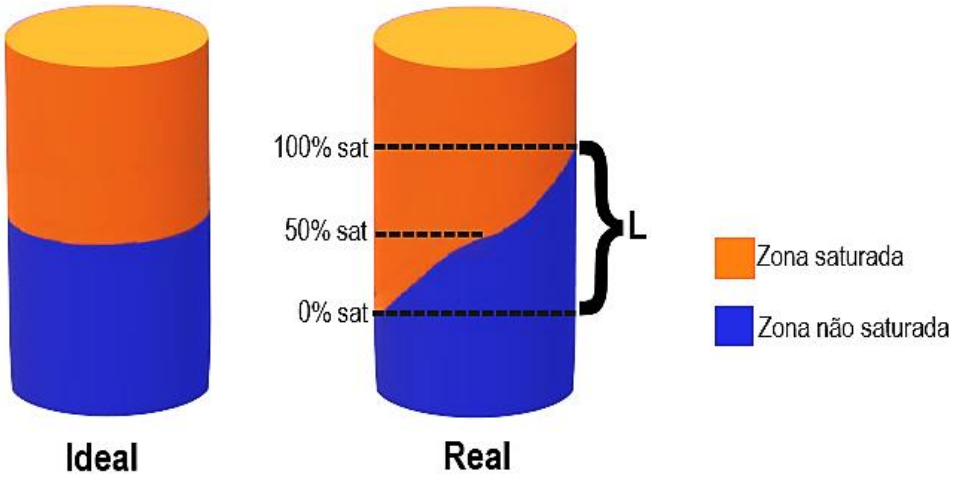


Figura 3.9: Comportamento de saturação do CAG em disposição de filtro ou coluna

Ao dimensionar uma coluna adsorvedora de leito fixo de CAG é necessário levar em consideração a zona de transferência de massa (L), já que uma zona de transferência muito grande leva a um grande desperdício de carvão. Para redução dessa zona algumas estratégias podem ser adotadas, como, por exemplo, a redução da taxa de filtração, redução do diâmetro dos grãos ou aumento da temperatura (Summers *et al.*, 2011).

Para dimensionamento é necessário estimar o tempo de contato em leito vazio (TCLV) e estudar a curva de ruptura. O TCLV é utilizado para cálculo do volume do tanque a partir de uma vazão a ser tratada, e geralmente é entre 5 e 25 minutos (Brady e Moran,2012; Summers *et al.*, 2011). Já a ruptura é definida como o tempo de operação em que a coluna de carvão remove menos do que o necessário do contaminante e, consequentemente, a concentração de contaminante, no efluente da coluna a partir desse ponto, excede a concentração máxima aceitável de contaminante (Brady e Moran,2012; Summers *et al.*, 2011).

A curva de ruptura representa o perfil ou evolução da fração residual do contaminante no efluente em função do tempo de operação (t), volume tratado (V) ou do número de volumes de leito tratados (VL). A concentração de ruptura (C_B) é definida como a concentração máxima aceitável de contaminante no efluente, quando a concentração chegar a esse valor (C_B), o carvão deve ser reativado ou substituído. Por meio dessa curva é possível obter o volume tratado até a ruptura (V_B) e a taxa de utilização do carvão (TUC), que corresponde a massa de carvão na coluna (m_{GAC}) pelo volume tratado até a ruptura (V_B), além de possibilitar o cálculo de massa de contaminante removida até a ruptura e grau de utilização da coluna. A forma dessa curva é afetada de forma semelhante e pelos mesmos fatores que afetam a zona de transferência (L). A Figura 3.10 representa uma curva de ruptura (Brady e Moran,2012; Summers *et al.*, 2011):

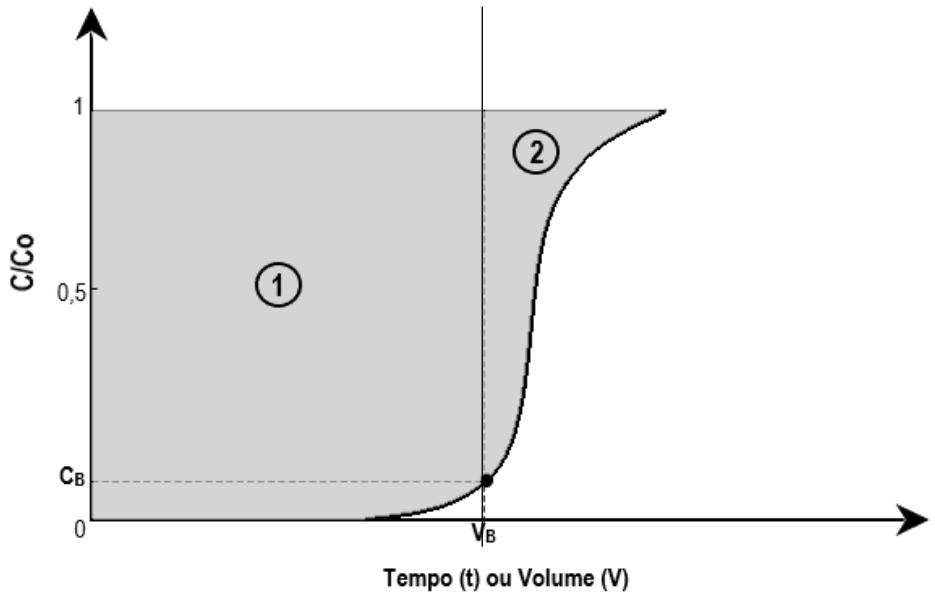


Figura 3.10: Curva de ruptura

Para cálculo da taxa de utilização do carvão (TUC), da massa de contaminante removida até a ruptura (m_r), e do grau de utilização da coluna são utilizadas as equações 3.14, 3.15 e 3.16 (Brady e Moran,2012; Summers *et al.*, 2011):

$$TUC = \frac{mCAG}{VB} \quad \text{(Eq. 3.14)}$$

$$m_r = \text{área 1} * C0 \quad \text{(Eq. 3.15)}$$

$$\text{Grau utilização coluna} = \frac{\text{área 1}}{(\text{área 1} + \text{área 2})} \quad \text{(Eq. 3.16)}$$

Para determinar a curva de ruptura e o tempo de contato com o carvão granular para dimensionamento da coluna é necessário realizar ensaios em escala piloto ou de bancada em colunas de leito fixo ou fluidizado. Os ensaios em leitos fluidizados são pouco usuais, e são utilizados para sistemas em que um menor tamanho das partículas pode gerar problemas operacionais, dessa forma esse trabalho abordará apenas o ensaio de coluna em leito fixo (Nascimento *et al.*, 2020).

Os ensaios em leito fixo são amplamente utilizados em processos de adsorção em larga escala, devido à sua eficiência no tratamento de grandes volumes afluentes. Um sistema de leito fixo convencional é composto por uma coluna onde partículas do adsorvente são colocadas em contato com a solução contendo o adsorvato a ser tratado. Esses ensaios podem ser realizados em fluxo ascendente ou descendente, sendo o fluxo ascendente mais indicado para evitar a compactação do leito. Vários parâmetros influenciam a eficiência do processo de adsorção em leito fixo, incluindo a taxa de aplicação superficial, a altura do leito, o diâmetro da coluna e a concentração inicial do adsorvato. A porosidade do leito, que é a fração do volume total do leito que é ocupada por espaços vazios, também é um fator crucial, ela afeta a resistência ao fluxo do fluido e a distribuição do adsorvato dentro do leito (Nascimento *et al.*,2020).

Durante os ensaios, a água contendo o contaminante alvo é bombeada através da coluna e amostras são coletadas em intervalos de tempo predeterminados para análise. A concentração do adsorvato no efluente é monitorada ao longo do tempo para determinar o ponto de ruptura, que é quando o leito não pode mais adsorver eficientemente o adsorvato. Este ponto é essencial para calcular parâmetros relacionados à zona de transferência de massa e à capacidade de adsorção do leito. A porosidade do leito deve ser mantida constante para fins de comparação, e a concentração inicial do adsorvato determina o tempo de operação da coluna.

Esses ensaios são essenciais para prever o comportamento do leito adsorvente em escalas maiores e para ajustar os parâmetros operacionais de forma a otimizar o processo de adsorção. Geralmente, são realizados ensaios rápidos em coluna de escala reduzida (ERCER) que mantêm o volume fixo e alteram os valores de vazão para determinar a situação de melhor utilização do volume. (Pannu *et al.*,2023).

O ERCER é uma configuração que usa uma pequena quantidade de meio adsorvente em pequenas colunas. Em um ERCER, o tamanho dos grãos é reduzido antes do teste (via trituração), o que reduz o tempo necessário para completar o teste em relação aos tempos de teste em escala piloto ou em escala real (Crittenden *et al.*, 2012). Após isso, de acordo com Pannu *et al.* (2023) a proporção entre o meio reduzido em tamanho e o meio em escala real é fixada, e um fator de escala direta é estabelecido. O ERCER pode simular meses a anos de operações em escala real em um período relativamente curto (vários dias ou semanas), isso reduz o tempo de teste, a quantidade de água necessária e o desperdício produzido.

Na Tabela 3.6 são apresentadas as vantagens e desvantagens dos métodos para estimar a performance do uso de carvão ativado granular (CAG) em escala real:

Tabela 3.6: Métodos para estimar o uso de CAG em escala real (Crittenden *et al.*, 2012)

Método	**Confiabilidade**	**Vantagens**	**Desvantagens**
Estudos Piloto	Excelente	Pode prever o desempenho de CAG (Carvão Ativado Granular) em escala real com muita precisão	Além de ser caro, pode levar muito tempo para obter resultados e deve ser realizado no local, .
ERCERs	Boa se o fator de escala for conhecido	1. Pode prever o desempenho de CAG em escala real com precisão razoável. 2. Requer pequeno volume de água para o teste, que pode ser transportado para um laboratório central para avaliação. 3. Pode ser conduzido em uma fração do tempo e custo necessários para realizar estudos piloto.	1. Não pode prever o desempenho do CAG para diferentes concentrações de contaminante. 2. A degradação biológica que pode prolongar a vida útil do CAG não é considerada. 3. O impacto de MON (Matéria Orgânica Natural) na remoção de micropoluentes é menor do que o observado em plantas em escala real.

O dimensionamento do método ERCER envolve um conjunto de cálculos e considerações para garantir que o sistema em menor escala (ERCER) reproduza de forma precisa o comportamento

do sistema de adsorção em escala completa. Os principais parâmetros do dimensionamento são a taxa de aplicação superficial (vazão por área de leito), o tamanho das partículas, o tempo de contato de leito vazio (TCLV) e a difusividade do adsorvato (Crittenden *et al.*, 2012).

O tamanho das partículas de adsorvente influencia diretamente a área superficial disponível para adsorção e a resistência à transferência de massa, ao reduzir o tamanho das partículas no ERCER, é necessário ajustar outros parâmetros para manter a semelhança com o sistema em escala plena. O tempo de contato do leito vazio (TCLV) representa o tempo médio que uma partícula de fluido permanece em contato com o adsorvente. Ao escalonar o TCLV, garante-se que a eficiência de remoção do adsorvato seja similar nos dois sistemas. Já a difusividade do adsorvato no fluido e no adsorvente influencia a taxa de transferência de massa. A relação entre o TCLV do ERCER e o TCLV do sistema de escala real depende do tamanho das partículas de adsorvente e da difusividade do adsorvato (Crittenden *et al.*, 2012) e é determinada pela equação 3.17, onde x=1 representa difusividade diretamente proporcional (dependência linear) e x=0 representa difusividade constante.

$$\frac{t_{SC}}{t_{LC}} = \frac{TCLV_{SC}}{TCLV_{LC}} = \left[\frac{d_{SC}}{d_{LC}}\right]^{2-x} \qquad \text{(Eq. 3.17)}$$

Em que:
d_{LC}: diâmetro médio das partículas da coluna em escala reduzida (mm);
d_{SC}: diâmetro médio das partículas da coluna em escala real (mm);
$EBCT_{LC}$: tempo de contato em leito vazio na coluna de escala real (min);
$EBCT_{SC}$: tempo de contato em leito vazio na coluna de escala reduzida (min);
t_{LC}: tempo de operação da coluna em escala real (min);
t_{SC}: tempo de operação da coluna em escala reduzida (min);
x: coeficiente de difusividade intrapartícula.

3.6.REMOÇÃO DE PFAS POR ADSORÇÃO

Os carvões ativados têm sido muito pesquisados nos últimos anos para a remoção de PFAS da água para consumo humano. Mas além das facilidades de utilização do carvão, o que pode influenciar especificamente na remoção de PFAS? De acordo com Saeidi *et al.* (2020), existem diversos fatores que devem ser analisados quando se considera a remoção de PFAS por carvão ativado, alguns desses fatores incluem a química da superfície do carvão e as interações eletrostáticas. Para este trabalho foi realizada uma revisão da literatura que sintetiza os principais artigos recentes que investigam a eficiência e os fatores que influenciam a remoção de PFAS utilizando carvão ativado e outras tecnologias de adsorção. Para a análise dos principais artigos utilizados neste trabalho, foram produzidas as tabelas 3.7 (referente aos artigos de revisão bibliográfica) e 3.8 (referente aos artigos de trabalhos experimentais) que resumem os estudos utilizados para a revisão realizada.

Tabela 3.7: Artigos de revisão bibliográfica utilizados que incluem o processo de adsorção de PFAS por carvão ativado

Ano	Autores	Coleta de dados do artigo	Técnicas citadas	Informações mais relevantes obtidas
2019	Zhang, Zhang e Liang	Estudos em bancada concentrados entre 2008 e 2018	Carvão ativado, Resinas, Minerais, PMIs, nanomateriais e biosorventes	Fatores que influenciam na adsorção: natureza física dos adsorventes, as características dos PFASs e a química da solução. Principais mecanismos de adsorção: difusão, interação eletrostática, hidrofobicidade, troca iônica, e ligação de hidrogênio
2020	Vu e Wu	Artigos e estudos publicados em revistas científicas de prestígio.	Adsorventes de carvão, resinas, minerais, biomateriais, polímeros	PFAS de cadeia curta são removidos mais facilmente no início da adsorção devido a altas taxas de difusão intraparticulada, após isso a remoção é dificultada pela baixa hidrofobicidade, o que torna difícil a competição por locais de ligação nos adsorventes com PFAS de cadeia longa, que são mais hidrofóbicos.
2021	Pauletto e Bandosz	Artigos de 2009 a 2021 achados em sua maioria no banco de dados da Web of Science	EMO e carvão ativado	Carvão é mais interessante que EMO por ter uma superfície heterogênea capaz de adsorver diferentes tamanhos de substâncias, especialmente quando se altera a superfície. As alterações fornecem novos centros de adsorção e mecanismos diversos, além de causarem um aumento na utilização da superfície de carbono no processo de adsorção.
2022	Vu e Wu	130 documentos do Web of Knowledge, Google Scholar e PubMed entre 2014 e 2019, 70 artigos para análise detalhada.	Adsorventes de carvão, resinas, minerais, biomateriais, polímeros	A remoção de PFAS é principalmente mediada por interações hidrofóbicas e eletrostáticas. A formação de micelas/hemimicelas pode ocorrer em altas concentrações de PFAS, facilitando a adsorção de mais moléculas de PFAS. Presença de compostos inorgânicos, pH e MON influenciam a eficiência de adsorção, que pode ser melhorada por modificações.
2022	Yadav *et al.*	Tecnologias de tratamento de PFAS de 2005 a 2021	Membranas, Processos de oxidação e redução, Feixe de elétrons, fotólise, Plasma, CA, Biochar, resina, etc.	PFAS de cadeia longa podem se degradar em PFAS de cadeia curta, que podem ser mais estáveis devido à sua alta solubilidade em água e menor tendência à adsorção em materiais sólidos. Nenhum método isolado é totalmente eficaz para a remoção de todas as formas de PFAS, especialmente para PFAS de cadeia curta. A capacidade de adsorção é influenciada por fatores como área de superfície do adsorvente, distribuição do tamanho dos poros, pH da solução e presença de matéria orgânica dissolvida.

Legenda:
CA: Carvão Ativado
PMI: Polímero Molecularmente Impresso
EMO: Estrutura Metalorgânica
MON: Matéria Orgânica Natural

Tabela 3.8: Estudos experimentais utilizados para revisão que focam no processo de adsorção

Ano	Autores	Tema principal	Matriz de água/ Concentração de PFAS	Carvões utilizados	O que foi feito?	Informações mais relevantes obtidas
2017	McCleaf *et al.*	Testes de coluna em água para consumo (CAG vs Resina)	Estação de Tratamento de Água C0 ≈100 ng/L	F400 Calgon Corporation	Teste durante 217 dias por coluna de adsorção de resina de troca iônica e CAG	Duas fases de remoção ficaram bem destacadas: 1ª fase: remoção moderada e duração aproximada de 50/60 dias (dependência da disponibilidade de sítios abertos); 2ª fase: maior eficiência de remoção a partir de 50/60 dias (dependência da agregação molecular de PFAS na superfície do adsorvente).
2018	Murray *et al.*	CAPS/FMC vs CAG	Água subterrânea contaminada e Água diluída de tanque de combate ao incêndio Diferentes magnitudes de concentração	CAPS: extraído do CAP comercial de madeira da Aqua Aerobic Systems/ CAG: F400	Sistema piloto de CAG operado por mais de 7 meses em paralelo com os experimentos do sistema CAPS/FMC	CAPS apresentou maior velocidade de adsorção do que CAG, resultando em menores tempos de contato e dosagens. CAPS/FMC obteve mínima obstrução da membrana, porém qualquer acúmulo excessivo poderia comprometer a eficiência do sistema. O uso de FMC aumenta consideravelmente os custos em comparação ao CAG. Em aplicações em larga escala, o CAPS precisa ser constantemente retirado e reabastecido para manter a adsorção esperada.
2019	Park *et al.*	Influência da hidrofobicidade dos PFAS e das características do carvão ao usar CAG	Água subterrânea C0≈350 ng/L	F400 , Carbsorb40, HPC8x30, CMR400	Teste de remoção de nove PFAS utilizando quatro ERCERs (escala de bancada)	A relação entre VL10 e VL50 foi linearmente proporcional à raiz quadrada do TCLV. PFAS de cadeias mais longas apresentam maior hidrofobicidade e uma ruptura mais lenta. Pré-carga de MOD não promoveu efeito significativo na capacidade de adsorção sob as condições experimentais.
2020	Belkouteb *et al.*	Desempenho de CAG, ao longo prazo, em ETA em escala real	Estação de Tratamento de Água (ETA) Águas subterrâneas: Fonte 1:C0≈16 ng/L Fonte 2: C0≈102 ng/L	F400 and AquaSorb® 2000	Amostras coletadas em várias etapas do tratamento de uma ETA	Eficiência de remoção diminui com o tempo de operação dos filtros CAG. Vazões mais altas podem reduzir a eficiência de remoção de PFAS. Concentrações de PFAS variaram conforme a etapa de tratamento e a idade dos filtros CAG. A regeneração frequente do CAG é necessária para manter altos níveis de remoção de PFAS.
2020	Wu *et al.*	CAs e polímeros de ciclodextrina (CDPs).	Água subterrânea próxima a áreas de treinamento militar e água subterrânea de um poço privado C0 = 500 ng/L com 20 PFAS diferentes	CCAC AquaCarb®, AWAC Filtrasorb®, e CDPþ , CAG de uma ETA, e aCDP sintetizado.	Experimentos em batelada com 3 CAs convencionais e 2 CDPs.	ACs demonstraram maior eficiência de remoção devido às interações hidrofóbicas, enquanto os CDPs mostraram maior eficiência por interações eletrostáticas favoráveis. Um pH mais elevado e a presença de cátions influenciaram negativamente a adsorção, diminuindo a eficiência dos adsorventes. Cada CA foi pulverizado e separado por peneiramento em diferentes faixas de tamanho (10 a 75 µm (CAP), 125 a 212 µm (CAP), 425 a 850 µm (CAG), e 0,7 a 1 mm (CAG)).

Legenda:
VL: Volumes de Leito Fixo
FMC: Filtro de Membrana Cerâmica
MOD: Matéria Orgânica Dissolvida
TCLV: Tempo de Contato em Leito Vazio
CAG: Carvão Ativado Granular
ERCER: Ensaio Rápido de Coluna em Escala Reduzida
CAPS: Carvão Ativado Pulverizado superfino

Tabela 3.8: Estudos experimentais utilizados para revisão que focam no processo de adsorção (continuação)

Ano	Autores	Tema principal	Matriz de água/ Concentração de PFAS	Carvões utilizados	O que foi feito?	Informações mais relevantes obtidas
2020	Rodowa *et al.*	Sistema piloto de CAG instalado ao lado de sistema em escala real	Água subterrânea contaminada por treinamento de combate a incêndio Diferentes concentrações	DSR-A 8x40	Avaliação da eficiência de remoção em água impactadas por treinamento de combate a incêndios.	Quase metade dos PFAS observados no afluente tinham cadeias mais curtas do que PFOS e PFOA e não foram retidos tão efetivamente pelo CAG em comparação com PFOS e PFOA. Para reduzir a frequência de troca de CAG, TCLVs mais longos são necessários para efetivamente reter PFAS de cadeia mais curta.
2021	Cantoni *et al.*	Utlização CAG virgem e reativado	Água da torneira e Estação de Tratamento de Água C0 = 1000 ng/L	Acticarbone NCL 1240 e Cecarbon CAG 1240	Teste de CAGs com validação dos resultados de laboratório por monitoramento de sistemas em escala real	PFAS de cadeia curta apresentaram menor remoção média em comparação aos de cadeia média ou média-longa, enquanto PFOS demonstrou melhor capacidade de adsorção. A carga superficial do CAG foi mais relevante do que a distribuição de tamanho de poros do carvão na adsorção de PFAS.
2020	Saeidi; Kopinke; Georgi	Remoção de PFAS por FCCA	Água deionizada com e sem MOD Não cita a concentração inicial	ACTITEX WK L20 Jacobi CARBONS	Comparação da adsorção de PFOA, PFOS e PFBA, de fenantreno (PHE) e de ácido octanóico (OCA)	Capacidade de troca de ânions, Superfície estável de baixa polaridade e densidade adequada de sítios de balanceamento de carga do DeFCCA foram fundamentais para adsorção dos PFAS do que para outros ácidos orgânicos comuns, devido redução de repulsão eletrostática entre PFAS e carvão.
2022	Pauletto; Florent; Bandosz	Adsorção de PFOS em meios altamente porosos	Água Destilada C0 ≈ 0,15 ± 0,007g/L (0,02 a 0,40 mmol/L)	Nuchar® BAX 1520 e Black Pearls® 2000	Experimentos de adsorção em batelada com PFOS à temperatura ambiente.	Carbono negro teve a maior eficiência de adsorção devido à sua natureza hidrofóbica e mesoporosa, permitindo e facilitando o acúmulo de camadas adicionais de PFOS na superfície.
2024	Zhang *et al.*	Utilização de CAP para água real e ultrapura	Ultrapura e com presença de MOD C0 = 200 µg/L	CAP China Ningxia Guanghua Co LTDA	Comparação da importância de interações eletrostáticas e tamanho dos poros do carvão	Em água ultrapura o que mais influenciou na adsorção foram as interações eletrostáticas, já em água com matéria orgânica houve maior influência da distribuição de poros e volume dos mesoporos. Houve modificação do carvão com ureia.

Legenda:
CA: Carvão Ativado
CDPs: Cyclodextrin Polymers (Polímeros de ciclodextrina)
FCCA: Feltro Comercial com Carvão Ativado
MOD: Matéria Orgânica Dissolvida
CAG: Carvão Ativado Granular
ERCER: Ensaio Rápido de Coluna em Escala Reduzida
OCA: Ácido Octanóico
CAP: Carvão Ativado Pulverizado
PHE: Fenantreno
TCLV: Tempo de contato de leito vazio

Os estudos de revisão analisados destacam o uso de diferentes tecnologias de adsorção, com foco particular no carvão ativado granular (CAG) e em outros materiais como resinas, minerais e Estruturas Metalorgânicas (EMO). Enquanto Zhang *et al.* (2019), Vu e Wu (2020) e Vu e Wu (2022) exploram a adsorção de PFAS em geral, outros artigos, como o de Pauletto e Bandosz (2021), se concentram mais especificamente em comparações entre materiais, como carvão ativado *versus* EMO. Já Yadav *et al.* (2022) expandem o escopo ao discutir tecnologias emergentes além da adsorção, como separação por membranas e processos eletroquímicos. Os resultados obtidos variaram dependendo da configuração experimental, do tipo de adsorvente utilizado, e das condições do teste.

Zhang *et al.* (2019) investigaram a eficiência de diferentes adsorventes na remoção de PFAS de soluções aquosas, por meio de revisão bibliográfica, concluindo que a natureza física dos adsorventes, como área superficial e porosidade, juntamente com as características dos PFAS, influenciam significativamente na eficiência de remoção. Eles destacaram que os seguintes fatores influenciavam a eficiência da adsorção de PFAS: o comprimento da cadeia perfluorocarbonada do adsorvato e a presença de grupos funcionais, como hidroxila, carboxila e grupos metálicos (tanto no adsorvente, quanto no adsorvato) poderia favorecer a adsorção de PFAS. Além disso, a carga da superfície do adsorvente e a força iônica da solução aquosa também são fatores importantes citados por eles, já que a adição de sais, por exemplo, pode comprimir a camada dupla elétrica dos adsorventes e diminuir a repulsão eletrostática, favorecendo as interações eletrostáticas entre o adsorvente e os PFAS.

A revisão de Pauletto e Bandosz (2022) apresenta uma comparação da adsorção de PFAS em carvão ativado e estruturas metalorgânicas (EMOs) com o objetivo de comparar a eficiência de remoção de PFAS e a porosidade dos materiais. As EMOs vêm ganhando destaque devido a extensa área superficial, alta porosidade e potencial de reutilização, além disso, devido à dificuldade de remoção de PFAS de cadeia curta com o carvão ativado devido à baixa hidrofobicidade, essas estruturas estão sendo pesquisada devido a diferença de mecanismo que atua na adsorção. Enquanto os carvões ativados parecem ter como principal mecanismo as interações eletrostáticas, as EMOs focam em interações ácido-base, funcionando com um tipo diferente de mecanismo para adsorção. Por se tratar de uma revisão, o estudo apresenta resultados limitados já que altas concentrações de PFOA e PFOS (1 mg/L a 1 g/L) em matriz de água ultrapura foram utilizadas nos experimentos com EMO, enquanto menores concentrações de diversos PFAS (3 ng/L a 0,6 g/L) em matriz de água subterrânea contaminada foram utilizadas na maioria dos experimentos com carvão.

Os estudos experimentais revisados abrangem diferentes escalas, desde ensaios laboratoriais até sistemas em escala real. Os ensaios em escala de bancada (Park et al., 2019; Wu et al., 2020; Pauletto et al., 2022; Zhang et al., 2024) exploram a influência da estrutura dos carvões, da hidrofobicidade dos PFAS e da presença de matéria orgânica dissolvida na matriz de água no processo de adsorção. Já os estudos em sistemas piloto (Murray et al., 2018; Rodowa et al., 2020) avaliam a eficiência de remoção em condições mais próximas a de sistemas reais. Enquanto isso, os estudos em escala real (McCleaf et al., 2017; Belkouteb et al., 2020; Rodowa et al., 2020; Cantoni et al., 2021) evidenciam a necessidade de troca ou regeneração periódica do CAG para manter a eficiência da remoção ao longo do tempo. Estudos, como os de Cantoni et al., 2021 e Rodowa et al., 2020, realizaram, também, comparação dos ensaios em escala real com os ensaios em escala piloto, ou de bancada, para validação de resultados.

Os artigos dos estudos experimentais analisados utilizaram principalmente carvão ativado granular (CAG), proveniente de diferentes fontes e com diferentes características, como o Filtrasorb 400, o AquaSorb 2000, e o DSR-A 8x40. Além do CAG, estudos como o de Murray *et al.* (2018) exploraram a utilização de carvão em pó superfino (CAPS), que apresenta uma fração maior de mesoporos e maior capacidade de adsorção em comparação ao CAG.

McCleaf *et al.* (2017) focaram na remoção de PFAS em uma planta de tratamento de água utilizando CAG e resina de troca de ânions, destacando a importância da disposição dos adsorventes e o tempo de contato na eficiência de remoção. Belkouteb *et al.* (2020) e Rodowa *et al.* (2020) também empregaram CAG em sistemas reais, com resultados semelhantes em termos de eficiência de remoção. Já Murray *et al.* (2018) testaram o carvão em pó superfino (CAPS) em conjunto com membranas cerâmicas de filtração e fizeram uma comparação com CAG num sistema piloto de tratamento de água subterrânea contaminada, destacando as diferenças de operação entre eles, e indicando que o CAPS tem uma capacidade de adsorção superior devido à sua estrutura de poros.

Em seus estudos, Murray *et al.* (2018) avaliaram duas fontes de água contaminadas com PFAS, sendo uma água subterrânea de um aquífero, e a outra água de um tanque em uma área de treinamento de combate a incêndios. Foram medidas as concentrações de diferentes substâncias químicas das fontes de água contaminada, entre elas estão 12 diferentes tipos de PFAS, carbono orgânico total, nitrato, fosfato e sulfato. Ambos carvões utilizados eram mesoporosos com tamanho médio de poro entre 2,5 e 2,8 nm. Os resultados mostraram que o CAPS foi um adsorvente melhor que o CAG devido à sua área de superfície específica mais alta e taxa de adsorção maior. Os autores estimaram que a eficiência de adsorção de PFAS total do CAPS

acoplado a um sistema de microfiltração cerâmica foi cerca de 1,5 vezes maior do que a do CAG, porém seriam necessários estudos adicionais para avaliar a verdadeira eficiência do sistema de CAPS em diferentes matrizes de água, além disso seriam gerados mais resíduos e haveria maior preocupação em relação a destinação final do carvão em pó e do concentrado gerado pelo sistema de microfiltração. Esse estudo, assim como o de McCleaf *et al.* (2017), indicou que a eficiência de remoção é afetada pela hidrofobicidade dos PFAS e pela natureza dos adsorventes utilizados.

No estudo de Saeidi *et al.* (2020), foi realizada uma comparação da adsorção de PFAS (PFOA, PFOS e PFBA), de fenantreno (PHE) e de ácido octanóico (OCA), análogo não fluorado do PFOA, em feltros de carvão ativado comercial (FCCA) CATITTEX WK L20. Foram escolhidos o ácido octanóico e o fenantreno, pois o OCA é um ácido mais fraco que os PFAS, o PHE é uma molécula neutra, e os PFAS são geralmente ácidos fortes. Além de utilizar PFAS, PHE e OCA, o estudo diferenciou quimicamente os feltros por meio de funcionalização com aminoácidos ($FCCANH_2$) e desfuncionalização térmica com hidrogênio (DeFCCA). Essas alterações foram realizadas com o objetivo de entender os mecanismos e as interações químicas atuantes na remoção de PFAS, e entender se a modificação da superfície química do carvão ajudaria na adsorção dos PFAS.

De acordo com o resultado obtido pelos autores, as modificações químicas no carvão contribuíram para maior capacidade de adsorção de PFAS, pois tornou o pH dos feltros de carvão mais básicos, sendo que o feltro de carvão desfuncionalizado termicamente com H_2 (DeFCCA) foi o que alcançou maior remoção de PFAS (PFOA, PFOS e PFBA), possuindo uma eficiência consideravelmente maior que os outros feltros, quando comparados por meio dos coeficientes de adsorção dos modelos de Freundlich e Langmuir.

A principal conclusão do estudo de Saeidi *et al.* (2020) se refere às interações eletrostáticas e às características químicas da superfície química do feltro de carvão como as principais influências na remoção de PFAS, já que a capacidade de troca de ânions, e a superfície estável de baixa polaridade, aliada à densidade adequada de sítios de balanceamento de carga do DeFCCA foram mais importantes para adsorção de PFAS do que para adsorção de outros ácidos orgânicos comuns, devido redução da repulsão eletrostática entre PFAS e carvão. Nesse estudo também se observou pouca influência da presença de íons inorgânicos na performance de adsorção do PFOA, ao contrário do que apontado na revisão realizada por Zhang *et al.* (2019), que indicou que a competição entre íons inorgânicos e PFAS pelos sítios de adsorção ativos poderia diminuir a adsorção de PFAS na superfície dos adsorventes.

No estudo de Cantoni *et al.* (2021) é avaliada a remoção de PFAS utilizando CAG. Os autores destacam a influência das características do CAG e do PFAS na eficácia da remoção do PFAS, sendo a carga superficial mais relevante para o desempenho de adsorção. O estudo testou quatro GACs para remoção de diferentes PFAS e validou os resultados de laboratório por meio de monitoramento de sistemas CAG em escala real. Entre os carvões selecionados, estão os carvões virgens microporosos de coco (vc-CA) e carvão betuminoso (vb-CA), e os carvões reativados mesoporosos de coco (rc-CA) e carvão betuminoso (rb-CA), eles possuíam superfície carregada positivamente, exceto o vc-CA, que possuía carga neutra. Os PFAS foram divididos em 3 grupos, o grupo 1 era composto por PFAS de cadeia curta hidrofílicos ou marginalmente hidrofóbicos (PFBA, PFPeA, PFBS e PFHxA), já o grupo 2 era composto por PFAS de cadeia média ou média-longa hidrofóbicos, e, por fim, o grupo 3 era composto apenas por PFOS, que possui cadeia longa e é o PFAS mais hidrofóbico.

Conforme os autores (Cantoni *et al.*, 2021), a carga superficial do CAG afetou significativamente a eficiência de remoção de PFAS, sendo a interação eletrostática um fator fundamental para a eficiência de adsorção. Os GACs de carga positiva mostraram maiores capacidades de adsorção e tempos mais longos para atingir 50% de ruptura em comparação com o CAG de carga neutra. Dessa forma, verificou-se que seleção de um carvão ativado granular (CAG) com carga apropriada é fundamental para otimizar a remoção de PFAS.

Outros fatores importantes que influenciam na adsorção, demonstrados pelo estudo (Cantoni *et al.*, 2021), foram a distribuição do tamanho dos poros, a presença de matéria orgânica dissolvida (MOD), a hidrofobicidade dos PFAS, e a presença de grupos funcionais sulfonados e carboxilados na superfície do carvão e nos contaminantes. A distribuição do tamanho dos poros e a área superficial microporosa dos carvões ativados positivamente carregados desempenharam um papel importante na adsorção dos PFAS de cadeias curtas ou menos hidrofóbicos, já para os compostos mais hidrofóbicos os carvões mesoporosos foram mais eficientes. Isso foi atribuído à presença de matéria orgânica dissolvida, que pode causar bloqueio dos poros, impedindo que PFAS de cadeia longa acessem os microporos do carvão ativado virgem, já o carvão reativado, por ser mesoporoso, sofre menos com bloqueamento dos poros por matéria orgânica dissolvida (MOD), o que resulta num acesso facilitado de PFAS hidrofóbicos aos microporos através dos mesoporos. Isso demonstra a necessidade de considerar a competição com a matéria orgânica dissolvida na seleção do CAG.

Cantoni *et al.* (2021) concluíram que o grupo 1 (PFAS de cadeia curta hidrofílicos ou marginalmente hidrofóbicos) apresentou menor remoção média em comparação com o grupo 2

(PFAS de cadeia média ou média-longa hidrofóbicos), enquanto o PFOS apresentou uma remoção significativamente maior e demonstrou ser mais adsorvível pelos carvões, como evidenciado nas isotermas e nos ensaios ERCER. Também foi observado que um aumento na hidrofobicidade resultou em maior capacidade de adsorção e uma ruptura tardia. Por fim, concluiu-se que a carga superficial do CAG é mais relevante do que a distribuição de tamanho de poros na adsorção de PFAS.

Zhang *et al.* (2024) utilizaram ureia e N_2 para modificar o carvão ativado e observar os tipos de grupos funcionais de nitrogênio que promovem a adsorção de PFAS (PFOA, PFOS, PFBA, PFBS), o efeito na dimensão dos poros do carvão, o efeito do pH na adsorção nesses carvões modificados, e, o principal mecanismo que atua na adsorção em águas com diferentes características de qualidade. A funcionalização do carvão ativado foi feita a 400°C, 600°C e 800°C separadamente durante 2h. Para realizar os ensaios de adsorção foi utilizada a dosagem de 1g/L de carvão em pó em água ultrapura e 200 µg/L de PFAS.

Zhang *et al.* (2024) realizaram uma comparação da importância entre as interações eletrostáticas e o tamanho dos poros do carvão no caso de água ultrapura e água com a presença de matéria orgânica dissolvida. De acordo com o que foi observado no estudo, a presença de matéria orgânica na água faz com que o volume dos mesoporos possuam mais importância no processo de adsorção do que as interações eletrostáticas, isso ocorre devido ao bloqueio de poros causado pela presença de matéria orgânica, como já observado por Cantoni *et al.* (2021). Quando não houve esse bloqueio de poros por matéria orgânica, o mecanismo mais importante foi a ligação eletrostática.

De acordo com os estudos de Cantoni *et al.* (2021) e Park *et al.* (2019), carvões ativados com carga positiva apresentam maiores capacidades de adsorção para PFAS em comparação com carvões neutros ou com carga negativa. Ainda de acordo com os autores, os carvões ativados microporosos são mais eficazes para PFAS hidrofílicos e marginalmente hidrofóbicos, enquanto os carvões mesoporosos têm melhor desempenho para PFAS hidrofóbicos devido ao bloqueio reduzido dos poros por matéria orgânica.

As interações eletrostáticas se mostraram particularmente importantes para PFAS aniônicos, sendo que adsorventes carregados positivamente apresentaram maiores capacidades de adsorção. Como demonstrado por Park *et al.* (2019) e Wu *et al.* (2020), as interações hidrofóbicas mostraram ter uma correlação direta com a eficiência de adsorção, sendo que os PFAS de cadeias mais longas são removidos de maneira mais eficaz do que aqueles de cadeias curtas. Também foi verificado por Wu *et al.* (2020) que valores de pH mais baixos da solução

favorecem a adsorção de PFAS ao evitar a desprotonação de grupos funcionais nas superfícies adsorventes, porém altas concentrações de cátions na água podem inibir a adsorção de PFAS reduzindo as interações eletrostáticas e reduzindo a eficiência dos adsorventes. No estudo de McCleaf *et al.* (2017), foi verificado que os grupos funcionais sulfônicos contribuem para maior eficiência de remoção em comparação com os grupos carboxílicos devido à maior interação eletrostática.

Wu *et al.* (2020) e Yadav *et al.* (2022) reforçaram a importância de fatores como o pH da solução e a presença de compostos orgânicos, os quais podem impactar a eficácia da adsorção. Esses estudos concluem que, apesar da eficácia demonstrada pelo CAG, a remoção de PFAS de cadeia curta apresenta desafios adicionais, exigindo o desenvolvimento de novas tecnologias ou a otimização das existentes.

Estudos como o de Belkouteb *et al.* (2020) e Rodowa *et al.* (2020) indicaram que a eficiência de remoção pode começar alta e diminui com o tempo de operação, o que sugere a necessidade de substituição ou regeneração do CAG para manter elevadas eficiências, especialmente em sistemas que tratam águas com altas concentrações de matéria orgânica dissolvida (MOD). Além disso, foi enfatizada a importância de considerar fatores específicos do local, como a composição da água e a concentração de PFAS, ao projetar sistemas de tratamento, oferecendo uma perspectiva mais contextualizada.

Os estudos analisados mostram uma base comum na utilização de CAG para a remoção de PFAS, com variações nas abordagens experimentais e nos resultados devido a diferenças nas condições do experimento, tipos de carvão ativado utilizados, e outras tecnologias complementares empregadas. Embora haja um consenso sobre a eficácia do CAG, especialmente para PFAS de cadeia longa, há também uma ênfase crescente na exploração de alternativas e na necessidade de ajustar as condições operacionais para maximizar a eficiência de remoção em diferentes contextos. O desenvolvimento de novos adsorventes e a combinação de tecnologias emergentes, como o uso de EMOs e resinas, podem oferecer soluções mais eficazes no futuro. O CAPS, por exemplo, mostrou potencial como uma alternativa ao CAG devido à sua maior capacidade de adsorção, porém sua aplicação em escala real ainda necessita de mais estudos para avaliar a viabilidade econômica e operacional, principalmente por necessitar de uma tecnologia de filtração associada ao seu uso.

Os artigos que apresentam revisões convergem em várias conclusões importantes, uma delas demonstra que o CAG continua sendo uma das opções mais eficazes para a remoção de PFAS, especialmente para compostos de cadeia longa, porém, sua eficiência pode ser limitada por

fatores como tempo de operação e presença de outros contaminantes. Devido a suas limitações, há necessidade de otimização dos parâmetros operacionais, como tempo de contato, pH da água, e substituição regular do adsorvente, para manter a eficácia dos sistemas de tratamento, além de necessidade de avanços tecnológicos para melhorar sua eficiência.

Há, também, consenso de que a remoção de PFAS de cadeia curta, que são mais persistentes e menos adsorvíveis, é mais desafiadora do que a remoção de PFAS de cadeia longa. Fatores como as condições ambientais (pH, presença de outros compostos, etc.), e características específicas dos adsorventes (porosidade, área e carga superficial) são determinantes para o sucesso do processo de adsorção. Com esses estudos é possível verificar que a redução da repulsão eletrostática, a presença de grupos funcionais básicos ou metálicos, a hidrofobicidade, a distribuição do tamanho dos poros, um pH de solução baixo, concentrações baixas de cátions e as cargas de superfície dos PFAS e dos adsorventes são importantes para aumento da capacidade de remoção dos PFAS pelo carvão ativado. Além disso, é importante considerar a qualidade da água tratada e os compostos que serão removidos preferencialmente, já que pode haver diferença na escolha do carvão a depender da presença de matéria orgânica e da preferência de remoção de PFAS hidrofóbicos ou hidrofílicos, de maior ou menor cadeia.

Da revisão de literatura fica evidente que a remoção de PFAS da água por adsorção em carvão ativado é uma técnica consolidada, embora enfrente desafios contínuos, especialmente em relação à remoção de PFAS de cadeia curta e à saturação do adsorvente. Logo, além de se concentrarem na otimização e no desenvolvimento de materiais adsorventes, as pesquisas futuras devem abordar a adaptação das condições de tratamento para diferentes matrizes de água com diferentes concentrações de contaminantes.

A versatilidade de produção dos carvões ativados a partir de qualquer material carbonáceo (Crittenden *et al.*, 2012) abre novas perspectivas para o desenvolvimento de variantes de carvão ativado mais eficientes e sustentáveis. Por isso, as pesquisas futuras devem analisar a viabilidade de utilizar materiais locais e de baixo custo, como já é o caso da casca de coco, para a produção de carvões ativados, ou devem priorizar carvões já comercializados nacionalmente. Essa abordagem contribui para a redução de custos econômicos e ambientais associados ao transporte e promove a economia circular ao valorizar resíduos. Dessa maneira, foram escolhidos um carvão de origem vegetal (casca de coco, COCO) e outro de origem mineral (carvão betuminoso, BETM) comercializados no Brasil. Eles foram escolhidos, também, por possuírem caráter alcalino e pH_{PCZ} maior que o valor de pH da matriz de uma água ultrafiltrada (próximo a neutralidade).

4.METODOLOGIA

A parte experimental deste trabalho foi realizada no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental (ENC), localizado no prédio Serviços Gerais 12 (SG12), e no Laboratório de Quimiometria e Química Ambiental (LQQA) do Instituto de Química (IQ), ambos na Universidade de Brasília (UnB) no Campus Darcy Ribeiro. Ela consistiu em ensaios de adsorção (cinética e isoterma) com carvão ativado granular (CAG) utilizando como matriz água ultrafiltrada proveniente da Estação de Tratamento de Água (ETA) Lago Norte, localizada na SMLN ML 4 Trecho 4 – Lago Norte, Brasília – DF.

Após captação superficial da água do Lago Paranoá, a ETA Lago Norte realiza pré-filtração da água com filtros de disco para remoção de partículas maiores que 200 µm. Após a pré-filtração a água é ultrafiltrada pelos módulos de membrana de ultrafiltração de fibra oca de dupla parede de H-PVDF (Fluoreto de Polivinilideno Hidrofílico) com poros de 30 µm por fluxo frontal (de fora para dentro). Por fim, a água ultrafiltrada é desinfetada com adição de hipoclorito de sódio (NaClO), fluorada com ácido fluossilícico (H_2SiF_6), e possui seu pH corrigido com cal (CaO) (Simões, 2020). A Figura 4.1 mostra um breve fluxograma da ETA Lago Norte.



Figura 4.1: Fluxograma da ETA Lago Norte

Esse trabalho seguiu as etapas descritas no fluxograma da Figura 4.2.

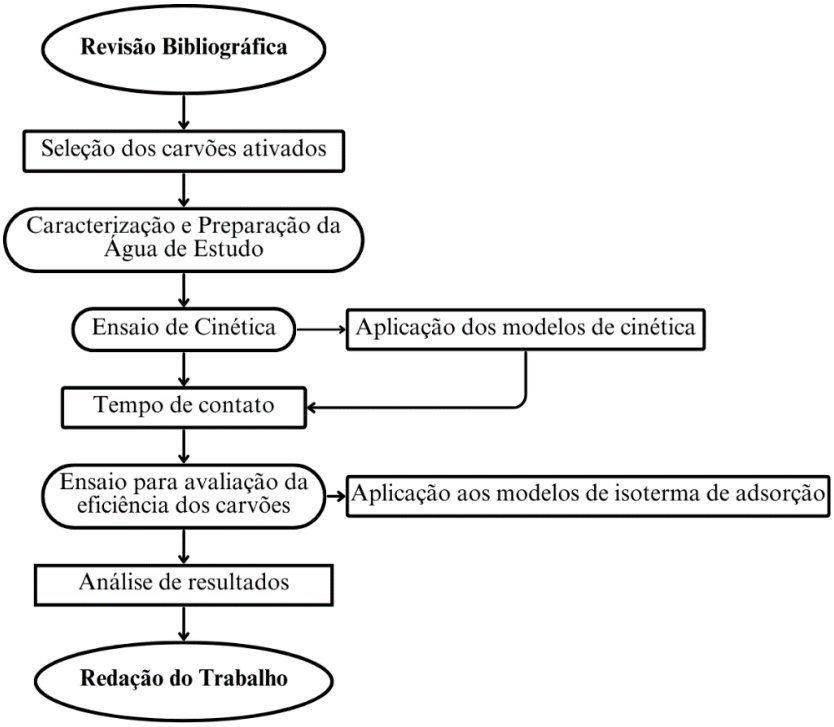


Figura 4.2: Fluxograma de elaboração do trabalho

4.1. CARVÃO ATIVADO

Dois carvões ativados granulares (CAG) foram escolhidos para serem utilizados experimentalmente para a remoção de PFOA, ambos são comercializados no Brasil e foram caracterizados por Oliveira (2024). Um dos carvões é de origem vegetal (casca de coco, COCO) e outro é de origem mineral (carvão betuminoso, BETM), uma das vantagens da escolha desses carvões é a utilização de materiais já comercializados localmente, que contribui para a redução de custos econômicos e ambientais associados ao transporte. Além disso, o uso do carvão de origem vegetal promove a economia circular ao valorizar resíduos.

Além das vantagens socioambientais, os carvões apresentam características físico-químicas que os tornam adequados para a remoção de PFAS. Os carvões foram escolhidos por possuirem caráter alcalino e pH_{PCZ} maior que o valor de pH da matriz ultrafiltrada da ETA Lago Norte (próximo a neutralidade). De acordo com o que foi descrito por Oliveira (2024), devido ao pH básico, os carvões escolhidos podem ser aplicados para adsorção em matriz aquosa em uma ampla faixa de pH.

Além disso, a revisão da literatura realizada indicou que a redução da repulsão eletrostática, a presença de grupos funcionais básicos no carvão, e carvões carregados positivamente são importantes características que influenciam diretamente no aumento da capacidade de remoção dos PFAS hidrofóbicos de cadeia longa (como PFOA e PFOS) por adsorção em carvão ativado. A Tabela 4.1 resume os métodos e equipamento utilizados para caracterização e a Tabela 4.2 resume a caracterização, realizada por Oliveira (2024), dos carvões escolhido.

Tabela 4.1: Métodos e equipamentos utilizados para caracterização (Oliveira, 2024)

Propriedade	Método	Equipamento
pH	JIS (1992) adaptada por Cambuim (2009)	pHmetro
pHPCZ	Método dos 11 pontos(Park e Regalbuto,1995)	pHmetro
Características Ácido-Base	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	Frontier MIR+SP10 STD da Perkin Elmer, com faixa de varredura de 400 a 4000 cm-1
Área superficial	Isoterma de adsorção de N_2 a -196°C (Método BET)	Quantachrome Nova Modeo 2200
Volume total de poros (Vtp)	Volume de N_2 adsorvido a pressão relativa de 0,95	Quantachrome Nova Modeo 2200
Volume de Microporos (Vmic)	Isoterma de adsorção de N_2 a -196°C (Método BET)	Quantachrome Nova Modeo 2200
Volume de Mesoporos (Vmes)	Volume total de poros - Volume de microporos	-

Tabela 4.2: Caracterizações físicas e química dos carvões selecionados (Oliveira, 2024)

	COCO	**BETM**
pH	10	9,6
pH_{PCZ}	9,97	9,06
Características Ácido-Base	Possível presença de estrutura aromática (C=C, aromático) e função álcool(C-O e O-H); Ausência de função carbonila (C=O).	
Área superficial (m^2/g)	673	880
Volume total de poros (Vtp) (cm^3/g)	0,345	0,473
Volume de Microporos (Vmic) (cm^3/g)	0,314	0,397
Volume de Mesoporos (Vmes) (cm^3/g)	0,031	0,076

4.2. ÁGUA DE ESTUDO

Foi utilizada como matriz para os experimentos a água ultrafiltrada do tanque de retrolavagem (backwash) da Estação de Tratamento de Água (ETA) Lago Norte, a qual ainda não passou pelos processos de desinfecção, fluoração e correção de pH. Antecedendo os ensaios, essa água foi previamente caracterizada quanto à turbidez, valor de pH, condutividade, alcalinidade, dureza, e matéria orgânica natural, de acordo com a revisão bibliográfica esses fatores influenciam na capacidade de adsorção do carvão ativado.

Baseado em Mafra (2024), que utilizou água de estudo com 600 μg/L de PFOA, e Pauletto e Bandosz (2022), que revisou estudos que utilizaram concentrações de 3 ng/L a 600 mg/L, e devido aos limites de detecção do método de análise de PFOA por fluorescência, a água ultrafiltrada proveniente dessa ETA foi enriquecida com um volume definido de solução estoque de PFOA, resultando em uma água de estudo com concentração de cerca de 1,5 mg/L.

O PFOA foi escolhido para análise por tender a se espalhar mais rapidamente em sistemas aquáticos devido a sua alta solubilidade em água. Além disso, o PFOA também é comprovadamente cancerígeno (IARC,2023), o que reforça a necessidade de remoção dessa substância em sistemas de tratamento de água para consumo humano.

4.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Antes dos ensaios as amostras de carvão ativado granular foram moídas com moedor de café e peneiradas com uma peneira de MESH 325 com o objetivo de remover as partículas maiores que 44 μm. Após peneiramento, a fração que ultrapassou a peneira foi colocada em estufa à 155 °C por 3 h, para secagem, e em seguida armazenada num dessecador de vidro em temperatura ambiente. As amostras de cada carvão moído foram pesadas em balança analítica para a preparação de soluções de 2 mg/mL e 4 mg/mL em água ultrapura previamente fervida por 40

minutos ficando livre de CO_2. Tais suspensões permaneceram sob pressão negativa de -560 mmHg num dessecador à vácuo por 24 horas antes dos experimentos para remover o ar presente no interior dos poros do carvão.

Os ensaios de adsorção foram realizados em escala de bancada para avaliar o desempenho de adsorção de PFOA nos carvões escolhidos com a finalidade de determinar a cinética de adsorção e o tempo de equilíbrio, ou, um tempo de contato para os ensaios de avaliação da eficiência de adsorção, além de entender a capacidade adsortiva dos carvões utilizados. Como explicitado no fluxograma da Figura 4.1, o ensaio de cinética forneceu um tempo de contato que foi utilizado para realizar os ensaios de adsorção para avaliação das eficiências dos carvões e para obtenção das isotermas de adsorção.

Os ensaios foram realizados em duplicata num agitador horizontal FANEM 2540 shaker na velocidade 9, em sala climatizada com temperatura aproximada de 25°C, com frascos Erlenmeyer de 500 mL com cerca de 200mL de solução que foram vedados com filme plástico para evitar evaporação e vazamento das amostras. Após o período de agitação, foi retirada uma alíquota em seringa plástica de polipropileno de 60mL e conexão Luer Lock com o auxílio de uma microcânula 18g x 100mm, e filtrada em suporte de filtro para seringa com membrana mista de ésteres de celulose, 0,45 μm de poro e 25 mm de diâmetro da Merck Millipore® para um frasco plástico de polipropileno com tampa para posterior quantificação através de fluorescência e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas.

Cabe comentar também que antes dos experimentos, as vidrarias a serem utilizadas foram lavadas e enxaguadas em água ultrapura quente (>45ºC) com Extran®, e depois foram secas e aquecidas em na estufa a 105ºC de 30 a 60 minutos. Após estarem secas, todas as vidrarias foram enxaguadas com metanol e armazenadas num local limpo.

4.3.1.Ensaios de cinética de adsorção

Para cada tempo e carvão analisado, foi utilizado um Erlenmeyer de 500 mL contendo 200 mL da água de estudo (água ultrafiltrada da ETA Lago Norte enriquecida com PFOA) em que foi adicionado, com uso de micropipeta, 5 mL da suspensão de carvão ativado de 2 mg/mL perfazendo uma concentração de 50 mg/L de carvão, a qual foi definida a partir de ensaios preliminares utilizando o tempo de contato de 2h e concentrações de carvão de 5 a 120 mg/L. Esse procedimento foi realizado em duplicatas, considerando os seguintes tempos de contato: 2 min, 4 min, 8 min, 16 min, 32 min, 64 min, 128 min, 256 min, 512 min, e 1024 min, além do branco (sem carvão) com e sem agitação (Figura 4.3).

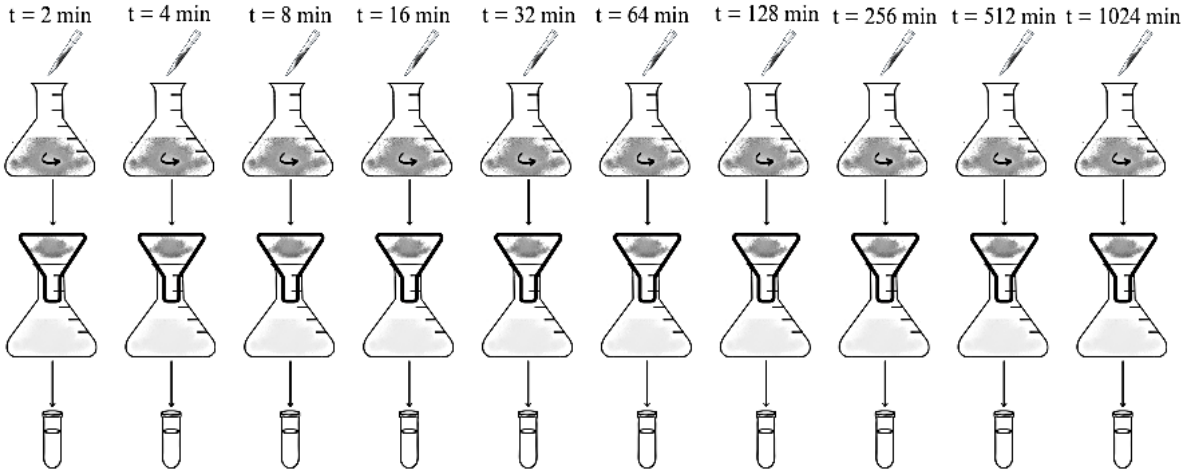


Figura 4.3: Representação esquemática do ensaio de cinética

Após a quantificação das concentrações de PFOA nas amostras, foi testada a aderência dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens aos dados experimentais, utilizando os softwares OriginPro® da OriginLab Corporation e Excel® da Microsoft.

4.3.2.Ensaios para avaliação da eficiência dos carvões

Para avaliar a eficiência de adsorção foram realizados ensaios em que foram adicionadas diferentes doses de carvão na água de estudo, mantendo fixo o tempo de contato de 270 minutos (4 horas e 30 minutos), estabelecido com base nos resultados da cinética de adsorção. Para tal, foram utilizados Erlenmeyers de 500 mL com 200 mL da água de estudo sob agitação, em contato com diversas massas de adsorvente, provenientes da adição de volumes específicos da suspensão de carvão ativado com concentrações de 2 mg/mL, ou de 4mg/mL, por meio de micropipeta.

Os ensaios foram realizados em duplicatas, a aproximadamente 25°C, com 9 doses diferentes de carvão ativado: 0 mg/L (Branco), 5mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L, 60 mg/L e 80 mg/L, como representado na Figura 4.4.

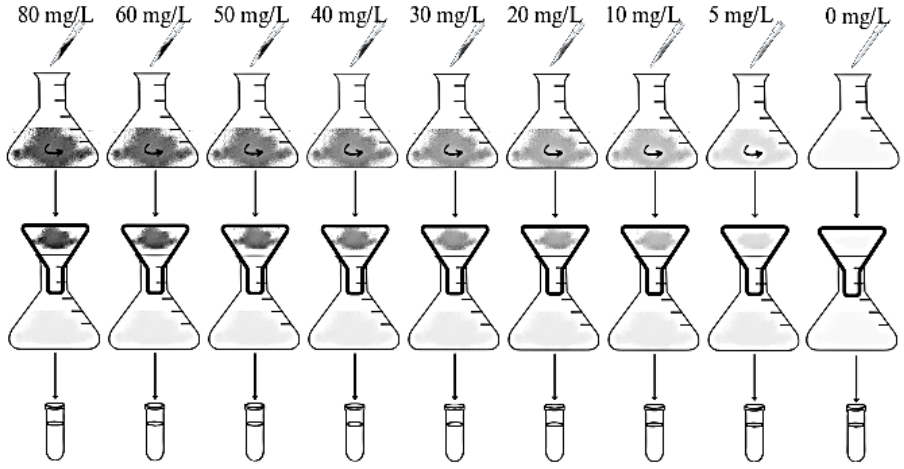


Figura 4.4: Representação esquemática do ensaio de adsorção no equilíbrio

Após a quantificação das concentrações de PFOA nas amostras, foi testada a aderência dos dados obtidos aos modelos de aos modelos de Freundlich e Langmuir utilizando os softwares OriginPro® da OriginLab Corporation e Excel® da Microsoft.

4.4.MÉTODOS ANALÍTICOS

A água de estudo passou por análises de pH, turbidez, alcalinidade total, dureza cálcica e total, condutividade elétrica e concentração de matéria orgânica natural. A Tabela 4.3 apresenta os métodos analíticos utilizados para análise dos parâmetros de qualidade da água da água ultrafiltrada coleta na ETA Lago Norte:

Tabela 4.3: Métodos Analíticos usados para a caracterização da água ultrafiltrada da ETA

Parâmetro	Método	Equipamento	Referência
pH	Método Potenciométrico	pHmetro	4500-H^+ Standard Methods (APHA)
Turbidez	Método Nefelométrico	Turbidímetro	2130 Standard Methods (APHA)
Alcalinidade	Titulação com ácido sulfúrico	-	2320 Standard Methods (APHA)
Dureza Total e Cálcica	Titulação com EDTA	-	2340 Standard Methods (APHA)
Condutividade Elétrica	Condutividade equivalente	Condutivímetro	2510 Standard Methods (APHA)
Concentração de matéria orgânica natural	Absorbância 254 - MON	Espectrofotômetro UV-Visível	5910 Standard Methods (APHA)

Para quantificação do ácido perfluorooctanóico (PFOA) foram utilizados dois diferentes métodos analíticos que foram posteriormente comparados. Um dos métodos utilizados foi a cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (LC-MS/MS), com base na norma ASTM D7979 adaptada por Mafra (2024). O outro método foi baseado na proposta de Cheng e*t al* (2018), que teve como fundamento a quimiofluorescência.

O método ASTM D7979-20 detalha os passos necessários para a análise de substâncias per- e polifluoroalquil (PFAS) em diversas matrizes aquosas. O método apresenta as recomendações mostradas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Recomendações do método ASTM D7979-20 para análise de PFAS

Coleta de Amostras	Coleta de amostras em recipientes de polipropileno para evitar contaminação por PFAS, armazenamento entre 0°C e 6°C, e análise em até 28 dias.
Calibração e Controle	Calibração do espectrômetro de massa com nove padrões contendo PFAS, e inclusão de controles e verificações adicionais a cada lote de até 30 amostras.

A cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (LC-MS/MS) utiliza o monitoramento de reações selecionadas para a detecção de PFAS, onde são monitoradas as transições de massa específicas dos compostos. A operação do espectrômetro de massa inclui

parâmetros como a voltagem de capilar, a temperatura da fonte, e as energias de colisão que devem ser ajustadas para maximizar a sensibilidade e a precisão da detecção (Tabela 4.5). As concentrações são calculadas a partir da área abaixo dos picos com auxílio das curvas de calibração e são reportadas em massa por volume.

Tabela 4.5: Parâmetros de operação do espectrômetro de massas para o PFOA

Cortina de gás	10 psi
Gás de colisão	Médio
Voltagem do spray	4500 V
Temperatura da fonte	500°C
Gás de aquecimento	15 psi

Para quantificação de PFOA, com base na ASTM D7979 adaptada por Mafra (2024), foi utilizado um cromatógrafo líquido Agilent Technologies 1200 Series equipado com um forno de coluna Shimadzu CTO-20ª, configurado para 40°C, acoplado a um espectrômetro de massas AB SCIEX QTRAP 3200. A análise foi realizada utilizando a coluna ACQUITY CSH fenil-hexil equipada com pré-coluna, tendo como fase móvel uma solução de 20 mmol de acetato de amônio (Fase móvel A) e acetonitrila (Fase móvel B), com vazão de 200 μL/min. A Tabela 4.6 mostra a proporção das fases móveis a cada tempo.

Tabela 4.6: Configuração de proporção de fases móveis (Mafra ,2024).

Tempo (min)	**Fase A (%)**	**Fase B (%)**
0	90	10
0,5	70	30
2	2	98
3,5	2	98
4,1	90	10
5	90	10

O método proposto por Cheng e*t al* (2018), que utiliza quimiofluorescência para a detecção de PFOA, se baseia no fato de que a eritrosina B (EB) é um corante fluorescente que, em solução aquosa, reage com o surfactante Brometo de Cetrimônio (CTAB) que inibe a fluorescência do EB. Quando o PFOS ou o PFOA são adicionados ao sistema EB-CTAB, eles interagem com o CTAB, formando micelas mistas. Isso resulta em um aumento significativo da fluorescência do sistema EB-CTAB, sendo que este aumento na fluorescência é proporcional à concentração de PFOS e PFOA, permitindo sua detecção sensível e quantitativa (Figura 4.5).

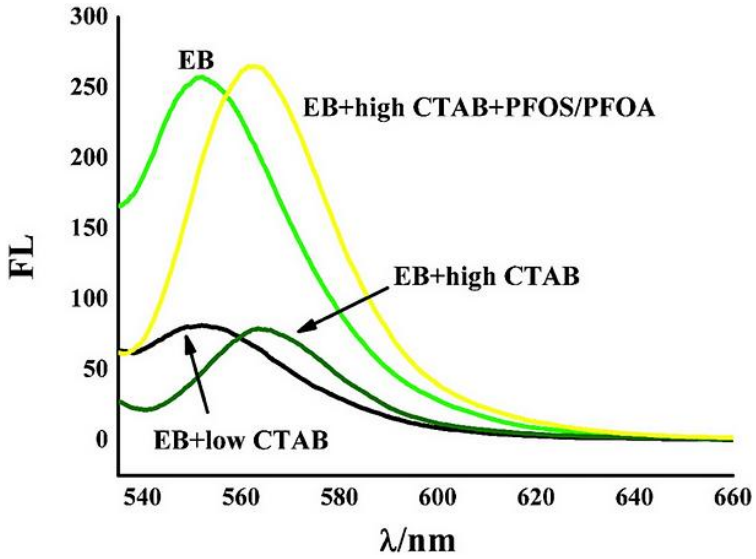


Figura 4.5: Princípio do método de fluorescência (Cheng e*t al*.,2018)

Para a medição, seguindo o protocolo proposto por Cheng e*t al* (2018), em recipientes de polipropileno foram adicionados com micropipeta 150 µL da solução de EB com concentração de 8.0 × 10−6 M, 300 µL da solução tampão, a qual foi preparada com ácido bórico, ácido acético e ácido fosfórico em concentrações iguais (0,04 mol/L) com pH ajustado até 8.55 por meio de solução de hidróxido de sódio (0,2 mol/L), 300 µL da solução de CTAB com concentração de 5.0 × 10−4 M, e um volume apropriado de uma solução mãe de PFOA de 6 mg/L para curva de calibração, ou 2,25 mL da amostra a ser analisada. Após a adição de cada composto, a mistura foi agitada em vórtex, e, em seguida, diluída para 3 mL. Após ser completamente homogeneizada em vórtex, a mistura foi deixada em repouso por 10 minutos à temperatura ambiente e, então foram realizadas as medições de fluorescência, as quais devem ser realizadas em até 70 minutos. A intensidade de fluorescência foi medida a 564 nm (com excitação em 535 nm e taxa de scan de 600 nm/min com leitura de 2 nm a cada 0,2 segundos) utilizando um espectrofluorímetro Cary Eclipse da Varian e uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 10 mm.

Para a leitura das amostras, curvas de calibração foram construídas utilizando concentrações conhecidas de PFOA (1 a 10 µM, que equivale a aproximadamente 0,4 a 4 mg/L) em matriz de água ultrapura. A concentração de PFOA nas amostras foi calculada a partir da equação da curva de calibração, ajustada para a diferença entre a fluorescência da amostra com PFOA e sem PFOA (Branco). Após a leitura das amostras e construção da curva de calibração, os dados obtidos foram analisados utilizando o software Excel® da Microsoft.

4.4.1.Metodologia de comparação dos métodos analíticos

Para avaliar a confiabilidade e representatividade do método analítico de fluorescência na determinação da concentração residual de PFOA, foi realizada uma análise comparativa com o

método LC-MS/MS. Dois tipos de análise foram empregados: análise de Bland-Altman e regressão linear com dados padronizados e não-padronizados.

A análise de Bland-Altman permite verificar se há um viés entre os métodos e qual é a dispersão das diferenças entre os métodos ao longo da faixa de concentração, indicando se há concordância entre os métodos, e se um dos métodos tende a superestimar ou subestimar os valores. Para realizar a análise Bland-Altman deve-se calcular a diferença entre cada par de medições ($d_i = C_{Fluorímetro\ i} - C_{LC\text{-}MS/MS\ i}$) e a média entre cada par medições ($C_{média\ i} = (C_{Fluorímetro\ i} + C_{LC\text{-}MS/MS\ i})/2$) Em posse da diferença entre cada par de medição, calcula-se a média das diferenças (μ_d), que representa o viés (Equação 4.1).

$$\mu_d = \frac{\sum d_i}{n} \qquad \text{Eq 4.1}$$

Como neste método a diferença entre os dois métodos é assumida como normalmente distribuída ao redor da média das diferenças, o cálculo para a definição dos limites de concordância é dado pela Equação 4.2, onde μ_d representa a média das diferenças entre os métodos, σ_d representa o desvio padrão das diferenças, e 1,96 representa o valor de uma distribuição normal padronizada ($\mathcal{N}(0,1)$) com 95% de intervalo de confiança (Bland e Altman, 1986). Desta forma o gráfico de Bland-Altman é construído a partir da diferença entre os métodos (d_i) em função da média dos métodos ($C_{média\ i}$), com a adição das linhas horizontais que representam o viés (média das diferenças entre os métodos) e os limites de concordância.

$$\text{Limite de concordância} = \mu_d \pm 1{,}96 * \sigma_d \qquad \text{Eq 4.2}$$

Já a regressão linear aplicada aos dados possibilita avaliar a relação entre os valores obtidos pelos métodos, determinando o grau de correlação entre eles (Montgomery e Runger, 2014). Àquela a ser realizada com dados padronizados servirá para comparar os dados eliminando as diferenças de média e desvio padrão entre os métodos, já que ao padronizar o objetivo é identificar se os dados possuem a mesma tendência entre os métodos e realizar a análise pelos coeficientes da equação.

Para comparar os métodos por regressão linear com dados padronizados, os dados obtidos pelos experimentos foram padronizados utilizando a equação 4.3. Onde x_i representa cada dado, z_i representa cada dado padronizado, μ representa a média de todos os dados, e σ representa o desvio padrão de todos os dados.

$$z_i = \frac{x_i - \mu}{\sigma} \qquad \text{Eq 4.3}$$

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados referentes aos ensaios cinéticos de adsorção e de adsorção no equilíbrio dos carvões estudados, e aos métodos analíticos utilizados.

5.1.MÉTODOS ANALÍTICOS

Para utilização do método utilizando a fluorescência foi necessário construir uma curva de calibração na faixa de 1 a 10 µM de PFOA, esse procedimento foi realizado em duplicata utilizando como base uma solução mãe de 1g/L. A Figura 5.1 mostra as leituras realizadas para uma das duplicatas que exemplifica o comportamento de fluorescência identificado, onde o Branco representa a amostra sem PFOA.

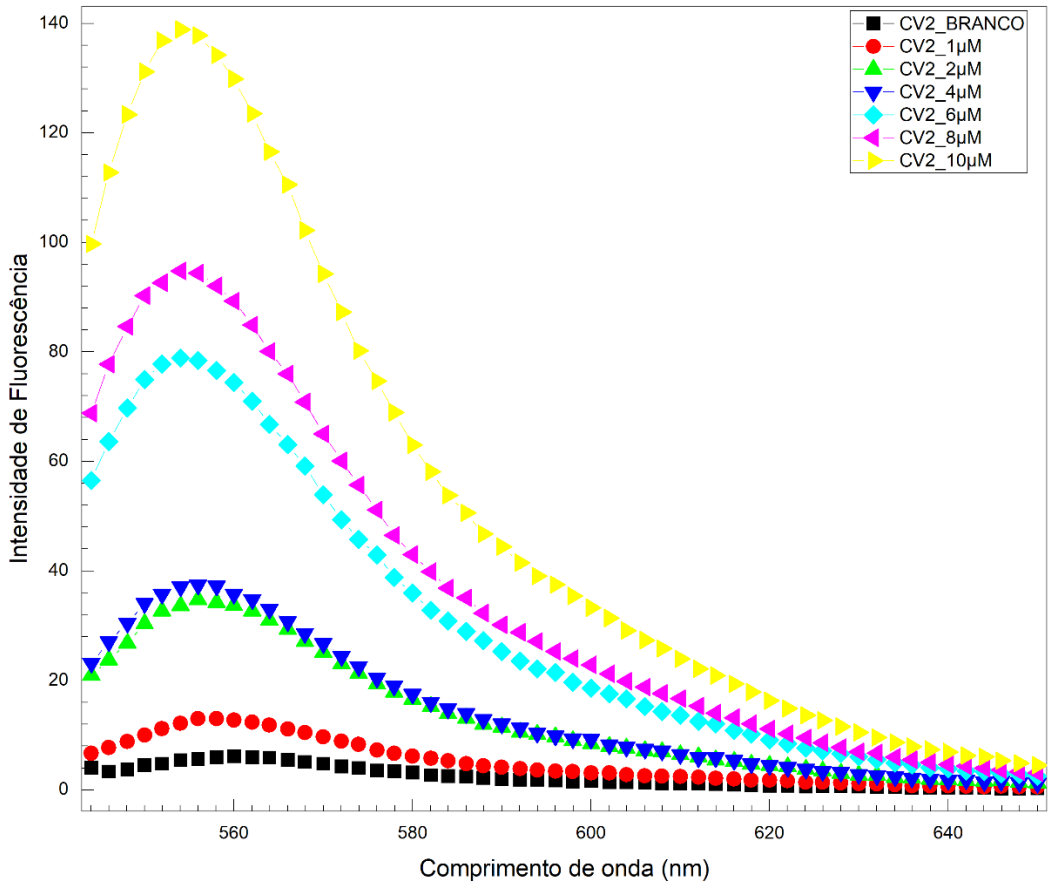


Figura 5.1: Leituras da intensidade de fluorescência para curva de calibração

Para a construção da curva se utiliza os valores máximos da florescência atingidos por cada amostra, inclusive o Branco (F0). Para construção da curva é necessário subtrair os valores de fluorescência encontrados para cada concentração e subtraí-los pela fluorescência atingida pelo Branco e realizar regressão linear entre os valores de F-F0 e concentração de PFOA. A Tabela 5.1 representa as intensidades encontradas para cada concentração e o cálculo de F-F0. A Figura 5.2 mostra a curva de calibração de PFOA feita com base no método proposto por Cheng e*t al* (2018), utilizando a média de F-F0.

Tabela 5.1: Valores fluorescência para curva de calibração

PFOA (µM)	F (a.u.)		F0 (a.u.)	F - F0 (a.u.)		
	F CV1	F CV2	Branco	CV1	CV2	média
1	9,34772	12,9868	6,83602	2,5117	6,15079	4,33125
2	23,9109	34,7309	6,83602	17,07486	27,89485	22,4849
4	50,9829	37,4384	6,83602	44,14691	30,60234	37,3746
6	68,5209	78,8541	6,83602	61,68485	72,01805	66,8515
10	121,967	138,904	6,83602	115,131	132,0675	123,599

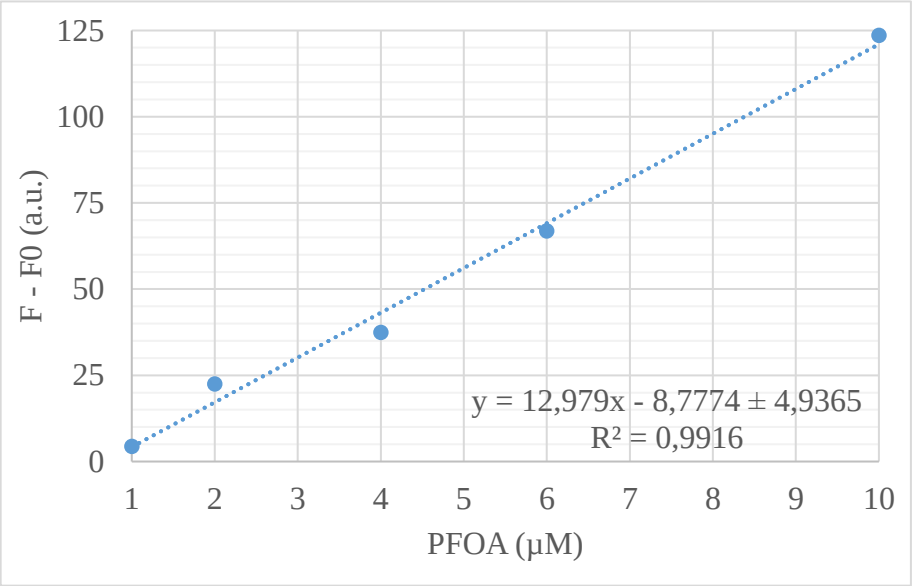


Figura 5.2: Curva de calibração do método de fluorescência

A curva de calibração para o método de fluorescência mostra uma relação linear satisfatória entre a concentração de PFOA (na faixa de 1 a 10 µM, ou 0,4 a 4 mg/L) e a fluorescência, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9916. A equação obtida foi F-F0 = 12,979 * C_{PFOA} (em µM) – 8,7774 ± 4,9365.

Para a utilização do método LC-MS/MS foi, também, obtida a curva de calibração mostrada na Figura 5.3.

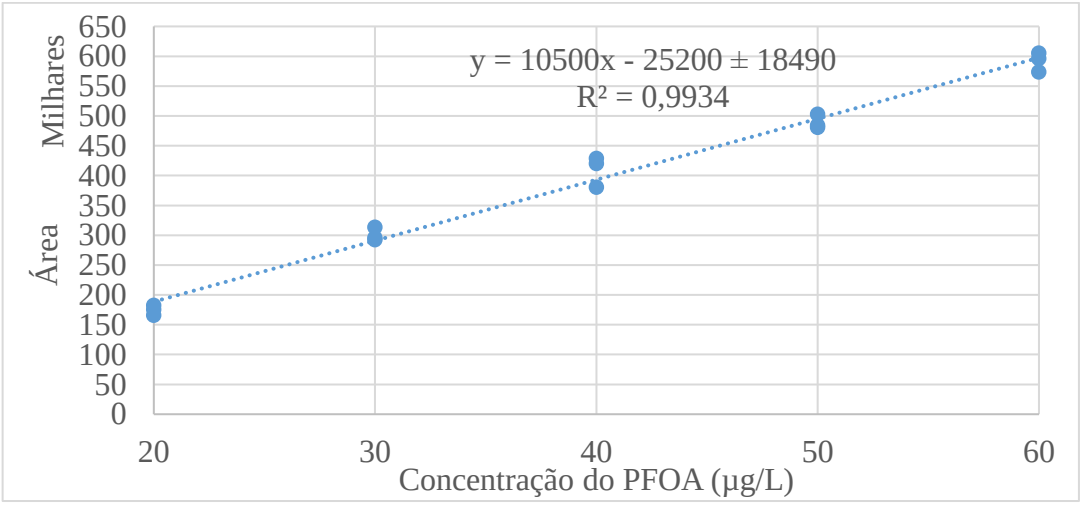


Figura 5.3: Curva de calibração do método LC-MS/MS

Como pôde ser observado, na faixa de 20 ug/L a 60ug/L de PFOA o coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,9934, considerado satisfatório. A equação obtida foi A (Área do pico) = 10500 * C_{PFOA} (µg/L) – 25200 ± 18490.

5.1. Comparação entre os métodos analíticos

Inicialmente os dados de concentração de PFOA obtidos para cada amostra em cada método foram plotados entre si a fim de verificar sua correlação. As concentrações obtidas pelo método LC-MS/MS foram plotados no eixo x, por representarem o método validado, e os dados lidos pelo fluorímetro foram plotados no eixo y, como representado pelas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6.

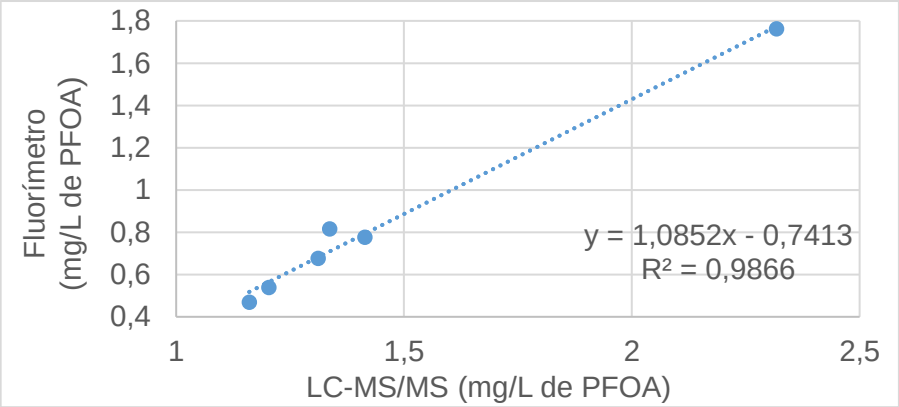


Figura 5.4: Regressão linear entre os dados do experimento de cinética de adsorção para o carvão COCO analisados por fluorescência e LC-MS/MS

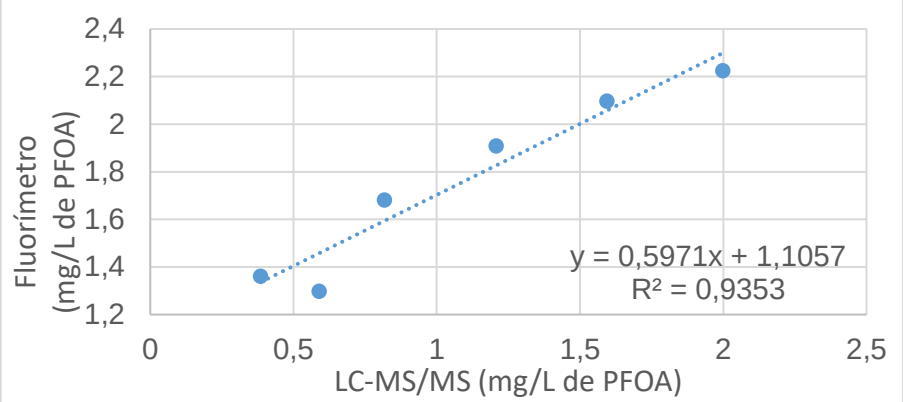


Figura 5.5: Regressão linear entre os dados do experimento de isoterma de adsorção para o carvão BETM analisados por fluorescência e LC-MS/MS

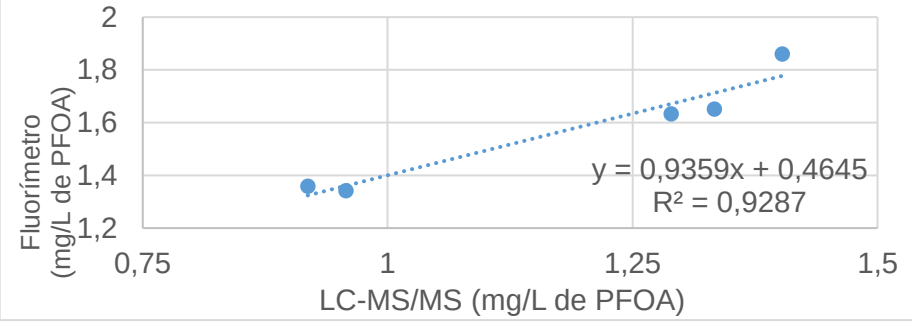


Figura 5.6: Regressão linear entre os dados do experimento de isoterma de adsorção para o carvão COCO analisados por fluorescência e LC-MS/MS

Com base nas regressões lineares sem a padronização dos dados, apresentadas nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6, os valores de R^2 (0,9287 para o experimento de isoterma utilizando o carvão COCO, 0,9353 para o experimento de isoterma utilizando o carvão BETM, e 0,9866 para o experimento de cinética utilizando o carvão COCO) indicaram que os métodos possuem uma correlação linear satisfatória, sugerindo que ambos seguem a mesma tendência. Porém, os valores dos coeficientes angular e linear das retas revelam que a média das concentrações encontradas pelos métodos são diferentes, o que pode indicar sub ou superestimação dos dados por um dos métodos.

Dando continuidade na avaliação de correlação os dados foram padronizados para eliminar as diferenças de média e desvio padrão entre os métodos, e então o processo foi repetido agora com os dados padronizados. As Figuras 5.7, 5.8 e 5.9 representam os gráficos obtidos com a equação de regressão linear e o coeficiente de determinação com os dados padronizados.

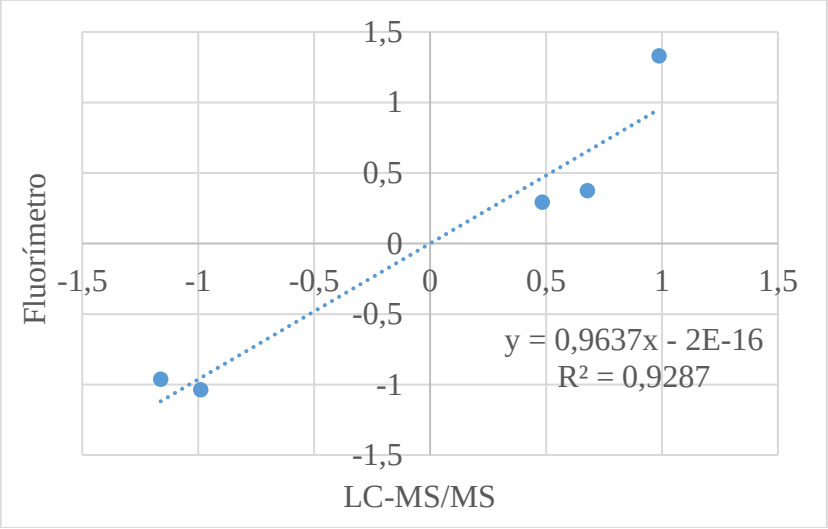


Figura 5.7: Regressão linear entre os dados padronizados do experimento de isoterma de adsorção para o carvão COCO analisados por fluorescência e LC-MS/MS

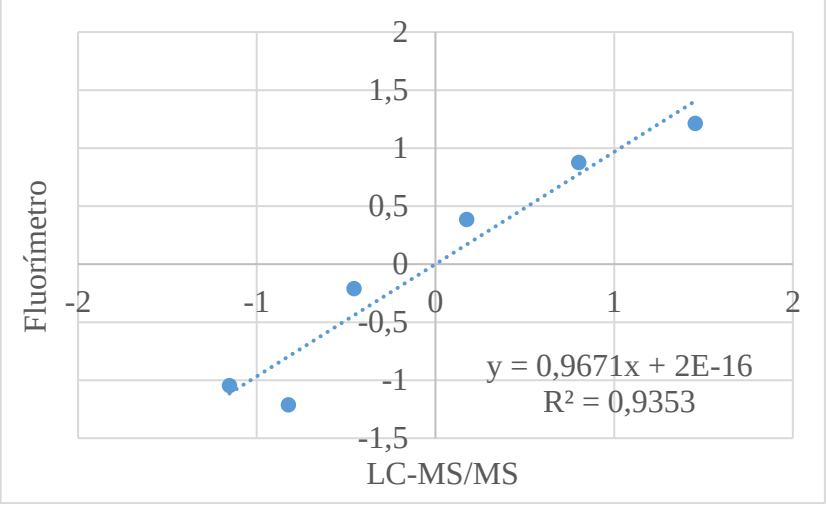


Figura 5.8: Regressão linear entre os dados padronizados do experimento de isoterma de adsorção para o carvão BETM analisados por fluorescência e LC-MS/MS

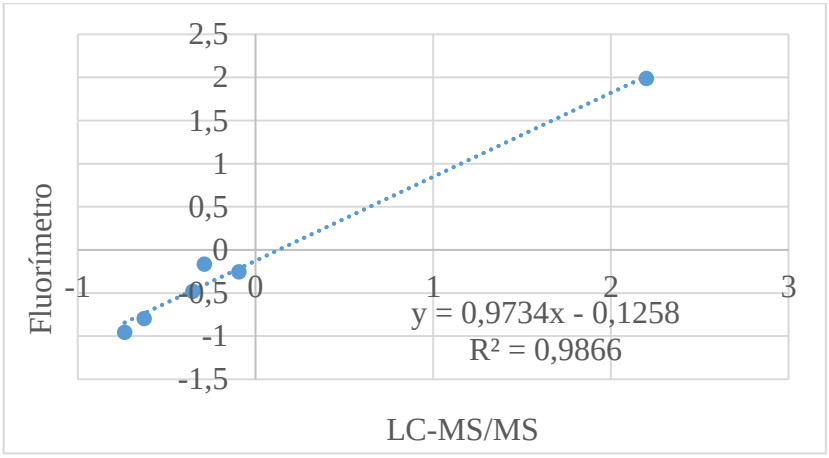


Figura 5.9: Regressão linear entre os dados padronizados do experimento de cinética de adsorção para o carvão COCO analisados por fluorescência e LC-MS/MS

Ao realizar a padronização dos dados (Figuras 5.7, 5.8 e 5.9), o que iguala a média e o desvio-padrão dos dados, é possível notar que o coeficiente de determinação permanece o mesmo, e os coeficientes angulares da reta se aproximam de 1 e os coeficientes lineares da reta se aproximam de zero, o que indica que os métodos possuem valores semelhantes e apresentam a mesma tendência, o que pode ser útil para os experimentos onde se utiliza a diferença entre o valor da amostra e o valor do branco como medida de concentração de PFOA.

Para a análise de Bland-Altman foram realizados os procedimentos descritos do item 4.4.1, e foram obtidas as Figuras 5.10, 5.11 e 5.12.

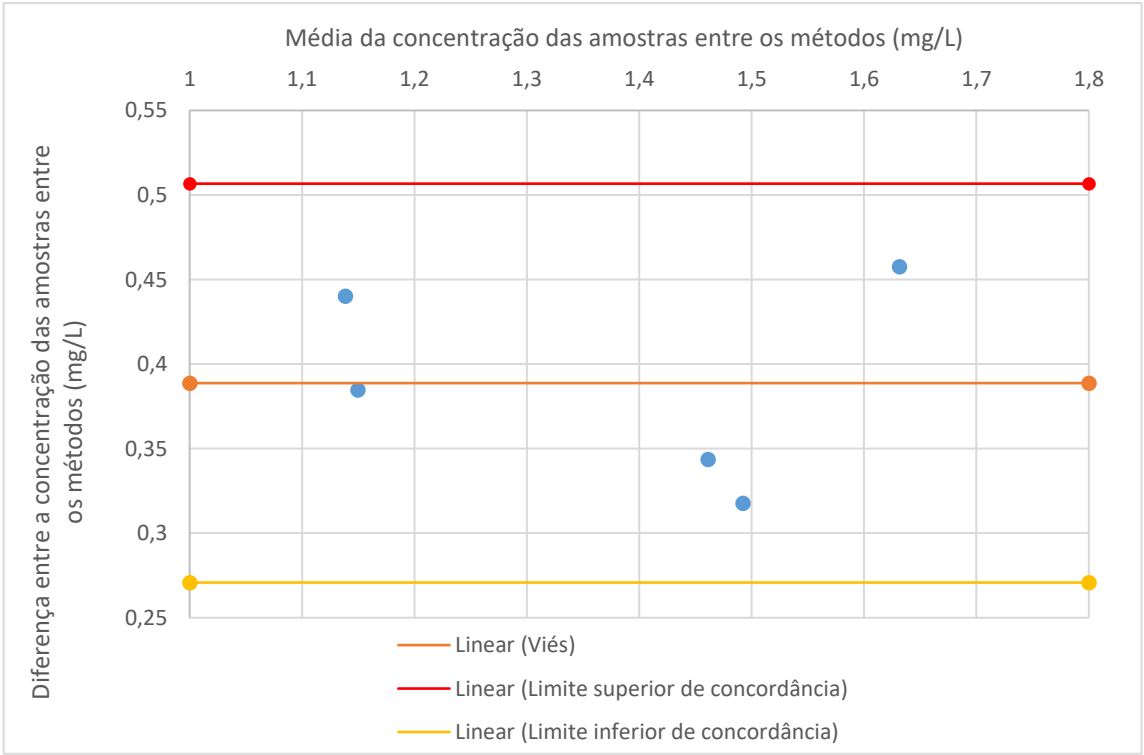


Figura 5.10: Gráfico de Bland-Altman para os dados do experimento de isoterma de adsorção para os carvão COCO (Viés ≈ 0,39; Limite superior ≈ 0,51; Limite inferior ≈ 0, 27)

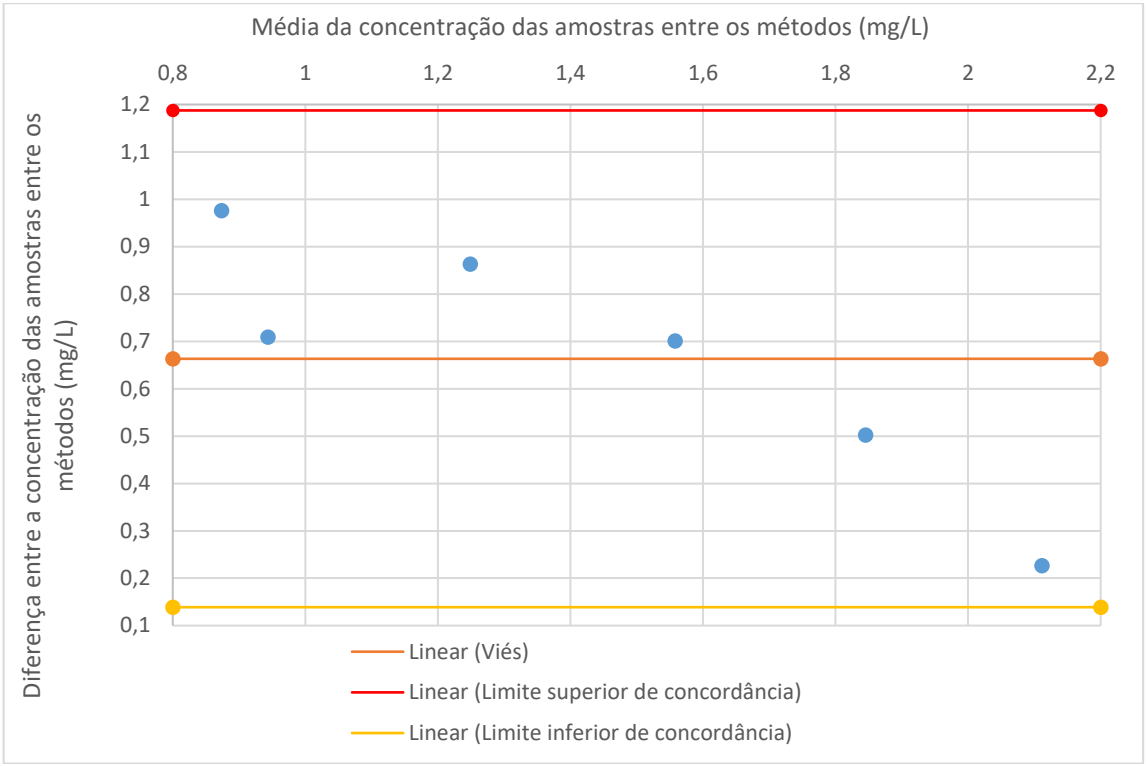


Figura 5.11: Gráfico de Bland-Altman para os dados do experimento de isoterma de adsorção para os carvão BETM (Viés ≈ 0,66; Limite superior ≈ 1,19; Limite inferior ≈ 0,14)

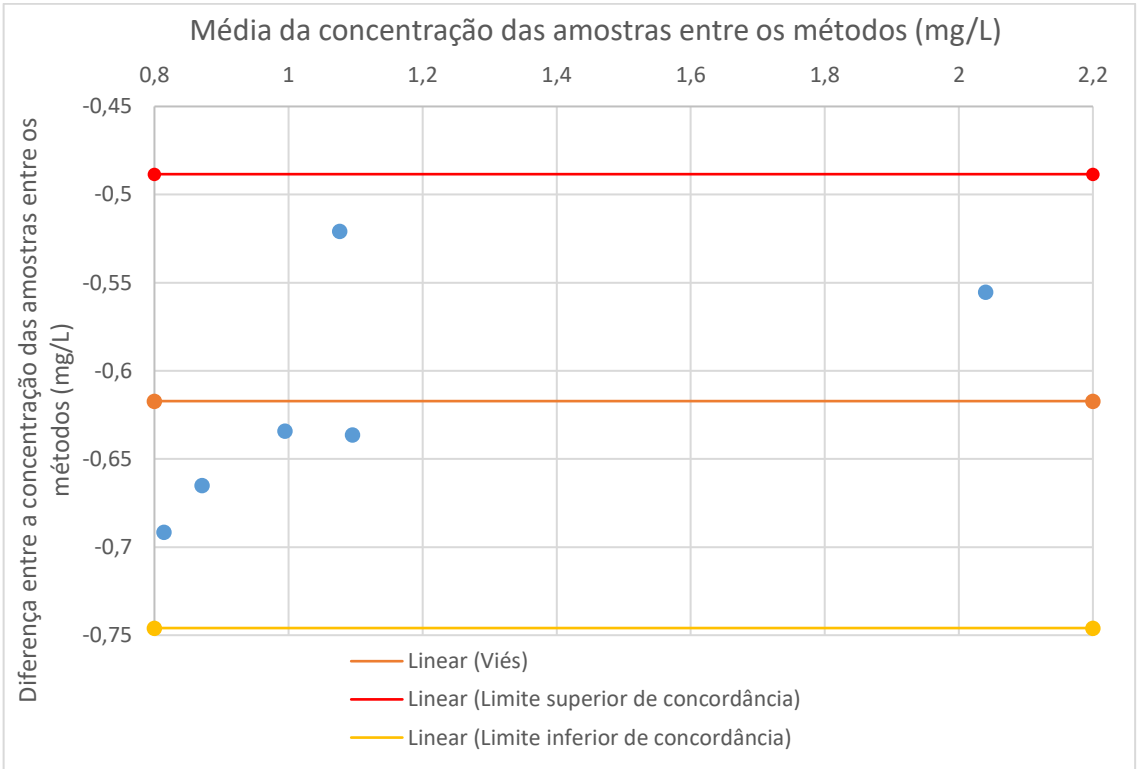


Figura 5.12: Gráfico de Bland-Altman para os dados do experimento de isoterma de adsorção para os carvão COCO (Viés ≈ -0,62; Limite superior ≈ -0,49;Limite inferior ≈ -0, 75)

Baseado nos gráficos de Bland-Altman (Figuras 5.10, 5.11 e 5.12), observou-se que a maioria dos pontos se encontram dentro dos limites de concordância, indicando concordância aceitável entre os métodos. Para os dados do experimento de isoterma com o carvão COCO, o viés

encontrado foi de 0,389, com limites de concordância entre 0,271 e 0,507, já para os dados do experimento de isoterma com o carvão BETM, o viés foi de 0,663, com limites de concordância variando entre 0,139 e 1,188, demonstrando maior diferença entre os métodos.

Os valores encontrados indicam uma tendência de superestimação dos valores pela fluorescência em relação ao LC-MS/MS. Já para os dados do experimento de cinética de adsorção do carvão COCO, o viés é negativo de -0,617, com limites entre -0,746 e -0,488, que indica subestimação dos valores pela fluorescência. A sub ou superestimação dos dados pode indicar a necessidade de um fator de correção para ajustar as medições do método de fluorescência.

É importante destacar que a comparação dos métodos foi baseada em água de estudo, com presença de matéria orgânica, enriquecida com contaminante, e não com soluções-padrão o que influencia diretamente no resultado, já que há decaimento de matéria orgânica com o tempo, e as análises não foram realizadas no mesmo dia. Para realizar comprovação do funcionamento do método de fluorescência seria necessário utilizar água ultrapura e soluções-padrão para avaliar o efeito matriz e a sensibilidade de quantificação de cada método.

Segundo os resultados obtidos, há uma boa relação linear entre os métodos, conforme evidenciado na análise de regressão linear, o que demonstra que a fluorescência parece ser uma alternativa viável ao LC-MS/MS. Contudo, conforme verificado pelo método de Bland-Altman, a presença do viés deve ser considerada ao interpretar os dados, indicando a necessidade de um fator de correção para ajustar as medições do método de fluorescência.

Os dados referentes ao método LC-MS/MS são mais confiáveis por possuírem menos erros embutidos na leitura. Enquanto os erros de leitura no método LC-MS/MS se concentram na diluição das amostras para a leitura ou na integração das curvas de leitura geradas pelo equipamento, os erros embutidos à leitura do fluorímetro se originam da mistura de 3 diferentes soluções além da amostra para leitura, onde, qualquer pequena variação no preparo das soluções de calibração ou na mistura e diluição das amostras pode resultar em erros sistemáticos.

O método de fluorescência é particularmente útil para avaliações preliminares, pois é muito simples, rápido e econômico do que o método convencional de detecção e quantificação de PFAS que é a cromatografia líquida seguida de espectrometria de massas. Desta forma recomenda-se a realização de calibração adicional ou ajustes metodológicos no método de fluorescência para minimizar o viés identificado.

5.2.ENSAIO DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Antes do enriquecimento da água de estudo para os ensaios de cinética adsorção, a água ultrafiltrada da ETA Lago Norte foi caracterizada conforme descrito no item 4.4. Os resultados são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Parâmetros químicos de qualidade da água da ETA Lago Norte utilizada para ensaio de cinética de adsorção

pH	7,2
Condutividade (µS/cm)	103,3
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	53,6
Turbidez (NTU)	0,286
Absorbância MON 254 (cm^{-1})	0,017
Ca^{2+} (mg Ca/L)	8,8
Mg^{2+} (mg Mg/L)	2,4
Alcalinidade total (mg $CaCO_3$/L)	26,5

A água da ETA Lago Norte, utilizada para os ensaios de cinética de adsorção, apresenta características físico-químicas adequadas a uma água tratada para consumo humano. Ela apresenta pH neutro (7,2), que não causa interferência significativa na carga superficial dos carvões, baixa condutividade (103,3 µS/cm) e baixa concentração de sólidos dissolvidos totais (53,6 mg/L), que sugere baixa concentração de íons, além de turbidez mínima (0,286 NTU) e baixa presença de matéria orgânica (absorbância de 0,017 cm^{-1} a 254 nm). As concentrações de cálcio (8,8 mg Ca/L) e magnésio (2,4 mg Mg/L) são relativamente baixas, o que reduz a possibilidade de formação de complexos que poderiam competir com os contaminantes pelos sítios de adsorção, e, além disso, a alcalinidade total (26,5 mg $CaCO_3$/L) é equilibrada.

Um dia após a análise da água ultrafiltrada da ETA Lago Norte, mantida em sala com temperatura controlada, preparou-se a água de estudo pela adição PFOA a partir de uma solução mãe de 1g/L, perfazendo uma concentração final de aproximadamente 1,5 mg/L. Em seguida, foram realizados os ensaios de cinética de adsorção com os carvões ativados COCO e BETM com uma concentração aproximada de 50mg/L de carvão. Durante o experimento com o carvão COCO a temperatura média do ambiente era de aproximadamente 25°C, e a da água de aproximadamente 26°C. Já durante o ensaio com o carvão BETM a temperatura média do ambiente foi de aproximadamente 23°C, e a da água de aproximadamente 25°C. Ambos ensaios foram realizados em duplicata e seguindo os procedimentos descritos no item 4.3.1, obtendo-se um total de 44 amostras.

5.2.1. Determinação do tempo de contato

As concentrações de PFOA das amostras geradas nos ensaios cinéticos foram inicialmente quantificadas pelo método de fluorescência. A Tabela 5.3 apresenta o valor médio entre as duplicatas. Dados de alguns tempos de contato foram descartados por apresentarem valores atípicos que podem decorrer de diversos fatores experimentais, entre eles estão a heterogeneidade da solução de carvão pipetada na amostra, a complexidade da matriz de água utilizada para o ensaio e as incertezas associadas às leituras das concentrações obtidas pelos métodos de análise adotados. Além disso a quantificação pelo método LC-MS/MS para o carvão de COCO foi feita com a finalidade comparação dos métodos analíticos.

Tabela 5.3: Concentrações das amostras dos ensaios de cinética de adsorção

Tempo (min)	**COCO - Fluorímetro**		**COCO – LC-MS/MS**		**BETM - Fluorímetro**	
	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L
2	1,11336	1113,36	-	-	1,29209	1292,09
4	0,75697	756,968	-	-	1,17349	1173,49
8	-	-	1,4106	1410,6	-	-
16	0,81626	816,262	1,3371	1337,1	1,08864	1088,64
32	0,77762	777,616	1,414	1414	1,03339	1033,39
64	0,63473	634,733	-	-	0,90333	903,325
256	0,67766	677,659	1,31181	1311,81	0,88665	886,646
512	0,53858	538,58	1,2036	1203,6	0,90369	903,686
1024	0,46878	468,78	1,16025	1160,25	0,61813	618,126
Branco	1,76225	1762,25	2,3175	2317,5	1,69911	1699,11

As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam a fração remanescente de PFOA (C/C0) em relação ao tempo de contato para os carvões COCO e BETM.

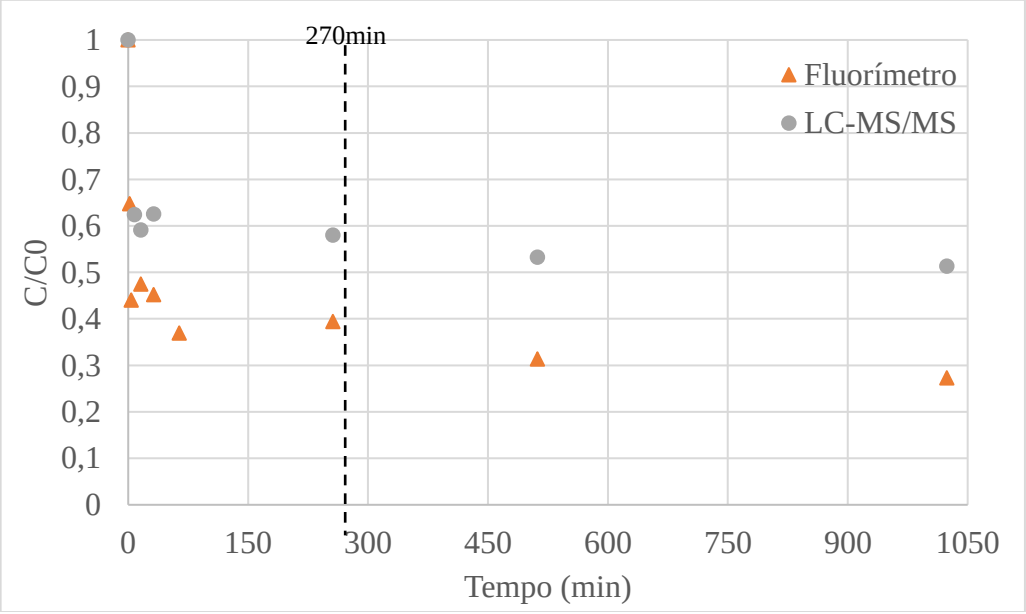


Figura 5.13: Fração remanescente (C/C0) de PFOA no ensaio de cinética de adsorção com uma dosagem de 50 mg/L do carvão COCO à uma temperatura média de 25°C

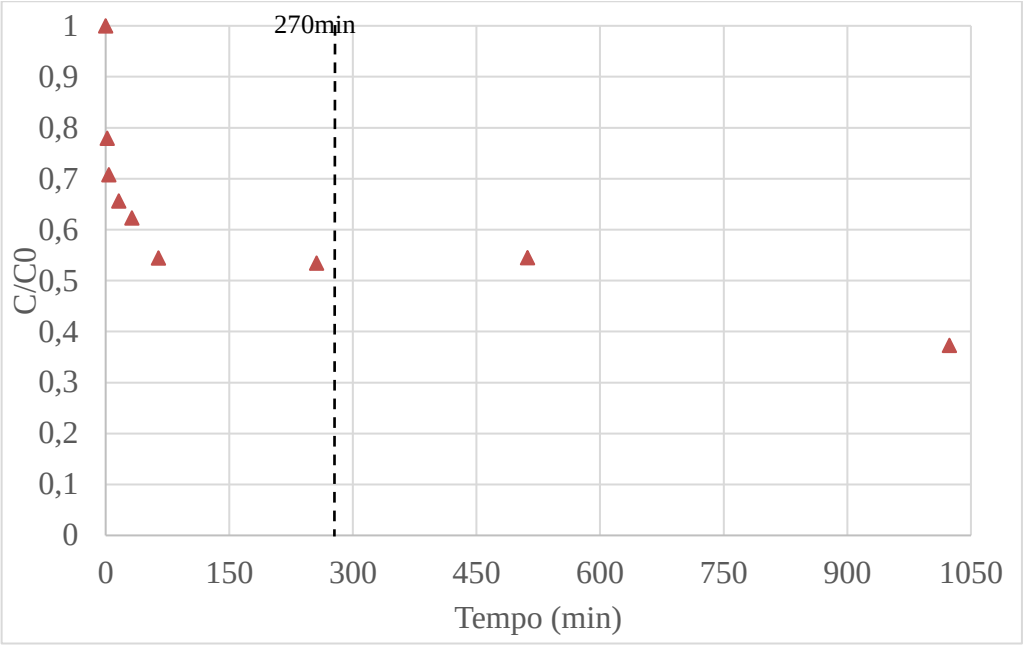


Figura 5.14: Fração remanescente (C/C0) de PFOA no ensaio de cinética de adsorção com uma dosagem de 50 mg/L do carvão BETM à uma temperatura média de 25°C

Da Figura 5.13 é possível inferir que a curva começa a se estabilizar no tempo entre 256 minutos (4 horas e 16 minutos) e 300 minutos (5 horas), além disso, apesar de haver decaimento da concentração remanescente após esse período, ele não é tão expressivo, o que sugere que o sistema com o carvão COCO inicia o alcance do equilíbrio neste intervalo. Já o carvão BETM (Figura 5.14) apresenta um decaimento da concentração remanescente expressivo em 1024 minutos, o que sugere que ele atinge o equilíbrio após esse período, sendo necessários novos ensaios para confirmação do tempo de equilíbrio do carvão BETM.

Com base nessas observações e com a premissa de utilizar um tempo razoável para futuros ensaios ou para aplicação no tratamento de água, o tempo de 270 minutos (4 horas e 30 minutos) foi adotado como tempo de contato para os ensaios de adsorção para avaliação da eficiência dos carvões. Além disso, pode-se dizer, comparando os dados lidos apenas pelo fluorímetro, que o carvão COCO apresentou uma adsorção aparentemente mais rápida e com eficiência de remoção 10% maior do que a eficiência alcançada pelo carvão BETM para a dose de 50mg/L.

Baseado na revisão realizada por Zhang *et al.* (2019), os tempos de equilíbrio para o PFOA nos variam entre 1 hora e 240 horas, essa variação é consequência das diferentes concentrações iniciais de PFOA e carvão, além das diferentes condições experimentais. O estudo de menor tempo de equilíbrio, 1 hora, foi realizado com uma concentração inicial entre 5 e 20 mg/L de PFOA, com concentração de 2,5 g/L de carvão ativado em pó em um pH de 6,1 (Qu et al., 2009), enquanto o de maior tempo de equilíbrio utilizou uma concentração inicial de 50 mg/L de PFOA, com concentração de 400 mg/L de carvão ativado em pó em um pH de 7 (Zhi e Liu,

2015). Os ensaios realizados por Mafra (2024) utilizaram concentração inicial de PFOA de aproximadamente 0,6 mg/L e uma concentração dos carvões ativados pulverizados de 16 mg/L em um pH de aproximadamente 6,5 encontraram um tempo de equilíbrio de 512 minutos. Já o experimento realizado neste trabalho utilizou concentração inicial de PFOA de aproximadamente 1,5 mg/L e uma concentração de carvão de 50 mg/L em um pH de aproximadamente 7, por isso levando em conta as diferenças experimentais é possível dizer que o tempo encontrado está de acordo com a literatura.

5.2.2. Ajuste aos modelos de Cinética de Adsorção

Utilizando os dados da Tabela 5.4 e aplicando as correções de volume devido a adição de volume da suspensão de carvão foram calculados os valores de capacidade de adsorção de PFOA em função do tempo (qt), em mg/g, apresentados na Tabela 5.4:

Tabela 5.4: Capacidade de adsorção em função do tempo

Tempo (minutos)	**COCO - Fluorímetro** qt(mg/g)	**COCO – LC-MS/MS** qt(mg/g)	**BETM - Fluorímetro** qt(mg/g)
Branco	0	0	0
2	13,3023	-	8,34383
4	20,6083	-	10,7752
8	-	17,4327	-
16	19,3928	18,93945	12,5145
32	20,185	17,363	13,6473
64	23,1141	-	16,3135
256	22,2342	19,45783	16,6555
512	25,0853	21,6762	16,3062
1024	26,5162	22,56488	22,1601

Para ajuste aos modelos de cinética de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseuda-segunda ordem (PSO) foram realizados ajuste das equações não lineares aos dos dados experimentais obtidos para os carvões ativados COCO (Figura 5.15) e BETM (Figura 5.16) utilizando o software OriginPro®.

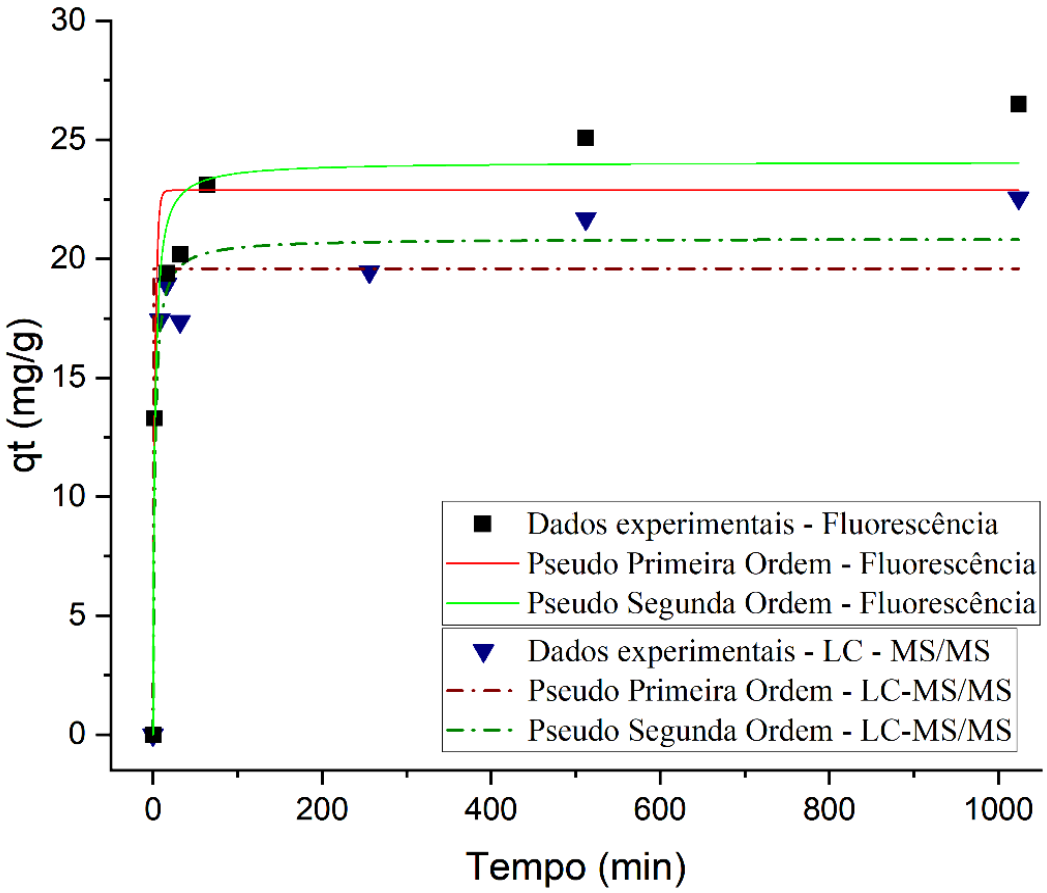


Figura 5.15: Ajuste aos modelos cinéticos do carvão COCO

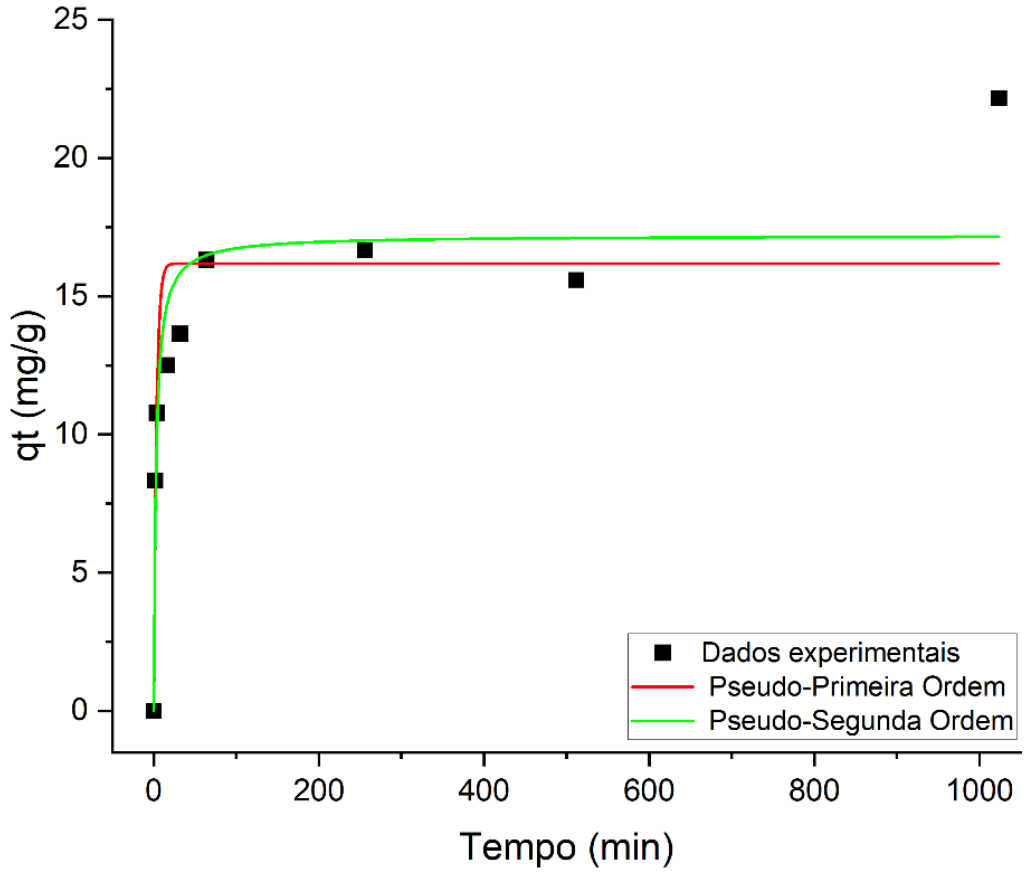


Figura 5.16: Ajuste aos modelos cinéticos do carvão BETM

Por meio dos ajustes foi possível obter a taxa de adsorção para cada carvão e a capacidade de adsorção em equilíbrio estimada. A Tabela 5.5 exibe os parâmetros encontrados para os ajustes para cada carvão.

Tabela 5.5: Parâmetros cinéticos obtidos após o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem

Pseudo-Primeira Ordem (PPO)			
Parâmetros	Fluorímetro		LC - MS/MS
	COCO	BETM	COCO
k (1/min)	0,432 ± 0,147	0,301 ± 0,115	53,63 ± 0
qe (mg/g)	22,87 ± 1,23	16,19 ± 1,17	19,57 ± 0,88
R^2	0,925	0,818	0,934
SQR	7,482	8,088	4,651
Pseudo-Segunda Ordem (PSO)			
Parâmetros	Fluorímetro		LC - MS/MS
	COCO	BETM	COCO
k (g/mg.min)	0,021 ± 0,008	0,021 ± 0,010	0,025 ± 0,013
qe (mg/g)	24,06 ± 1,02	17,20 ± 1,12	20,86 ± 0,83
R^2	0,962	0,876	0,968
SQR	3,841	5,51	2,246

Conforme os ajustes realizados, é possível verificar que todos os dados se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. O valor do coeficiente de determinação (R^2) para o carvão COCO foi de 0,962 para as leituras realizadas no fluorímetro, e 0,968 para as leituras realizadas no LC-MS/MS, já para o carvão BETM o R^2 foi de 0,876. Enquanto a soma dos quadrados dos resíduos (SQR) foi de 3,841 para as leituras realizadas no fluorímetro e de 2,246 para as leituras realizadas no LC-MS/MS para o COCO, o ajuste para carvão BETM apresentou SQR de 5,51. Desta forma é possível notar que os dados relativos ao carvão COCO se ajustaram melhor aos modelos de cinética de adsorção do que aqueles relativos ao carvão BETM.

A fim de comparar os carvões, considerou-se para discussão das constantes das cinéticas (k) e capacidade de adsorção (qe) apenas os valores obtidos pela leitura no fluorímetro. Porém ao comparar os métodos utilizando o carvão COCO, é possível perceber que as taxa de cinética de adsorção para ambos modelos foi maior para as leituras no LC-MS/MS. Já em relação à capacidade adsortiva, esta foi maior para as leituras realizadas no fluorímetro.

Com relação às constantes cinéticas de adsorção, COCO apresentou maiores valores da constante para ambos modelos, sendo 0,432 ± 0,147 por minuto para cinética de PPO e 0,021 ± 0,008 gramas por miligramas por minuto para cinética de PSO, ambos para medição realizada no fluorímetro. Já para BETM, as taxas de adsorção foram de 0,301 ± 0,115 para PPO, e 0,021 ± 0,010 para PSO. Ou seja, segundo o modelo PPO o carvão COCO apresentou velocidade de adsorção maior do que a apresentada pelo carvão BETM, porém de acordo com o modelo PSO,

que melhor ajustou-se aos dados experimentais, os dois carvões apresentaram velocidade de adsorção semelhantes.

Em relação a capacidade de adsorção no equilíbrio estimada, o resultado também foi melhor para o COCO, que apresentou uma capacidade de 22,87 ± 1,23 mg/g para o modelo PPO, além de 24,06 ± 1,02 mg/g para PSO. Enquanto isso, o carvão BETM apresentou uma capacidade adsortiva de 16,19 ± 1,17 mg/g para PPO e 17,20 ± 1,12 mg/g para PSO, que é consideravelmente menor que a obtida pelo carvão COCO. Vale mencionar que tais dados devem ser interpretados com cautela devido ao fato dos ajustes dos modelos cinéticos aos dados do carvão BETM terem mostrado valores de coeficientes de determinação (R^2) inferiores aos obtidos no caso do carvão COCO.

De acordo com Zhang *et al.* (2019), nos estudos analisados em sua revisão, os carvões ativados granulares apresentaram capacidades de adsorção estimadas de 41,3 a 120 mg/g para a interação, além de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem de $8{,}5x10^{-3}$ a 20,9 g/mg.h ($1{,}4167x10^{-4}$ a 0,3483 g/mg.min). No estudo de Mafra (2024) os carvões ativados pulverizados analisados apresentaram capacidades de adsorção estimadas de 19,7 (CBAB) e 21,8 (CPIN) mg/g para a interação, similar as capacidades encontradas para os carvões ativados COCO e BETM, que são granulares, os quais mostraram uma capacidade de adsorção com valores de qe de 24,06 mg/g para COCO e 17,2 mg/g para BETM. Além disso, em Mafra, as taxas de adsorção para o modelo PSO foram de $1{,}14x10^{-2}$ (CPIN) e $1{,}8x10^{-2}$ (CBAB) g/mg.min, menores, porém próximas, a apresentada pelos carvões COCO e BETM ($2{,}1x10^{-2}$ g/mg.min). Desta forma é possível observar que os valores de taxa de adsorção e capacidade de adsorção estimados encontrados pelos ajustes ao modelo PSO se encontram em ordens de grandeza similares às da literatura, sendo importante ter cuidado ao comparar o experimento com a literatura devido às diferentes condições experimentais de cada estudo. A Tabela 5.6 demonstra os diferentes resultados encontrados na literatura e neste trabalho quando comparados os resultados para o modelo PSO.

Tabela 5.6: Comparação dos resultados do ensaio de cinética com a literatura

Parâmetro	Este Estudo	Mafra (2024)	Zhang et al. (2019)
Concentração de PFOA	1,5 mg/L	0,6 mg/L	5-50 mg/L
Dosagem de carvão	50 mg/L	16 mg/L	2,5 g/L a 400 mg/L
pH	~7	~6,5	6,1 a 7
Tempo de equilíbrio	270*	512 minutos	1 hora a 240 horas
Capacidade de adsorção (mg/g)	COCO: 24,06	CBAB:19,7	Granulares: 41,3 a 120
	BETM: 17,20	CPIN: 21,8	

*: Não é o tempo de equilíbrio, mas é o tempo de contato adotado, o qual o carvão COCO começa a se estabilizar, já BETM não alcançou o equilíbrio no tempo que o ensaio foi realizado.

Infere-se que o carvão COCO apresenta adsorção inicial levemente mais rápida que o carvão BETM, se a cinética de pseudo-primeira ordem também for levada em consideração, já que a constante cinética calculada para ambos os carvões para o modelo de pseudo-segunda ordem foi praticamente igual. Esse resultado comparado à literatura reforça que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que mais se ajusta aos estudos de adsorção de PFOA com carvão ativado, o que indica quimiossorção como um dos principais mecanismos de adsorção.

5.3.ENSAIO PARA AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ADSORÇÃO

Antes do enriquecimento da água de estudo para os ensaios de adsorção, a água ultrafiltrada da ETA Lago Norte foi caracterizada segundo o que foi descrito no item 4.4. Os resultados são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Parâmetros químicos de qualidade da água da ETA Lago Norte utilizada para ensaio de adsorção para avaliação da eficiência de adsorção

pH	7,15
Condutividade (µS/cm)	102
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	53
Turbidez (NTU)	0,35
Absorbância MON 254 (cm^{-1})	0,0205
Ca^{2+} (mg Ca/L)	11,6
Mg^{2+} (mg Mg/L)	3,2
Alcalinidade total (mg $CaCO_3$/L)	25,5

É possível perceber que a água utilizada para os experimentos de adsorção em equilíbrio se encontrava em condições similares àquela utilizada no experimento de cinética (Tabela 5.2), apenas com uma presença apenas um pouco maior de cálcio, magnésio e matéria orgânica natural. É importante lembrar que a presença de cátions divalentes, como cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), podem auxiliar ou prejudicar a adsorção de PFAS, a depender da concentração. Em concentrações baixas a moderadas, eles neutralizam cargas negativas na superfície dos adsorventes, formam pontes entre grupos carregados negativamente e os PFAS, reduzindo a solubilidade dos PFAS, o que favorece a adsorção. Já em altas concentrações, esses íons podem atrapalhar a adsorção devido à compressão da dupla camada elétrica, que reduz a atração eletrostática, e à competição por sítios ativos (Zhang *et al.*, 2019).

Após a análise da água ultrafiltrada da ETA Lago Norte, preparou-se a água de estudo pela adição PFOA a partir de uma solução mãe de 1g/L, atingindo uma concentração final de aproximadamente 1,5 mg/L. Em seguida, foram realizados os ensaios de adsorção com os carvões ativados COCO e BETM, utilizando um tempo de contato de 4 horas e 30 minutos. O tempo selecionado foi escolhido conforme explicado no item 5.2.1.

A Figura 5.17 exibe os percentuais de remoção do PFOA para os carvões COCO e BETM utilizando os métodos de Fluorescência e LC-MS/MS para análise de concentração de PFOA.

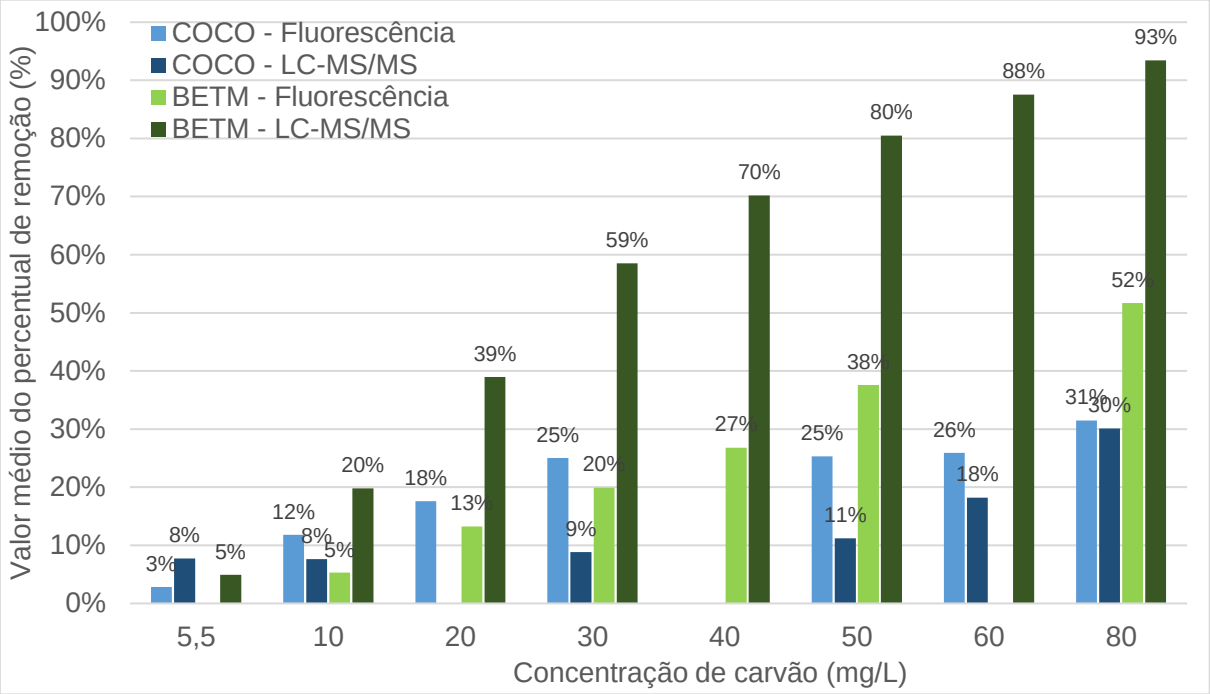


Figura 5.17: Percentual de remoção do PFOA em função da dosagem de carvão ativado

Conforme o esperado, devido às diferenças entre a área superficial e o volume total de poros dos carvões COCO (673 m^2/g e 0,345 cm^3/g) e BETM (880 m^2/g e 0,473 cm^3/g), o carvão BETM apresentou eficiência de adsorção superior ao carvão COCO em concentrações a partir de 50mg/L. Em concentrações menores de 50 mg/L os carvões apresentaram eficiência de remoção mais próximas entre si, pois a menor área superficial e volume de poros do carvão COCO pode estar sendo compensada pelo valor de pH e pH_{PCZ} maior (10 e 9,97) que o pH e pH_{PCZ} apresentado pelo carvão BETM (9,6 e 9,07), o que destaca uma diferença entre o principal mecanismo de adsorção de cada carvão analisado.

A partir da Figura 5.17, e levando em consideração que os ensaios foram realizados próximos ao tempo de equilíbrio do carvão COCO e não do carvão BETM, também é possível inferir que o COCO apresenta uma capacidade de adsorção limitada, saturando mais rapidamente, com uma taxa de aumento de eficiência, conforme aumento da concentração de carvão, menor do que aquela observada pelo carvão BETM. Isso também indica que o carvão BETM pode apresentar maiores capacidades adsorventes em maiores tempos de contato, e sugere que ele demora mais para saturar do que COCO.

5.3.1. Ajuste aos modelos de Isoterma de Adsorção

Os ensaios de isoterma de adsorção possuem esse nome por acontecerem em uma temperatura constante. Geralmente o ajuste dos modelos de isoterma de adsorção é realizado quando os ensaios foram conduzidos no tempo de equilíbrio, pois no tempo de equilíbrio é possível verificar a capacidade máxima de adsorção do adsorvato por massa do carvão quando o tempo de contato for maior ou igual ao tempo de equilíbrio.

Neste estudo os ensaios foram realizados no tempo de contato de 270 minutos, tempo em que, para o carvão COCO, o sistema começa a se estabilizar até atingir o equilíbrio, conforme foi verificado no ensaio de cinética. A fim de otimizar o tempo de contato entre a água contaminada e o carvão, o tempo de 270 minutos foi adotado para verificar a eficiência de adsorção de ambos os carvões analisados para este tempo, além de aplicar os modelos de adsorção para verificar a capacidade máxima de adsorção e o mecanismo de adsorção para cada carvão para o tempo de contato adotado. Mesmo que o tempo escolhido não seja próximo ao tempo de equilíbrio do carvão BETM, esse tempo foi escolhido para possibilitar a comparação direta entre as capacidades de adsorção dos carvões, num mesmo tempo de contato.

Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich para avaliar a eficiência de adsorção de PFOA nos carvões ativados COCO e BETM. Para realizar os ajustes levou-se em consideração o tempo de contato utilizado de 270 minutos, além disso foram feitas As Figuras 5.18 e 5.19 demonstram o ajuste de COCO ao modelo de Freundlich.

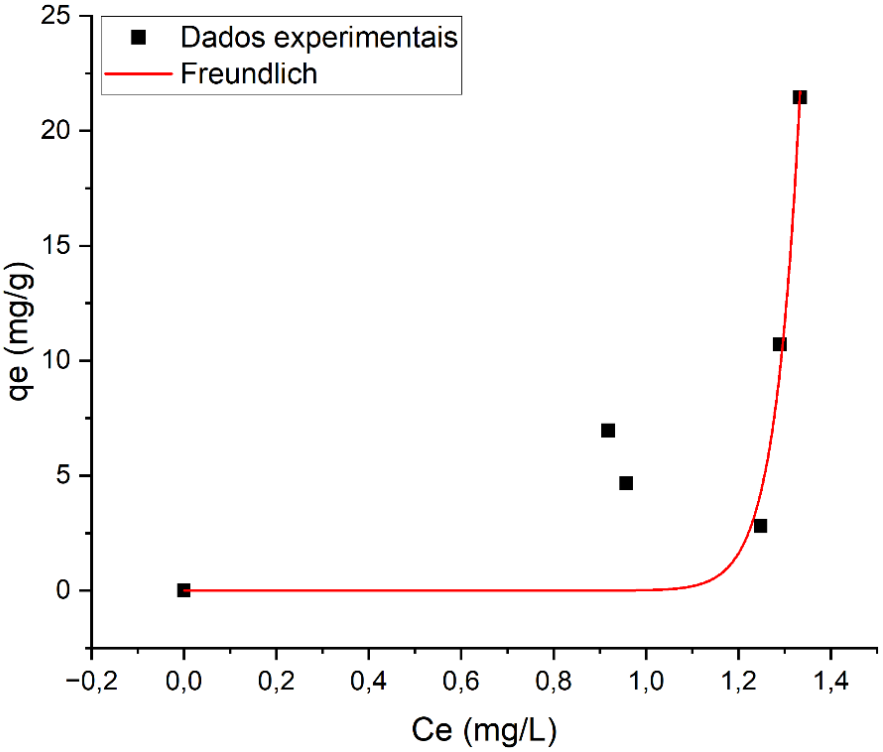


Figura 5.18: Isoterma de adsorção para os modelos de Langmuir e de Freundlich no carvão COCO pelo método analítico LC-MS/MS.

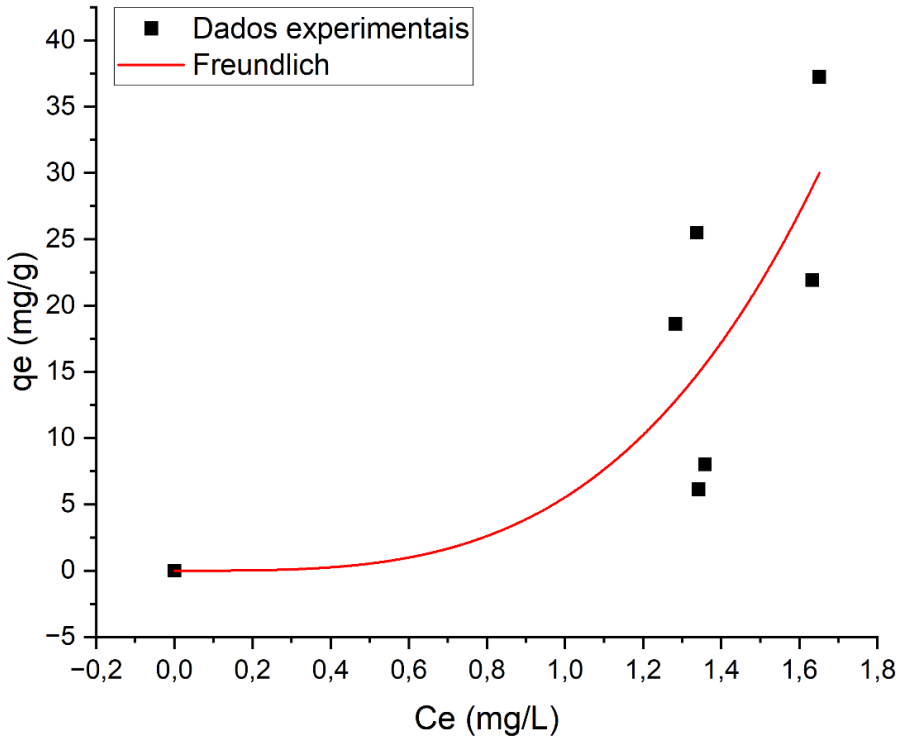


Figura 5.19: Isoterma de adsorção para os modelos de Langmuir e de Freundlich no carvão COCO pelo método analítico de fluorescência.

Para o carvão COCO, não foi possível ajustar os dados ao modelo de Langmuir, já que os dados experimentais seguiram uma tendência exponencial, que representa uma adsorção desfavorável, enquanto o modelo de Langmuir segue uma tendência logarítmica. Os parâmetros obtidos para os ajustes realizados para o carvão COCO constam na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Isoterma de Freundlich para o carvão COCO

Método Analítico	**Freundlich**			
	kf ((mg/g)(L/mg)$^{1/n}$)	**n**	**SQR**	**R²**
LC-MS/MS	0,018 ± 0,057	0,041 ± 0,019	18,530	0,745
Fluorescência	5,53 ± 4,27	0,296 ± 0,156	76,839	0,614

É possível notar que, mesmo com o ajuste realizado para o modelo de Freundlich para o carvão COCO, os coeficientes de determinação (R^2) obtidos não foram satisfatórios (0,745 e 0,614), o que indica que o modelo não é tão representativo para os dados experimentais encontrados, apesar de eles seguirem a tendência do modelo. Uma das motivações para o dado não ser satisfatório, pode ser o fato de que o tempo escolhido não representa o tempo de equilíbrio do carvão, e sim o tempo de contato em que o carvão COCO começa a se estabilizar.

Ainda para o carvão COCO, os valores de kF foram de 0,018 ± 0,057 para LC-MS/MS e 5,53 ± 4,27 para fluorescência, o que indica baixa capacidade de adsorção pelo carvão COCO. O parâmetro n, que indica a intensidade da adsorção, foi de 0,041 ± 0,019 para LC-MS/MS e

0,296 ± 0,156 para fluorescência. Esses valores sugerem uma adsorção relativamente fraca, especialmente no caso do LC-MS/MS, onde n é próximo de zero, indicando uma baixa afinidade entre o carvão e o PFOA, além de uma heterogeneidade na superfície de adsorção do carvão COCO. O ajuste de BETM aos modelos de Freundlich e Langmuir são representados pelas Figuras 5.20 e 5.21. Os parâmetros obtidos para esses ajustes constam na Tabela 5.9.

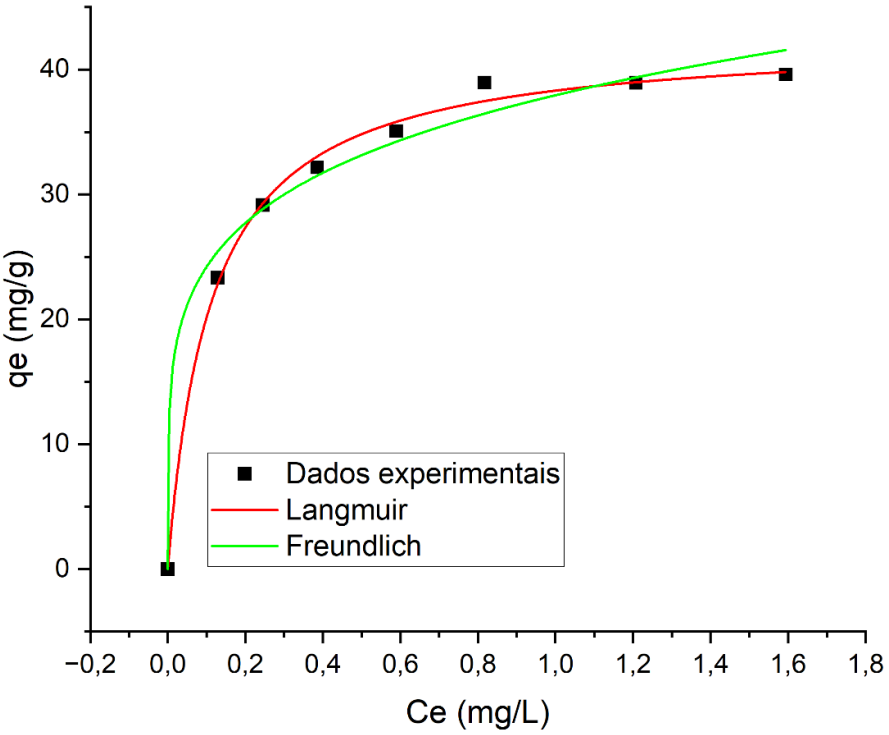


Figura 5.20: Isoterma de adsorção para os modelos de Langmuir e de Freundlich no carvão BETM pelo método analítico LC-MS/MS.

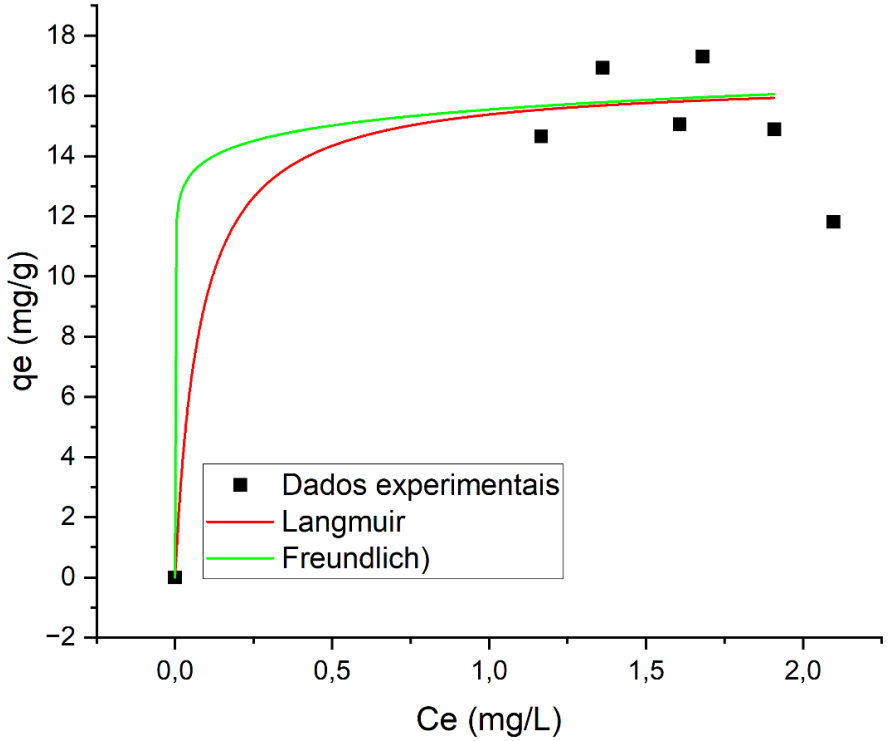


Figura 5.21: Isoterma de adsorção para os modelos de Langmuir e de Freundlich no carvão BETM pelo método analítico de fluorescência.

Tabela 5.9: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Isotermas de Langmuir e Freundlich para o carvão BETM

	Parâmetros	LC-MS/MS	Fluorescência
Langmuir	**qmáx (mg/g)**	42,58± 0,68	16,59 ± 3,56
	kL (L/mg)	8,98 ± 0,73	12,74± 54,70
	SQR	0,6450	1,5366
	R^2	0,9970	0,9712
Freundlich	**kf ($(mg/g)(L/mg)^{1/n}$)**	37,94 ± 0,762	15,55 ± 1,46
	n	5,12 ± 0,62	20 ± 82,86
	SQR	2,6350	1,5697
	R^2	0,9870	0,9706

Diferentemente do carvão COCO, os dados para o carvão BETM seguiram uma tendência logarítmica, o que demonstra uma adsorção favorável, além disso os coeficientes de correlação para os ajustes indicam boa representatividade ($R^2 > 0,9$) dos dados pelos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo que o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste para o carvão BETM, o que sugere que a superfície do adsorvente é homogênea do ponto de vista da energia de adsorção dos sítios ativos, e que a sorção de monocamada pode ter sido predominante. Além disso, verifica-se maior representatividade dos dados lidos pelo método LC-MS/MS devido ao melhor ajuste encontrado para ambos modelos de isoterma.

Para o carvão BETM, a constante de Langmuir kL foi de 8,98 ± 0,73 L/mg para LC-MS/MS e 12,74 ± 54,70 L/mg para fluorescência. Enquanto isso, os valores de capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) foram de 42,58 ± 0,68 mg/g para a leitura por LC-MS/MS e 16,59 ± 3,56 mg/g para leitura por fluorescência, significativamente maiores do que os obtidos por COCO (0,018 ± 0,057 para LC-MS/MS e 5,53 ± 4,27 para fluorescência). Esses resultados demonstram que o carvão BETM apresentou maior capacidade de adsorção em relação ao carvão COCO, o que sugere que o BETM possui uma superfície mais adequada para o processo de adsorção, permitindo maior retenção do adsorvato.

Nos resultados de Mafra (2024) os valores de n do modelo de Freundlich foram de 7,6 (CBAB) e 10,3 (CPIN), indicando uma adsorção favorável e irreversível, conforme os valores apresentados para o carvão BETM (5,12 e 20). Em contraste, os valores de n foram significativamente menores para o carvão COCO (0,041 e 0,296), sugerindo uma adsorção fraca e reversível. Além disso, o modelo de Freundlich para COCO apresentou variações mais acentuadas nos parâmetros obtidos, principalmente nos valores de n, o que evidencia uma maior heterogeneidade na superfície do carvão COCO.

Baseado na revisão realizada por Pauletto e Bandosz (2022), as capacidades de adsorção de PFOA em carvões ativados variam entre 0,001 e 400 mg/g. Essa variação é consequência das diferentes condições experimentais, como tempo de contato, pH e dosagem de carvão. O estudo de menor capacidade de adsorção, 0,001 mg/g, foi realizado com uma concentração inicial entre 70 e 1400 ng/L de PFOA em um pH de 6,7 variando as concentrações de carvão de 25 a 125 µg/L (Hansen et al., 2010), enquanto o de maior capacidade de adsorção, 400,63 mg/g, utilizou uma concentração inicial de PFOA entre 50 e 600 mg/L em um pH de 7 variando as concentrações de carvão de 50 a 2500 mg/L (Wang et al., 2015).

Os ensaios realizados por Mafra (2024) utilizaram concentração inicial de PFOA de aproximadamente 0,6 mg/L em um pH de aproximadamente 6,5 variando as concentrações de carvão de 2 a 35 mg/L encontraram uma capacidade de adsorção de 20,8 e 23,8 mg/g. Já o experimento realizado neste trabalho utilizou concentração inicial de PFOA de aproximadamente 1,5 mg/L em um pH de aproximadamente 7 variando as concentrações de carvão de 5,5 a 80 mg/L e encontrou uma capacidade adsortiva estimada de 0,018 ± 0,057 (LC-MS/MS) e 5,53 ± 4,27 (fluorescência) para COCO, e 42,58 ± 0,68 mg/g (LC-MS/MS) e 16,59 ± 3,56 mg/g (fluorescência) para BETM. A Tabela 5.10 apresenta uma comparação dos resultados obtidos com a literatura.

Tabela 5.10: Comparação da literatura com os resultados do ensaio de avaliação de eficiência

		Este Estudo	**Mafra (2024)**	**Pauletto e Bandosz (2022)**
Concentração de PFOA		1,5 mg/L	0,6 mg/L	Hansen et al.(2010): 70-1400 ng/L
				Wang et al.(2015): 50 a 600 mg/L
pH		~7	~6,5	Hansen et al.(2010): 6,7
				Wang et al.(2015): 7
Concentração de carvão (mg/L)		5 a 80	2 a 35	Hansen et al.(2010): 25 a 125
				Wang et al.(2015): 50 a 2500
Langmuir	**q máx (mg/g)**	COCO: -	CBAB: 20,7	Hansen et al.(2010): 0,0011
		BETM: 42,58 (M) e 16,59(F)	CPIN: 22,9	Wang et al.(2015): 400,63
	kL (L/mg)	COCO: -	CBAB: 78	Hansen et al.(2010): 30 000
		BETM: 8,98(M) e 12,74(F)	CPIN: 155	Wang et al.(2015): 63,37
	R^2	COCO: -	CBAB: 0,987	Hansen et al.(2010): 0,94
		BETM: 0,997(M) e 0,9712(F)	CPIN: 0,983	Wang et al.(2015): 0,969
Freundlich	**kF ($mg^{1-1/n}$ $L^{1/n}$ g^{-1})**	COCO: 0,018(M) e 5,53(F)	CBAB: 23,4	Hansen et al.(2010): 2,28
		BETM: 37,94(M) e 15,55(F)	CPIN: 25,5	Wang et al.(2015): 30,21
	n	COCO: 0,041(M) e 0,3(F)	CBAB: 7,6	Hansen et al.(2010): 0,29
		BETM: 5,12(M) e 20(F)	CPIN: 10,3	Wang et al.(2015): 0,43
	R^2	COCO: 0,745(M) e 0,614(F)	CBAB: 0,999	Hansen et al.(2010): 0,93
		BETM: 0,987(M) e 0,9706(F)	CPIN: 0,999	Wang et al.(2015): 0,99

M: LC-MS/MS. F: Fluorescência

Levando em conta as diferenças experimentais, é possível dizer que os resultados encontrados neste estudo estão de acordo com a literatura. Além disso, utilizando como parâmetro o R^2, é possível observar que os dados experimentais podem se ajustar melhor a qualquer um dos modelos, o que sugere que o processo de adsorção de PFOA no carvão ativado depende das características do carvão utilizado, podendo ou não acontecer em multicamadas.

6.CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Este estudo avaliou a eficiência da remoção do ácido perfluorooctanoico (PFOA) da água ultrafiltrada da ETA Lago Norte enriquecida com PFOA por meio da adsorção em carvões ativados comercializados no Brasil (COCO e BETM), utilizando ensaios em escala de bancada. Também foram comparados dois métodos analíticos para quantificação do PFOA: a fluorescência e a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS).

Comparando os resultados dos métodos analíticos foi possível perceber diferenças significativas. O método LC-MS/MS apresentou ajustes mais consistentes, enquanto o método de fluorescência resultou em maior dispersão dos dados. Isso pode ser atribuído ao maior número de procedimentos realizados no método de fluorescência, bem como os pequenos volumes envolvidos na reação, que acarretam em maior erro experimental embutido nas leituras. O método de fluorescência demonstrou tendência a superestimar os valores de concentração de PFOA, a análise de Bland-Altman confirmou que os valores obtidos pela fluorescência foram sistematicamente maiores em relação ao LC-MS/MS. Já para os experimentos de cinética de adsorção, o método de fluorescência demonstrou tendência à subestimação dos valores. Essa discrepância pode ser atribuída à interferência da mistura de 3 diferentes soluções, além da amostra para leitura, onde qualquer pequena variação no preparo das soluções de calibração ou na mistura e diluição das amostras pode resultar em erros sistemáticos.

Nos ensaios de cinética, o carvão COCO atingiu o equilíbrio entre 256 e 512 minutos, enquanto BETM parece não ter alcançado o equilíbrio, mesmo após 17 horas de ensaio. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o modelo que melhor representou a cinética de adsorção nos dois carvões avaliados, sugerindo que o principal mecanismo de adsorção envolve interações químicas (quimiossorção).

Nos ensaios de adsorção com diferentes doses de carvão ativado, o modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste aos dados experimentais do carvão COCO, mas com coeficientes de determinação relativamente baixos, indicando um ajuste pouco representativo. Para o carvão BETM, o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste, sugerindo que a adsorção ocorre principalmente em monocamada e que a superfície do adsorvente é homogênea sob a perspectiva da energia de adsorção dos sítios ativos. Os valores de capacidade máxima de adsorção estimados (qmax) a partir do modelo de Langmuir para o Carvão BETM foram 42,58 mg/g (LC-MS/MS), e 16,59 mg/g (fluorescência), enquanto para o carvão COCO os valores de

qmax foram notadamente menores. Isso indica que, embora o COCO adsorva mais rápido inicialmente, o BETM possui maior capacidade máxima de remoção de PFOA.

Este trabalho demonstrou que os carvões ativados comercializados nacionalmente são promissores para a remoção de PFOA em sistemas de tratamento de água. Considerando a crescente preocupação com a presença de PFAS na água potável e a ausência de regulamentação específica no Brasil, os resultados reforçam a necessidade de estudos adicionais para avaliar a viabilidade do uso dessa tecnologia em sistemas reais de tratamento de água.

Assim, com base nos resultados obtidos neste estudo, algumas sugestões podem ser propostas podem ser feitas para futuras pesquisas e para a aplicação prática da adsorção de PFOA utilizando carvões ativados nacionais:

• Validação e Aprimoramento do Método Analítico de Fluorescência: Utilização de água ultrapura e soluções padrão para avaliar o efeito matriz e a sensibilidade quantitativa de cada método, juntamente com o desenvolvimento de ajustes metodológicos para reduzir o viés observado, tendo em vista seu uso potencial como ferramenta de *screening*.

• Avaliação de Condições Operacionais: Avaliação do impacto de diferentes condições operacionais, como o pH tempo de contato, na eficiência de remoção de PFAS usando carvões comercializados no país.

• Ensaios de coluna de adsorção: Realização de ensaios de coluna para analisar a curva de ruptura em colunas de leito fixo, e avaliar a viabilidade técnica e econômica da aplicação de carvão ativado granulares em sistemas de tratamento de água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBT-BRAUN, G. *et al.* Water quality of tropical reservoirs in a changing world - the case of Lake Paranoá. In: INTEGRATED WATER RESOURCES MANAGEMENT IN BRAZIL. IWA, 2014.

AGÊNCIA EUROPEIA DOS PRODUTOS QUÍMICOS (ECHA). Produtos químicos perfluoroalquil (PFAS). Disponível em: <https://echa.europa.eu/pt/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas>.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Potential health effects of PFAS chemicals. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/pfas/health-effects/index.html>.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19th ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 1995.

ANDIA, J. P. M. (2009). *Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção*. (Tese de Doutorado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11834: Carvão ativado pulverizado: Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D2854: Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon. West Conshohocken: ASTM International, 1996.

ASTM INTERNATIONAL ASTM D3860 − 98 (Reapproved 2020). Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. West Conshohocken, PA: ASTM, 2020.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D6586-03: Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption on CAG in Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests. West Conshohocken: ASTM International, PA, 2021.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D7979-20: Standard Test Method for Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Water, Sludge, Influent, Effluent, and Wastewater by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). West Conshohocken: ASTM International, 2020.

BLAND, J. M.; ALTMAN, D. G. Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement. The Lancet, v. 327, n. 8476, p. 307-310, 1986. DOI: 10.1016/S0140-6736(86)90837-8.

BRADY, R; MORAN, M. Activated carbon adsorption. *In*: RANDTKE, S. J. *et al.* Water treatment plant design. 5. ed. New York: McGraw-Hill Professional; London, 2012.

BRANDÃO, C. C; SILVA, A. S. Remoção de Cianotoxinas por adsorção em carvão ativado. *In*: PÁDUA, Valter Lúcio de (coord.). Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e micro contaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano. Belo Horizonte: ABES, 2006. 503 p. ISBN 8570221495.

BELKOUTEB, N. *et al.* Removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in a full-scale drinking water treatment plant: Long-term performance of granular activated carbon (CAG) and influence of flow-rate. Water Research, v. 182, p. 115913, set. 2020.

CAESB - Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal. *Revista Inova*. Ano 1, n. 2, nov. 2018. Disponível em: <https://s3.caesb.df.gov.br/www/prod/site1/2024/07/Revista_Inova-N2.pdf>.

CAMBUIM, K. B. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações. Tese de Doutorado - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2009. 137 f.

CANTONI, B. *et al.* Perfluoroalkyl substances (PFAS) adsorption in drinking water by granular activated carbon: Influence of activated carbon and PFAS characteristics. Science of The Total Environment, v. 795, n. 148821, nov. 2021.

CETESB. Ficha de Informação Toxicológica: PFAS (PFOA, PFOS, PFOS-F, PFBS e outros). Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental, São Paulo, dezembro de 2021. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/12/PFAS_PFOA_PFOS_POSF_PFBS_GENX.pdf>. Acesso em: maio de 2024.

CHENG, Zhen; et al.. An erythrosin B-based "turn on" fluorescent sensor for detecting perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in environmental water samples. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 201, 2018.

CONGRESSO NACIONAL. Projeto de Lei Nº 2726/2023 - Matérias Bicamerais - Congresso Nacional. Disponível em: <https://www.congressonacional.leg.br/materias/materias-bicamerais/-/ver/pl-2726-2023>.

CRITTENDEN, J.C., *et al. MWH's Water Treatment: Principles and Design*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA. 2012.

CRITTENDEN, J. C. *et al.* Predicting CAG Performance with Rapid Small-Scale Column Tests. Journal of Environmental Engineering, v. 117, n. 1, 1991.

CRONE, Brian C.; SPETH, Thomas F.; WAHMAN, David G.; SMITH, Samantha J.; ABULIKEMU, Gulizhaer; KLEINER, Eric J. Occurrence of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in source water and their treatment in drinking water. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 49, n. 24, p. 2359-2396, 2019.

EEA. O que são PFAS e de que forma são perigosas para a minha saúde? 2020. Disponível em: <https://www.eea.europa.eu/pt/help/perguntas-frequentes/o-que-sao-pfas-e>.

EEA. Treatment of drinking water to remove PFAS (Signal). Disponível em: <https://www.eea.europa.eu/en/european-zero-pollution-dashboards/indicators/treatment-of-drinking-water-to-remove-pfas-signal>.

GARRIDO, J. *et al.* Use of nitrogen vs. carbon dioxide in the characterization of activated carbons. *Langmuir*, v. 3, n. 1, p. 76-81, 1987.

GOVERNMENT OF CANADA. Water talk: Per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in drinking water. 2024. Disponível em: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/water-quality/water-talk-per-polyfluoroalkyl-substances-drinking-water.html>.

HANSEN, M. C. et al. Sorption of perfluorinated compounds from contaminated water to activated carbon. *Journal of Soils and Sediments*, v. 10, p. 179-185, 2010.

HIRAKATA, Vânia Naomi; CAMEY, Suzi Alves. Análise de concordância entre métodos de Bland-Altman. Revista HCPA, Porto Alegre, v. 29, n. 3, p. 261-268, 2009.

IARC. Monographs evaluate the carcinogenicity of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS). Disponível em: <https://www.iarc.who.int/faq/iarc-monographs-evaluate-the-carcinogenicity-of-perfluorooctanoic-acid-pfoa-and-perfluorooctanesulfonic -acid-pfos/>.

INGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; PARK, J. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. Journal of hazardous materials, v. 367, n. 5, p. 224-245, 2018

JAPAN. Japanese Industrial Standard JIS K1474:2007: Test methods for activated carbon. Tóquio: Japanese Standards Association, 2007.

MAFRA, W.A. Remoção de ácido perfluoroctanóico (PFOA) e ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS) por adsorção em dois carvões ativados produzidos no Brasil. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2024. 96p.

MAJD, M. M. *et al.* Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010−2020). Science of The Total Environment, p. 151334, nov. 2021.

MCCLEAF, P. *et al.* Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (CAG) and anion exchange (AE) column tests. Water Research, v. 120, p. 77–87, set. 2017.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Applied Statistics and Probability for Engineers. 6. ed. Hoboken: Wiley, 2014.

MURRAY, Conner C. *et al.* Removal of per- and polyfluoroalkyl substances using super-fine powder activated carbon and ceramic membrane filtration. Journal of Hazardous Materials, v. 366, p. 160–168, 2018.

NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* ADSORÇÃO: Aspectos Teóricos E Aplicações Ambientais. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

NOVAES., H. R. Remoção de cilindrospermopsina por adsorção em carbonos ativados produzidos a partir de casca-de-coco. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2023.

OLIVEIRA, N. dos S. Remoção de Bisfenol S (BPS) por adsorção em carvões ativados comercializados no Brasil. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, DF, 2024.

OMS. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). 2023. Disponível em: <https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/water-sanitation-and-health/chemical-hazards-in-drinking-water/per-and-polyfluoroalkyl-substances>.

PANNU, M. W. *et al.* Comparing PFAS removal across multiple groundwaters for eight GACs and alternative adsorbent. AWWA Water Science, v. 5, n. 3, maio 2023.

PARK, J.; REGALBUTO, J. R. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 175, n. 1, p. 239–252, 1995.

PARK, M. *et al.* Adsorption of perfluoroalkyl substances (PFAS) in groundwater by granular activated carbons: Roles of hydrophobicity of PFAS and carbon characteristics. Water Research, v. 170, n. 115364, 2019.

PAULETTO, P. S.; BANDOSZ, T. J., Activated carbon versus metal-organic frameworks: A review of their PFAS adsorption performance, Journal of Hazardous Materials, v. 425, 2022.

PAULETTO, P. S.; FLORENT, M.; BANDOSZ, T. J. Insight into the mechanism of perfluorooctanesulfonic acid adsorption on highly porous media: Sizes of hydrophobic pores and the extent of multilayer formation. Carbon, v. 191, p. 535–545, maio 2022.

QUINETE, N. *et al.* Specific profiles of perfluorinated compounds in surface and drinking waters and accumulation in mussels, fish, and dolphins from southeastern Brazil. Chemosphere, v. 77, n. 6, p. 863-869, 2009.

QU, Y. et al. Equilibrium and kinetics study on the adsorption of perfluorooctanoic acid from aqueous solution onto powdered activated carbon. Journal of Hazardous Materials, v. 169, n. 1-3, p. 146–152, set. 2009.

RIBAS, Marielen Cozer (2016). Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais - estudos em batelada e coluna de leito fixo (Tese de doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

RODOWA, A. E. *et al.* Pilot scale removal of per- and polyfluoroalkyl substances and precursors from AFFF-impacted groundwater by granular activated carbon. Environmental Science: Water Research & Technology, v. 6, n. 4, p. 1083–1094, 2020.

SAEIDI, N; KOPINKE, F; GEORGI, A. What is specific in adsorption of perfluoroalkyl acids on carbon materials? Chemosphere, v. 273, n. 128520, 2020.

SCHWANZ, T. G. *et al.* Perfluoroalkyl substances assessment in drinking waters from Brazil, France and Spain. Science of the Total Environment, v. 539, p. 143-152, 2016.

SIMÕES, C. P. P. Utilização de membranas de ultrafiltração para garantir água com boa qualidade e quantidade – Caso ETA Lago Norte. 2020. Disponível em: https://docs.sigotech.online/encontrotecnico/2020/claudia-patricia-pereira-simoes.pdf

STEFANO, P. H. P. *et al.* Occurrence and distribution of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in surface and groundwaters in an urbanized and agricultural area, Southern Brazil. Environmental Science and Pollution Research, v. 30, n. 3, p. 6159-6169, 2023.

SUMMERS, R.S; KNAPPE, D. R. U; SNOEYINK, V. L. Adsorption of organic compounds by activated carbon. *In*: EDZWALD, J. K. Water quality & treatment: a handbook on drinking water. 6 ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

THE DEPARTMENT OF HEALTH, FOOD STANDARDS AUSTRALIA NEW ZEALAND (FSANZ); NATIONAL MEDICAL RESEARCH COUNCIL (NHMRC). Health Based Guidance Values for PFAS. Disponível em: <https://www.health.gov.au/sites/default/files/documents/2022/07/health-based-guidance-values-for-pfas-for-use-in-site-investigations-in-australia_0.pdf>.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). 2024. Disponível em: <https://www.epa.gov/sdwa/and-polyfluoroalkyl-substances-pfas>.

USEPA. Our Current Understanding of the Human Health and Environmental Risks of PFAS. 2023. Disponível em: <https://www.epa.gov/pfas/our-current-understanding-human-health-and-environmental-risks-pfas>.

VU, C. T.; WU, T. Adsorption of short-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) from water/wastewater. Environmental Science: Water Research & Technology, v. 6, n. 11, 2020.

VU, C. T.; WU, T. Recent progress in adsorptive removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from water/wastewater. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, p. 1–40, 2022.

WANG, Y. et al. Performance and mechanisms for removal of perfluorooctanoate (PFOA) from aqueous solution by activated carbon fiber. *RSC Advances*, v. 5, p. 86927-86933, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1039/C5RA15853B.

WU, C. *et al.* Exploring the factors that influence the adsorption of anionic PFAS on conventional and emerging adsorbents in aquatic matrices. Water Research, v. 182, set. 2020.

YADAV, S. *et al.* Updated review on emerging technologies for PFAS contaminated water treatment. Chemical Engineering Research and Design, v. 182, abr. 2022.

ZHANG, D. Q.; ZHANG, W. L.; LIANG, Y. N. Adsorption of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from aqueous solution - A review. Science of The Total Environment, v. 694, n. 133606, dez. 2019.

ZHANG, Y. *et al.* The influence of nitrogen-containing functional groups and pore structure on the adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances in ultrapure and real water. Journal of environmental chemical engineering, v. 12, n. 2, fev. 2024.

ZHI, Y.; LIU, J. Adsorption of perfluoroalkyl acids by carbonaceous adsorbents: Effect of carbon surface chemistry. Environmental Pollution, v. 202, p. 168–176, jul. 2015.