

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MECANISMO DE ADSORÇÃO DE PARACETAMOL EM
CARVÕES NACIONAIS**

REGIANE CRISTINA FERREIRA

**Dissertação de Mestrado
submetida à Universidade
Estadual de Maringá como parte
integrante do requisito para
obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química, área de
Desenvolvimento de Processos.**

Maringá, Junho de 2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MECANISMO DE ADSORÇÃO DE PARACETAMOL EM CARVÕES NACIONAIS

Regiane Cristina Ferreira

Engenheira Ambiental, UTFPR, 2013.

Orientadora: Prof. Dr^a. Maria Angélica Simões
Dornellas de Barros.

Coorientadora: Prof. Dr^a. Karina Querne de
Carvalho.

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá como
parte integrante do requisito para obtenção
do Grau de Mestre em Engenharia Química,
área de Desenvolvimento de Processos.

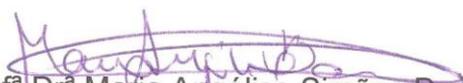
Maringá – PR - Brasil

Junho de 2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Regiane Cristina Ferreira perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 26 de junho de 2015.

COMISSÃO JULGADORA


Prof^a Dr^a Maria Angélica Simões Dornellas de Barros
Orientadora / Presidente


Prof^a Dr^a Karina Querne de Carvalho
Coorientadora


Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Membro


Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés
Membro

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

F383m Ferreira, Regiane Cristina
Mecanismo de adsorção de paracetamol em carvões nacionais / Regiane Cristina Ferreira. -- Maringá, 2015.
132 f. : il. (algumas color.), figs., tabs., grafs.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Angélica Simões Dornellas de Barros.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Karina Querne de Carvalho.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.

1. Carvão ativado - Funcionalização. 2. Carvão ativado - Paracetamol - Adsorção em fase líquida. 3. Carvão ativado - Adsorção em fase líquida - Fármacos. 4. Tratamento de água (Processos). 5. Tratamento de águas residuárias. I. Barros, Maria Angélica Simões Dornellas de, orient. II. Carvalho, Karina Querne de, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed. 660.284235

AMMA-003004

*Dedico este trabalho à minha família,
Jairo, Regina e Régis, por todo o amor, incentivo e apoio.
Ao meu esposo Flávio pelo amor, carinho e paciência
em todos os momentos.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo dom da vida, proteção, força, saúde e todas as bênçãos em minha vida.

Ao meu pai, minha mãe e meu irmão, em especial pelo meu esposo Flávio pelo amor incondicional, apoio, carinho, confiança e paciência nas horas difíceis.

À Professora Maria Angélica pela oportunidade, orientação, dedicação, confiança e amizade demonstrado durante todo este período, essencial para a realização deste trabalho.

À Professora Karina pela coorientação, carinho e amizade durante todo o trabalho.

Aos meus familiares que estiveram sempre torcendo por mim.

Às amigas Aldria, Andréia, Maísa, Maria e Ana Paula que estiveram sempre ao meu lado, pela amizade sincera, apoio, companheirismo, alegrias e por dividir os momentos difíceis.

Aos amigos (Paola, Monique, Dayane e Hugo) do Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) pela amizade, companhia, ajuda e auxílio nesta pesquisa.

Ao Osório pelas ideias e ajuda no início do trabalho.

À Fernanda Lini pela ajuda na funcionalização em atmosfera inerte.

À Jozi pelo auxílio, sugestões, opiniões e análise de adsorção e dessorção de nitrogênio.

À aluna de iniciação científica Lorena pela amizade e por colaborar no desenvolvimento da parte experimental.

Ao departamento de Engenharia Química da UEM que me ofereceu toda a estrutura necessária para a realização deste trabalho.

À professora Gisele e o mestrando Augusto do Departamento de Química pela realização da modelagem do paracetamol.

Ao Departamento de Física pela realização de análises de espectroscopia no infravermelho nos adsorventes utilizados.

À Capes pelo suporte financeiro.

A ciência pode estar cheia de poder, mas só o amor beneficia. A ciência, em todas as épocas, conseguiu inúmeras expressões evolutivas. Vemo-las no mundo exibindo realizações que pareciam quase inatingíveis. Máquinas enormes cruzam os ares e o fundo dos oceanos. A palavra é transmitida, sem fios, a longas distâncias. A imprensa difunde raciocínios mundiais. Mas, para essa mesma ciência, pouco importa que o homem lhe use os frutos para o bem ou para o mal. Não compreende o desinteresse, nem as finalidades santas.

O amor, porém, aproxima-se de seus labores e retifica-os, conferindo-lhe a consciência do bem. Ensina que cada máquina deve servir como utilidade divina, no caminho dos homens para Deus, que somente se deveria transmitir a palavra edificante como dádiva do Altíssimo, que apenas seria justa a publicação dos raciocínios elevados para o esforço redentor das criaturas.

Se a ciência descobre explosivos, esclarece o amor quanto à utilização deles na abertura de estradas que liguem os povos; se a primeira confecciona um livro, ensina o segundo como gravar a verdade consoladora. A ciência pode concretizar muitas obras úteis, mas só o amor institui as obras mais altas. Não duvidamos de que a primeira, bem interpretada, possa dotar o homem de um coração corajoso; entretanto, somente o segundo pode dar um coração iluminado.

Francisco Cândido Xavier (Emmanuel)

MECANISMO DE ADSORÇÃO DE PARACETAMOL EM CARVÕES NACIONAIS

Autora: Regiane Cristina Ferreira

Orientadora: Prof. Dr^a. Maria Angélica Simões Dornellas de Barros (DEQ/UEM).

Coorientadora: Prof. Dr^a. Karina Querne de Carvalho (DACOC/UTFPR).

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46, Sala 09; CEP 87020-900 – Maringá-PR-Brasil, defendida em 26 de junho de 2015.

RESUMO

O descarte inadequado de efluentes e a falta de qualidade no tratamento de esgoto, acarreta a contaminação nos recursos hídricos, que por consequência prejudica no tratamento de água potável. Dentre os contaminantes podemos destacar os fármacos. Como técnica complementar ao tratamento de água e esgoto, temos a adsorção em carvão ativado. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar o mecanismo de adsorção do paracetamol em carvão do coco de babaçu e carvão de coco de dendê. Os carvões ativados de dendê e babaçu passaram por funcionalização química (HNO_3 e NaOH) e física (atmosfera inerte) obtendo nomenclatura de DAC, BAC, DBA, BBA, DI e BI, respectivamente. Foi realizada caracterizações químicas e físicas no material *in natura* e funcionalizado, além de estudos cinéticos e termodinâmicos. A molécula de paracetamol têm forma neutra na faixa de pH 2,0-10,0 e forma aniônica acima de pH 10,0. Para o carvão funcionalizado com HNO_3 houve bloqueio dos microporos por grupos funcionais de óxido introduzidos pelo tratamento químico, o que ocasionou uma diminuição na área específica. No método de Boehm observa-se que DAC e BAC aumentaram a quantidade de grupos ácidos e para DI e BI houve aumento de grupos básicos. Os valores do pH_{PCZ} foram de 6,5; 3,6; 3,7; 4,4; 3,9; 3,6; 3,8 e 4,2 para DD, DAC, DBA, DI, BB, BAC, BBA e BI, respectivamente. Os espectros no infravermelho indicam banda a 1580 cm^{-1} , que aparece na amostra original e é oxidada principalmente no tratamento ácido, pode estar associada a estiramentos das ligações $\text{C}=\text{O}$. Esta banda promove aparecimento de um pico em 1385 cm^{-1} , correspondente às vibrações das bandas de $-\text{NO}_2$. Para DI e BI ocorre o aparecimento da banda de 1200-

1000 cm^{-1} , as bandas indicam a presença de grupos C–O que são características de grupos éteres, fenóis e hidroxilas. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem e de Langmuir foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais em todas as amostras, indicando quimissorção em monocamada. Maior quantidade adsorvida para todos os carvões foi em pH 2,0 e pH_{PCZ} ; e menores em pH 11,0, devido à repulsão eletrostática, indicando que em pH ácido pode estar envolvida a quimissorção. Para ambos os carvões a funcionalização com HNO_3 diminuiu a quantidade adsorvida, indicando que os grupos ácidos diminuem a eficiência de remoção do paracetamol. Para a funcionalização com NaOH e atmosfera inerte houve aumento da quantidade adsorvida devido a maior quantidade de grupos básicos, indicando que a quimissorção está envolvida no processo. O mecanismo proposto entre a adsorção de paracetamol com os carvões ativados foi entre os carbonos ligados ao éter e o grupo pirona fazendo interação com o grupo carbonila do paracetamol; e a ligação entre os anéis aromáticos. O estudo termodinâmico mostrou aumento na quantidade adsorvida de paracetamol até $45\text{ }^\circ\text{C}$, significativo da quimissorção e aumento desprezível da quimissorção de 45 a $55\text{ }^\circ\text{C}$, sendo atraído pela fisissorção. Os valores para ΔG° foram negativos indicando que o processo é espontâneo e favorável. Os valores positivos de ΔS° e ΔH° sugerem aumento da desordem na interface sólido/fluido e natureza endotérmica. O adsorvente mais eficiente para retenção de paracetamol é o carvão ativado de dendê funcionalizado em atmosfera inerte, devido aos maiores valores de grupos básicos.

MECHANISM OF PARACETAMOL ADSORPTION IN NATIONAL CARBONS

Author: Regiane Cristina Ferreira

Supervisor: Prof. Dr^a. Maria Angélica Simões Dornellas de Barros (DEQ/UEM)

Co Supervisor: Prof. Dr^a. Karina Querne de Carvalho (DACOC/UTFPR)

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, E-46-09; ZIP 87020-900 – Maringá-PR-Brazil, presented in June, 26th 2016.

ABSTRACT

The inadequate disposing of waste and the lack of quality in the treatment of sewage, causes contamination in water resources, which consequently affect the treatment of drinking water. Among the contaminants we can highlight the drugs. As a complementary technique to water treatment and sewage, have adsorption on activated carbon. Within this context, the objective of this work was to investigate the paracetamol adsorption mechanism in babassu coconut coal and palm coconut charcoal. The activated carbons of dende and babassu passed by chemical functionalization (HNO_3 and NaOH) and physical (inert atmosphere), known as DAC, BAC, DBA, BBA, DI and BI, respectively. The chemical and physical characterization was carried out on the material fresh and functionalized, and kinetic and thermodynamic studies. The paracetamol molecule has neutral form in the range of pH 2.0-10.0 and anionic form to pH higher than 10.0. It is possible to verify characteristic of microporous materials to all samples. To the carbon functionalized in HNO_3 there was a block of the micropores by oxide functional groups introduced by chemical treatment. It was observed in the Boehm method that CAD and BAC increased the amount of acidic groups, and DBA BBA results show that the functionalization have different behavior in babassu and dende; and a substantial increase of basic groups to DI and BI. Values of pH_{PCZ} were 6.5; 3.6; 3.7; 4.4; 3.9; 3.6; 3.8 and 4.2 to DD, CAD, DBA, DI, BB, BAC, BBA and BI, respectively. Infrared spectra indicate the presence of band at 1580 cm^{-1} , which appears in the original sample and is particularly oxidized in the treatment acid, can be associated with the stretching of $\text{C} = \text{O}$ bonds. This band promotes the appearance of a peak at 1385 cm^{-1} , corresponding to the vibration of the bands of $-\text{NO}_2$. In the range of

1200-1000 cm^{-1} , bands indicate the presence of C=O that are characteristics of ethers groups, phenols, and hydroxyl. Kinetic model of pseudo-first-order and the Langmuir model best fit to the experimental data for all samples, indicating chemisorption monolayer. At pH 2.0 and pH_{PCZ} was verified higher adsorbed amount for all carbons which no longer occurs to pH 11.0, due to the electrostatic repulsion, indicating that in acidic pH the chemisorption may be involved. For both carbons, the functionalization with HNO_3 decreases the amount adsorbed, indicating that the acid groups decrease the removal efficiency of paracetamol. To the functionalization in inert atmosphere and also with NaOH, an increase of the amount adsorbed due to the greater amount of basic groups, indicating that the chemisorption is involved in the process. The proposed mechanism of paracetamol adsorption with the activated carbon was between the carbons bonded to the ether and the pyrone group by the interaction with the carbonyl group of paracetamol; and the bond among the aromatic rings. Thermodynamic study showed an increase of the amount of paracetamol adsorption until 45 °C, due to the chemisorption, and negligible increase of chemisorption of 45 to 55 °C, being attracted by physisorption. Values to ΔG° were negative, indicating that process is spontaneous and favorable. Positive values of ΔS° and ΔH° suggest an increase of the disorder at the solid/fluid interface and the endothermic nature. The most efficient adsorbent to the paracetamol retention is the activated carbon palm functionalized in an inert atmosphere, due to higher values of basic groups.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo	2
1.2 Objetivos Específicos	2
CAPÍTULO 2	3
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Fármacos	3
2.2. Contaminação por fármacos	4
2.3. Paracetamol	7
2.4. Processos de tratamento de efluentes	9
2.5. Adsorção	12
2.5.1 Tipos de adsorção	12
2.5.2 Principais fatores que influenciam no processo de adsorção	14
2.6. Carvão ativado	17
2.7. Carvão ativado na remoção de fármacos	22
2.8. Cinética de adsorção	23
2.8.1 Modelo de pseudo-primeira ordem	25
2.8.2 Modelo de pseudo-segunda ordem	26
2.9. Isotermas de adsorção	27
2.9.1 Isotermas de Langmuir	28
2.9.2 Isotermas de Freundlich	30
2.10. Estudos termodinâmicos	31
2.11. Mecanismo de adsorção de fármacos	32
2.12. Conclusão da Revisão Bibliográfica	35
CAPÍTULO 3	37
MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1. Materiais	37
3.1.1. Adsorventes	37
3.1.2. Adsorvato	37
3.2. Métodos	37
3.2.1. Espectroscopia por absorção eletrônica no UV-VIS	37
3.2.2 Modelagem da estrutura do paracetamol	38
3.2.3. Pré-tratamento do carvão ativado	38

3.2.4. Funcionalização do carvão ativado utilizando HNO ₃ e NaOH concentrado	38
3.2.5. Funcionalização do carvão ativado em atmosfera inerte.....	39
3.2.6. Caracterização Química e Textural dos Adsorventes	40
3.2.5.1. Adsorção de N ₂	40
3.2.5.2. Determinação do Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	40
3.2.5.3. Determinação dos grupos funcionais de acordo com o método de Boehm	41
3.2.5.4. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	43
3.2.5.5. Espectroscopia Raman	43
3.2.7 Cinética de adsorção.....	43
3.2.7.1. Experimentos Cinéticos com ajuste de pH	44
3.2.7.2. Isotermas de adsorção	45
3.2.8. Termodinâmica de Adsorção.....	45
CAPÍTULO 4	46
4.1. Adsorvato	46
4.1.1 Análise do adsorvato	46
4.1.2. Modelagem da estrutura do paracetamol	47
4.2. Caracterizações dos adsorventes.....	48
4.2.1. Adsorção e dessorção de N ₂	48
4.2.2. Método de Boehm e pH _{pcz}	54
4.2.3. Espectroscopia no infravermelho.....	56
4.2.4. Espectroscopia Raman	58
4.3. Adsorção	59
4.3.1. Cinética de adsorção dos carvões ativados <i>in natura</i>	59
4.3.2. Cinética de adsorção dos carvões ativados com funcionalização em HNO ₃	62
4.3.3. Cinética de adsorção dos carvões ativados com funcionalização em NaOH.....	66
4.3.4. Cinética de adsorção dos carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte.	69
4.4. Isoterma.....	73
4.4.1. Isoterma de adsorção dos carvões ativados <i>in natura</i>	73
4.4.2. Isoterma de adsorção dos carvões ativados funcionalizados em HNO ₃ 76	
4.4.3. Isoterma de adsorção dos carvões ativados funcionalizados em NaOH 78	
4.4.4. Isoterma de adsorção dos carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte	81
4.4.5. Mecanismo de adsorção	84
4.5. Termodinâmica do processo de adsorção.....	88

CAPÍTULO 5	96
CONCLUSÕES	96
CAPÍTULO 6	98
REFERÊNCIA	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Possíveis rotas de fármacos no ambiente.....	5
Figura 2 - Estrutura molecular do Paracetamol.	8
Figura 3 - Cargas de superfícies do CA de acordo com o pH_{PCZ}	16
Figura 4 - Tipos de isotermas em fase líquida.	27
Figura 5 - Isoterma de adsorção d e paracetamol em bagaço de cana-de-açúcar (SCB) e esponja vegetal (VS).	28
Figura 6 - Dimensões moleculares de paracetamol em seu (a) monômero e (b) as formas de dímero.	34
Figura 7 – Aparato experimental para funcionalização do carvão ativado em meio químico.	39
Figura 9 – Curva de calibração para determinação da concentração da solução do paracetamol na água.	46
Figura 10 - Estruturas do paracetamol e potencial eletrostático para (a) neutro ($pH\ 2,0-10,0$) e b) aniônico ($pH >10,0$).....	47
Figura 11 - Isotermas de (●) adsorção e (○) dessorção de N_2 dos carvões ativados.	49
Figura 12 - Distribuição dos tamanhos dos poros para os carvões ativados de dendê.....	53
Figura 13 - Distribuição dos tamanhos dos poros para os carvões ativados de babaçu.....	53
Figura 14 - Espectroscopia no infravermelho dos carvões ativados de dendê.....	56
Figura 15 - Espectroscopia no infravermelho dos carvões ativados de babaçu.	56
Figura 16 - Micro-Raman dos carvões ativados de dendê (a) e babaçu (b).	58
Figura 17 - Cinética de adsorção do paracetamol em carvões ativados sem funcionalização em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental).....	59
Figura 18 - Cinética de adsorção do paracetamol em carvões ativados funcionalizados com HNO_3 em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental).....	63
Figura 19 - Cinética de adsorção do paracetamol em carvões ativados funcionalizados com $NaOH$ em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental).....	67
Figura 20- Cinética de adsorção do paracetamol em carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental).	70
Figura 21 - Isoterma de adsorção do paracetamol em carvões ativados <i>in natura</i> em diferentes valores de pH (— Langmuir, — Frenlich, ■ experimental).	74

Figura 22 - Isoterma de adsorção do paracetamol em carvões ativados funcionalizados com HNO₃ diferentes valores de pH (— Langmuir, — Frenlich).	76
Figura 23 - Isoterma de adsorção do paracetamol em carvões ativados funcionalizados com NaOH diferentes valores de pH (— Langmuir, — Frenlich).	79
Figura 24 - Isoterma de adsorção do paracetamol em carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte diferentes valores de pH.....	82
Figura 25 - Espectroscopia no infravermelho antes e após a adsorção de paracetamol.....	86
Figura 26 - Mecanismo de adsorção do paracetamol com os grupos dos carvões ativados.....	87
Figura 27 - Isotermas de adsorção (a) dendê <i>in natura</i>; (b) dendê ácido; (c) dendê básico e (d) dendê inerte.....	89
Figura 28 - Isotermas de adsorção (a) babaçu <i>in natura</i>; (b) babaçu ácido; (c) babaçu básico; e (d) babaçu inerte.....	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Fármacos encontrados em efluentes de estações de tratamento de água (ETA) e esgotos (ETE), com suas respectivas concentrações e referências.....	5
Tabela 2 - Paracetamol encontrados em efluentes de estações de tratamento de esgotos, com suas respectivas concentrações e referências.....	8
Tabela 3 - Principais diferenças entre adsorção física e química.	13
Tabela 4 - Classificação dos poros de acordo com o diâmetro.	14
Tabela 5 - Técnicas de modificação da estrutura do carvão ativado: vantagens e desvantagens.	18
Tabela 6 - Pesquisas recentes na modificação da superfície de materiais adsorventes.....	19
Tabela 7 - Propriedades texturais dos carvões ativados estudados.	50
Tabela 8- Grupos básicos, carboxílicos, lactônicos e fenólicos dos adsorventes o pH_{PCZ}.	54
Tabela 9 - Quantidade máxima de paracetamol adsorvida no equilíbrio para carvões ativados <i>in natura</i>.	60
Tabela 10 - Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado sem funcionalização, BB e DD em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11,0.....	61
Tabela 11 - Quantidade máxima de paracetamol adsorvida no equilíbrio para carvões funcionalizados com ácido nítrico.	64
Tabela 12 - Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado funcionalizados com HNO_3, BAC e DAC em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11,0.....	65
Tabela 13 - Quantidade máxima de paracetamol adsorvida no equilíbrio funcionalizados com hidróxido de sódio.....	67
Tabela 14 - Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado funcionalizados com NaOH, BBA e DBA em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11.....	68
Tabela 15 - Quantidade máxima de paracetamol adsorvida no equilíbrio funcionalizados em atmosfera inerte.	71
Tabela 16 - Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado funcionalizados em atmosfera inerte, BI e DI em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11,0... 	72
Tabela 17 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich em carvões ativados <i>in natura</i> em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11.....	75
Tabela 18 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich em carvões ativado funcionalizados com HNO_3 em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11.....	77
Tabela 19 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich em carvões ativado funcionalizados com NaOH em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11,0.	80
Tabela 20 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich em carvões ativado funcionalizados em atmosfera inerte em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11,0.	83
Tabela 21 - Parâmetros das isotermas de Langmuir em carvões ativados de dendê com e sem funcionalização em temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C.	90

Tabela 22 - Parâmetros das isotermas de Langmuir em carvões ativados de babaçu com e sem funcionalização em temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C.	92
Tabela 23 - Valores dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção do paracetamol nos carvões ativados.	93

NOMENCLATURA

<i>Abs</i>	Absorbância
<i>C</i>	Constante do modelo de difusão intrapartícula
<i>C_e</i>	Concentração de paracetamol na fase líquida no equilíbrio de adsorção (mg L ⁻¹)
<i>C₀</i>	Concentração de paracetamol na fase líquida inicial (mg L ⁻¹)
<i>C_t</i>	Concentração de paracetamol na fase líquida em qualquer instante t (mg L ⁻¹)
<i>D</i>	Diâmetro de poros (Å)
<i>K_d</i>	Constante de equilíbrio
<i>k_F</i>	Constante da isoterma de Freundlich (L g ⁻¹)
<i>k_L</i>	Constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir (L mg ⁻¹)
<i>k₁</i>	Constante de velocidade do modelo cinético pseudo-primeira-ordem para adsorção (h ⁻¹)
<i>k₂</i>	Constante de velocidade do modelo cinético pseudo-segunda-ordem para adsorção (g mg ⁻¹ h ⁻¹)
<i>M</i>	Massa de adsorvente (g)
<i>meq_{gb}</i>	Quantidade de grupos básicos calculado pelo método de Boehm (meq g ⁻¹)
<i>meq_{gbi}</i>	Quantidade de grupos obtidos pelo experimento com bicarbonato no método de Boehm (meq)
<i>meq_{gc}</i>	Quantidade de grupos carboxílicos calculado pelo método de Boehm (meq)
<i>meq_{gca}</i>	Quantidade de grupos obtidos pelo experimento com carbonato no método de Boehm (meq)
<i>meq_{gf}</i>	Quantidade de grupos fenólicos calculado pelo método de Boehm (meq)
<i>meq_{gl}</i>	Quantidade de grupos lactônicos calculado pelo método de Boehm (meq)
<i>meq_{gn}</i>	Quantidade de grupos obtidos pelo experimento com NaOH no método de Boehm (meq)
<i>mm</i>	Milímetros
<i>M_s</i>	Massa de adsorvente saturado (g)
<i>N_b</i>	Concentração da solução usada na titulação do método de Boehm (eq L ⁻¹)
<i>n_F</i>	Constante da isoterma de Freundlich
<i>nm</i>	Nanômetros

pH_{PCZ}	Ponto de carga zero
q_{ea}	Quantidade adsorvida de paracetamol no equilíbrio (mg g^{-1})
q_{max}	Constante que representa a quantidade máxima de adsorção obtida pela isoterma de Langmuir (mg g^{-1})
q_t	Quantidade adsorvida de paracetamol em qualquer instante t (mg g^{-1})
R	Constante dos gases ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
R^2	Coefficiente de correlação
t	Tempo (minuto)
T	Temperatura (K)
TDH	Tempo de detenção hidráulica (horas)
V	Volume de solução (L)
V_{al}	Volume da alíquota do filtrado utilizado no método de Boehm (mL)
V_{am}	Volume da solução padrão gasto nas titulações da amostra (mL)
V_b	Volume da solução padrão gasto nas titulações do branco (mL)
V_t	Volume de solução de usada no experimento do método de Boehm (mL)
V_r	Volume de solução regenerante (L)
ΔG°	Varição da energia livre de Gibbs padrão ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
ΔH°	Varição da entalpia padrão ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
ΔS°	Varição de entropia padrão ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O crescimento da população e a intensificação da agricultura e das atividades industriais têm acarretado impactos ambientais negativos originados dos descartes incorretos de resíduos no ambiente, que afetam tanto o ecossistema quanto a saúde e a qualidade de vida dos seres humanos.

Um dos maiores problemas originado dos impactos ambientais negativos é a falta de fornecimento de água potável de boa qualidade e nas quantidades necessárias em todo o mundo.

Recentemente, uma das questões relativas à qualidade da água potável diz respeito à presença de vários contaminantes ambientais originados do descarte nos recursos hídricos, destacando-se diversas fontes poluidoras, das quais, as principais podem ser de origem doméstica e/ou industrial. O esgoto doméstico, tratado ou *in natura*, pode conter vários resíduos de compostos que são utilizados diariamente pela população, dentre os principais destacam-se medicamentos (antibióticos, anti-inflamatórios, analgésicos, contraceptivos), cosméticos, produtos de limpeza, hormônios naturais e metabólitos de todos estes compostos (ONESIOS *et al.* 2009).

Dentre as diversas técnicas de tratamento de água que podem complementar o tratamento convencional, destacam-se a adsorção em carvão ativado. O carvão ativado já é utilizado em estação de tratamento de água (ETA) para a remoção de cianotoxinas e compostos capazes de conferir odor e gosto, sendo relativamente mais barato quando comparado com o uso e manutenção de membranas ou com a energia utilizada nos processos oxidativos avançados (TAMBOSI, 2008). Entretanto, são poucos os estudos com informações a respeito do uso de carvão ativado na remoção dos microcontaminantes de águas de abastecimento no Brasil.

Dentre os contaminantes encontrados em recursos hídricos merece atenção o paracetamol. Para se proceder à remoção eficiente de paracetamol é necessário que o carvão ativado tenha propriedades superficiais adequadas para maximizar a interação com o fármaco, além de porosidade apropriada (micro e mesoporosidade). Essas características podem ser obtidas por tratamentos de oxidação da superfície do

carvão, que alteram os grupos funcionais, introduzindo grupos funcionais oxigenados e fazendo com que este se torne mais ou menos básico (CABRITA, 2010).

1.1 Objetivo

O objetivo geral deste trabalho foi investigar o mecanismo de adsorção de paracetamol em carvão do coco de babaçu e carvão de coco de dendê, e dos adsorventes funcionalizados.

Para atingir este objetivo geral, alguns objetivos específicos foram delineados:

1.2 Objetivos Específicos

- Estudar a funcionalização química (HNO_3 e NaOH) e física (atmosfera inerte) do carvão ativado e avaliar como está pode afetar a adsorção de paracetamol;
- Caracterizar física e quimicamente o material funcionalizado;
- Avaliar experimentalmente o comportamento de adsorção de paracetamol em $\text{pH} = 2$, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCZ}}$ e $\text{pH} = 11$ por meio de:
 - Estudos cinéticos;
 - Estudos em equilíbrio;
- Avaliar os parâmetros termodinâmicos para os melhores resultados dos estudos cinéticos;
- Avaliar os modelos matemáticos existentes para cinética e isoterma a fim de representar, de forma significativa, os dados experimentais.
- Investigar o possível mecanismo de interação entre o paracetamol e os carvões ativados funcionalizados.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fármacos

Uma fórmula farmacêutica que contém um princípio ativo de origem natural ou sintética é denominada de medicamento. Este, por sua vez, é utilizado em humanos ou animais. As propriedades dos medicamentos permitem prevenir, tratar e aliviar os efeitos de enfermidades ou modificar funções fisiológicas. É importante saber que o medicamento industrializado é um produto científico híbrido, portanto, deve ser considerado nas suas dimensões de instrumento terapêutico (RODRIGUES, 2009). Fármacos, como anti-inflamatórios não-esteroidais (AINEs) e antibióticos, pertencem à classe de medicamentos usados extensivamente em todo mundo e seu consumo predominantemente em países desenvolvidos é estimado em várias centenas de toneladas por ano (FENT *et al.* 2006).

O mercado farmacêutico brasileiro alcançou, em 2013, crescimento acumulado de mais de 120%, desde 2008. De acordo com dados do IMS Health (2013), o faturamento do mercado de varejo farmacêutico em 2013 apresentou 70% de medicamentos com tarja e 30% de medicamentos isentos de receita.

A forte tendência de crescimento do mercado farmacêutico brasileiro fez com que o Brasil, em conjunto com China, Índia e Rússia fossem reconhecidos como os quatro países do mundo com maior perspectiva de crescimento do mercado farmacêutico, recebendo a designação de *Pharmerging Countries Tier 1* (China) e *Tier 2* (Brasil, Rússia e Índia), reconhecimento da crescente importância de tais países no mercado farmacêutico mundial.

Ainda de acordo com dados do IMS Health (2013), o mercado farmacêutico mundial totalizou cerca de US\$1 trilhão em 2013. Em 2011, os países mais desenvolvidos (Estados Unidos, Japão e os cinco principais países da Europa – França, Alemanha, Reino Unido, Itália e Espanha) representaram cerca de 60% do mercado, enquanto os *Pharmerging Countries* responderam por 20% deste mercado.

Entretanto, é estimado pelo IMS Health que o mercado mundial cresça entre 255 e 285 de bilhões até 2017 e que, deste crescimento, 70% será originado nos *Pharmerging Countries*, ao passo que os países desenvolvidos contribuirão com 26% deste total.

Desta forma, o aumento da produção de medicamentos acarretará a um maior consumo e como consequência, maiores quantidades de fármacos terão como destino o ambiente.

2.2. Contaminação por fármacos

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

Observa-se no desenho esquemático da Figura 1, que os medicamentos utilizados na medicina humana irão atingir as redes coletoras de esgotos, a partir de esgotos sanitários (domésticos e hospitalares), contaminando mananciais superficiais e subterrâneos. Contudo, a presença destes compostos nas águas subterrâneas pode ser devido a outras fontes, tais como lixiviações de aterros sanitários ou descarte de resíduos das indústrias farmacêuticas (HEBERER, 2002).

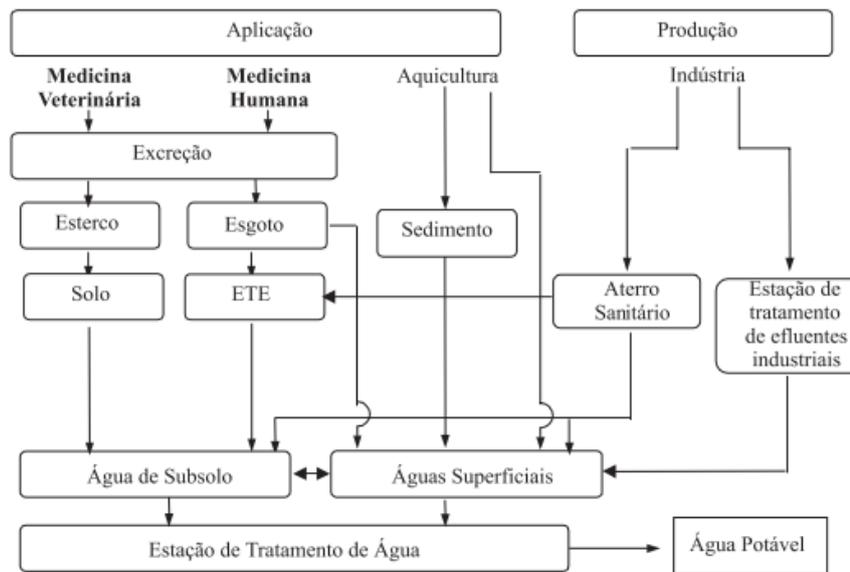


Figura 1 - Possíveis rotas de fármacos no ambiente.

Fonte: Bila e Dezotti (2003).

Geralmente, os fármacos são absorvidos pelo organismo e estão sujeitos a reações metabólicas. Entretanto, uma quantidade significativa dessas substâncias originais e seus metabólitos são excretados na urina, fezes ou esterco animal, sendo frequentemente encontrados nos esgotos sanitários (BILA e DEZOTTI, 2003). Resultados de estudos indicam a presença de alguns produtos farmacêuticos de diferentes classes terapêuticas em efluentes de estações de tratamento de esgotos (ETE) e tratamento de água (ETA), conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Fármacos encontrados em efluentes de estações de tratamento de água (ETA) e esgotos (ETE), com suas respectivas concentrações e referências.

Componente	Concentração Média (conc. máxima) dados em ng L ⁻¹		Local	Referência
	ETE	ETA		
Ácido Mefenâmico	133 (1440)	62 (366)	Reino Unido	(ASHTON <i>et al.</i> 2004)
	340 (396)	> LQ*	Reino Unido	(ROBERTS e THOMAS, 2006)
	107 (120)	-	Espanha	(RADJENOVIC <i>et al.</i> 2009)

Diclofenaco	424 (2349)	>LQ (568)	Reino Unido	(ASHTON <i>et al.</i> 2004)
	289 (598)	>LQ	Reino Unido	(ROBERTS e THOMAS, 2006)
	1320 (1600)	-	Espanha	(RADJENOVIC <i>et al.</i> 2009)
	7,7 (10,2) (Verão)	-	Coréia	(NAM <i>et al.</i> 2014)
	67,4 (232,7) Primavera	-	Portugal	(PEREIRA <i>et al.</i> 2015)
	183 (2400) Verão	-	Portugal	(PEREIRA <i>et al.</i> 2015)
Ibuprofeno	3086 (27256)	826 (5044)	Reino Unido	(ASHTON <i>et al.</i> 2004)
	2972 (4239)	297 (2370)	Reino Unido	(ROBERTS e THOMAS, 2006)
	2170 (31300)	-	Espanha	(RADJENOVIC <i>et al.</i> 2009)
	28,3 (71,5) (Verão)	-	Coréia	(NAM <i>et al.</i> 2014)
	2982,3 (6810) Primavera	-	Portugal	(PEREIRA <i>et al.</i> 2015)
	3920 (8600) Verão	-	Portugal	(PEREIRA <i>et al.</i> 2015)
Trimetoprima	70 (1288)	<LQ (42)	Reino Unido	(ASHTON <i>et al.</i> 2004)
	(271) 322	9 (19)	Reino Unido	(ROBERTS e THOMAS, 2006)
	20,4 (43)	-	Espanha	(RADJENOVIC <i>et al.</i> 2009)

*LQ : Limite de quantificação.

Por isso, atenção especial tem sido direcionada à presença destes compostos no ambiente aquático, uma vez que o aporte contínuo e a persistência de várias destas

substâncias farmacológicas podem comprometer a biota de forma negativa (FILHO *et al.* 2007).

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

Américo *et al.* (2012) avaliaram a presença dos compostos farmacológicos diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, paracetamol e piroxicam em amostras do afluente e efluente de uma ETE localizada no município de Três Lagoas / MS e atribuíram está presença a não eficiência do sistema de tratamento de esgotos do município.

2.3. Paracetamol

O paracetamol ou acetaminofeno apresenta-se como o fármaco mais versátil e mais usado no tratamento da febre (antipirético) e da dor (analgésico) em crianças, mulheres grávidas e idosos, mas sem propriedades anti-inflamatórias clinicamente comprovadas (RAO e NARASARAJU, 2006).

De acordo com informações da bula divulgada pela Anvisa (2009), o paracetamol é rápido e quase completamente absorvido pelo trato gastrointestinal após a administração oral. A concentração plasmática deste fármaco atinge seu pico entre 15 a 30 minutos após a ingestão e permanece por período de 4 a 6 horas. Após a ingestão, este medicamento é metabolizado no fígado e eliminado pelos rins. Cerca de 58 a 68% do paracetamol é excretado na urina durante o uso terapêutico (MUIR *et al.* 1997).

O paracetamol possui característica de ser um pó branco e cristalino, solúvel em água, álcool etílico, clorofórmio, glicerina e fracamente solúvel em éter etílico. Este fármaco apresenta fórmula molar $C_8H_9O_2$ (Figura 2) e massa molar igual a $151,16 \text{ g.mol}^{-1}$. O pKa do paracetamol a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ é 9,51 e em solução permanece estável entre pH 4,0 e 7,0, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O composto é estável a temperatura, luz e umidade (WINDHOLZ, 1976).

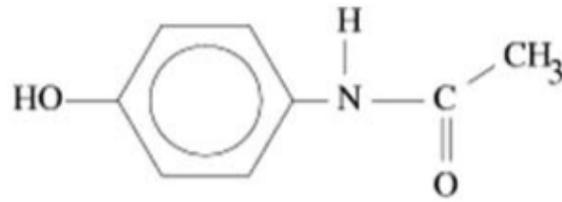


Figura 2 - Estrutura molecular do Paracetamol.

Fonte: Lorphenstri *et al.* (2006).

Devido à sua ampla utilização, o paracetamol têm se acumulado no ambiente aquático causado pela sua solubilidade e hidrofiliçidade. O uso indiscriminado e muitas vezes sem necessidade deste medicamento aumenta a preocupação pelo fato deste ser persistente ao tratamento de águas residuárias e água potável (WU *et al.* 2012).

Justificando mais uma vez que a principal rota de entrada de paracetamol no ambiente ocorre por meio das ETE e por não ser completamente removido pelos tratamentos convencionais aplicados, este já foi encontrado em diversos ambientes aquáticos, como demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Paracetamol encontrados em efluentes de estações de tratamento de esgotos, com suas respectivas concentrações e referências.

Componente	Concentração Média (conc. máxima) dados em ng L ⁻¹	Local	Referência
Paracetamol	59.000	Brasil	(GHISELLI e JARDIM, 2007)
	>20	Reino Unido	(ROBERTS e THOMAS, 2006)
	990 (11400)	Espanha	(RADJENOVIĆ <i>et al.</i> 2009)
	254,8 (481,6) (Inverno)	Coréia	(NAM <i>et al.</i> 2014)
	130	Brasil	(AMÉRICO <i>et al.</i> 2012)
	18,8	Itália	(RIVA <i>et al.</i> 2014)
	23.184,8 (48.878,0) Primavera	Portugal	(PEREIRA <i>et al.</i> 2015)
	28.685,3 (66.700,0) Verão	Portugal	

Na ETA o composto pode persistir durante os processos de tratamento mais comuns, em serviços públicos de água, podendo atingir a etapa de cloração. De acordo com Bedner e Maccrehan (2006), foram observados 11 produtos diferentes durante a cloração de acetaminofeno, incluindo as substâncias tóxicas N-acetil-p-benzoquinona imina (NAPQI) e 1,4-benzoquinona. Embora estas substâncias tóxicas possam existir apenas em níveis muito baixos na água potável e em águas residuárias, sua presença junto com vários outros produtos farmacêuticos merece uma análise mais aprofundada (BEDNER e MACCREHAN, 2006).

2.4. Processos de tratamento de efluentes

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

Os resíduos de medicamentos são encaminhados com o esgoto bruto para as estações de tratamento de esgoto (ETE); onde são, na maioria dos casos, submetidos a processos convencionais de tratamento. Contudo, os processos convencionais são baseados na degradação biológica dos contaminantes, não sendo eficientes na remoção de fármacos residuais por possuírem ação biocida ou estruturas químicas complexas não passíveis de biodegradação. De fato, diversos autores mostram a presença deste contaminante em efluentes de ETE (CASTIGLIONI *et al.* 2006; PAIVA *et al.* 2011; GÓMEZ-PACHECO *et al.* 2012; RADJENOVIC *et al.* 2009). Em seguida, são discutidos alguns deles.

Castiglioni *et al.* (2006) investigaram a ocorrência de 26 fármacos em seis estações de tratamento de esgoto na Itália. As ETEs eram equipadas com pré-tratamento e instalações de tratamento primário e secundário, ou seja, decantação primária e processos de lodos ativados. A carga total dos fármacos variou de 1,5 a 4,5 g / dia / 1000 habitantes em afluentes e 1,0 e 3,0 g / dia / 1000 habitantes em efluentes. A remoção total nas ETEs era na sua maioria inferior a 40%. As drogas residuais mais abundantes encontradas foram: Ciprofloxacina; ofloxacina; sulfametoxazol (antibióticos); atenolol (droga cardiovascular); ibuprofeno

(antiinflamatório); furosemda; hidroclorotiazida (diuréticos); ranitidina (droga gastrointestinal) e bezafibrato (regulador de lípidos).

Paiva *et al.* (2011) analisaram o efluente bruto e tratado pela estação de tratamento de esgotos do Hospital Geral Waldemar de Alcântara, em Fortaleza/CE. O tratamento dos esgotos sanitários do hospital foi feito em um reator anaeróbio de fluxo ascendente UASB de 35 m³ (TDH = 5 horas), seguido por um sistema de lodos ativados (reator aeróbio) de 24 m³ (TDH = 3,5 horas) a vazão de operação medida no período foi de 6,4 m³ h⁻¹. Os autores identificaram por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa a presença de 12 compostos de uso farmacêutico. Foi verificada remoção desprezível de ácido benzoico, cafeína, (4-bifenilil)-6-fenil benzoxazole (PBBO) e ácido fosfórico após o tratamento biológico; remoção eficiente de ácido octanóico, laurilamina dimetil e 3-etoxi-4-ácido madélico; remoção parcial de ácido bórico e di (2-etil hexil) ftalato (DEHP); aumento da concentração do composto diisobutilftalato (DIBP), decorrente da degradação parcial de outros compostos de estruturas que, no cromatograma, são interpretadas como DIBP.

Gómez-Pacheco *et al.* (2012) investigaram a eficiência da fotodegradação direta e indireta de tetraciclina (TCs) por meio de lâmpadas de média pressão Hanau TQ 150 lâmpadas de mercúrio (200-1000 W). Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a radiação da lâmpada de mercúrio de média pressão é eficaz na oxidação de TCs em fase aquosa, principalmente quando estes estão em baixas concentrações. A presença de H₂O₂ no meio aumentou substancialmente a taxa de degradação da TC e reduziu de forma significativa o tempo necessário para degradar 100% da concentração inicial da TC. A velocidade de foto-oxidação da TC foi superior em águas naturais do que em água ultrapura, devido à presença de matéria orgânica dissolvida, atuando como um fotossensibilizador e favorecendo a degradação indireta da TC pela formação de espécies de radicais, tais como HO •.

Radjenović *et al.* (2009) reportaram o desempenho de um sistema de lodo ativado (com fluxo diário de esgoto de 42.000 m³ dia⁻¹) em escala plena e dois biorreatores de membrana em escala piloto (MBR) (volumes de 3,6 m³ e 4,7 m³) no tratamento de águas residuárias municipais e industriais (indústria têxtil e principalmente farmacêutica). Os autores verificaram presença de analgésicos e dos anti-inflamatórios ibuprofeno (14,6 - 31,3 µg L⁻¹) e paracetamol (7,1 - 11,4 µg L⁻¹), antibiótico ofloxacina (0,89 - 31,7 µg L⁻¹), reguladores de lipídeos genfibrozila (2,0 -

5,9 $\mu\text{g L}^{-1}$) e bezafibrato (1,9 - 29,8 $\mu\text{g L}^{-1}$), atenolol β -bloqueador (0,84 - 2,8 $\mu\text{g L}^{-1}$), glibenclamida agente hipoglicêmico (0,12 - 15,9 $\mu\text{g L}^{-1}$) e diurético hidroclorotiazida (2,3 - 4,8 $\mu\text{g L}^{-1}$). Além disso, os autores detectaram ibuprofeno, cetoprofeno, diclofenaco, ofloxacina e azitromicina no lodo dos esgotos em concentrações de até 741,1, 336,3, 380,7, 454,7 e 299,6 ng g^{-1} de massa seca, respectivamente. Os autores concluíram que a tecnologia MBR geralmente supera o tratamento de lodos ativados na remoção dos fármacos de águas residuárias. Não houve remoção após o lodo ativado para mefenâmico, indometacina e gemfibrozil, para o diclofenaco houve remoção de 22%. A eliminação desses compostos mostrou-se recalcitrantes para o tratamento do lodos ativados, sendo que após o tratamento de MBR foi significativamente melhorada a remoção para 40, 65, 32 e 42%, respectivamente.

Outros processos podem ser incluídos para remoção de fármacos, tais como fitotratamento (ZHANG *et al.* 2014), coagulação (VIENO *et al.* 2006), radiação gama (OCAMPO-PÉREZ *et al.* 2011), osmose reversa (KIMURA *et al.* 2004) e osmose reversa e nanofiltração (KOSUTIC *et al.* 2007). No entanto, estes processos não são amplamente utilizados devido aos custos de implantação e operação de tais sistemas (FENT *et al.* 2006). Consequentemente, existe necessidade crescente de processos alternativos no tratamento de águas residuárias para remoção de fármacos que podem ser úteis como etapas de pré ou pós-tratamento do processo final.

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

Snyder *et al.* (2007) reportam que tanto o carvão ativado em pó (CAP) quanto o carvão ativado granular (CAG) são capazes de remover desreguladores endócrinos, produtos farmacêuticos e cosméticos, com eficiências de até 90% em estações de tratamento de água de abastecimento. Segundo esses pesquisadores, a aplicação de CAP em suspensão em águas de abastecimento mostra a capacidade de sorção de vários poluentes, tais como: diclofenaco (37%) ($C_0 \sim 2,4 \text{ mg L}^{-1}$); etinilestradiol (75%) ($C_0 \sim 1 \text{ mg L}^{-1}$) e estrona (85%) ($C_0 \sim 3 \text{ mg L}^{-1}$), com tempo de contato superior a 1h. Entretanto, vale ressaltar que as concentrações dos microcontaminantes utilizadas no trabalho são superiores às observadas no ambiente.

Chang *et al.* (2013) realizaram ensaios de adsorção do bisfenol-A ($C_0 = 7, 14, 27, 42$ e 55 mg L^{-1}) em carvão ativado em pó (100 mg L^{-1}) variando o tempo de

contato de 10 a 100 min. Tais pesquisadores concluíram que o tempo para atingir a máxima adsorção (~90%) foi de 20 minutos. O aumento da concentração inicial do BPA não interferiu na eficiência de adsorção, alegando que este aumento forneceu a força motriz necessária para vencer a resistência à transferência de massa do BPA entre as fases líquida e sólida.

2.5. Adsorção

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

Devido ao alto grau de purificação que pode ser alcançado, esse processo é geralmente utilizado como etapa final de uma sequência de tratamento. A utilização da tecnologia de adsorção para controle da poluição envolve adsorção tanto de compostos inorgânicos quanto orgânicos. Compostos orgânicos voláteis, pesticidas, fenóis e complexos orgânicos sintéticos são adsorvatos típicos (BAUTISTA-TOLEDO *et al.* 2005).

Estudos mostraram que o processo de adsorção de compostos orgânicos é considerado superior a outras técnicas de remoção. Isto é atribuído ao seu baixo custo, fácil disponibilidade, simplicidade do projeto, eficiência elevada, facilidade de operação e biodegradabilidade. A adsorção é uma alternativa atrativa para tratamento de águas contaminadas, especialmente se o adsorvente for barato e não exigir etapa adicional de pré-tratamento antes de sua aplicação (TABAK *et al.* 2009).

2.5.1 Tipos de adsorção

A adsorção pode ocorrer tanto por mecanismos físicos quanto por mecanismos químicos. No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (CHEREMISINOFF e ELLERBUSCH, 1978). Diferenças entre a adsorção física e química são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Principais diferenças entre adsorção física e química.

Critério	Adsorção Física	Adsorção Química
Adsorvente	Todos os sólidos	Alguns sólidos
Adsorvido	Todos os vapores	Alguns gases
Zona de temperatura	Baixa (próximo ao ponto de ebulição)	Geralmente alta
Quantidade adsorvida por unidade de massa	Alta	Baixa
Adsorção a baixa pressão	Baixa	Alta
Adsorção a alta pressão	Alta ($\rightarrow \infty$)	Ligeiro aumento
Especificidade	Baixa (toda superfície disponível)	Alta (adsorção só em centros ativos)
Cobertura superficial	Camadas múltiplas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Frequentemente irreversível
Calor de adsorção	Baixo (0,5-5 Kcal/mol)	Alto (5-100 kcal/mol)
Energia de ativação	Baixa (< 1 Kcal/mol)	Alta

Fonte: Figueiredo e Ribeiro (1989).

Os processos de adsorção química em que há formação de ligações químicas entre a superfície do adsorvente e o composto adsorvido levam vantagem quando há necessidade de purificação de compostos de elevado valor agregado, devido à alta seletividade. Para processos que se baseiam na adsorção física podem ser preferidos, uma vez que este processo é reversível e, portanto, os componentes adsorvidos podem ser recuperados por dessorção.

Couto Junior (2014) notou que a quantidade de paracetamol dessorvido é relativamente baixa em relação à quantidade adsorvida do paracetamol no carvão após realizar ciclos de adsorção/dessorção de paracetamol em carvão ativado de babaçu. O autor verificou a ocorrência de interações irreversíveis (quimissorção) entre as moléculas do paracetamol e o adsorvente, incapacitando que o fármaco seja completamente removido do carvão ativado.

2.5.2 Principais fatores que influenciam no processo de adsorção

Vários fatores afetam a adsorção, tais como estrutura do sólido, solubilidade do soluto, pH do meio e temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorvente também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e, conseqüentemente, maior será a adsorção (FOUST *et al.* 1982; SALAME e BANDOSZ, 2003).

A estrutura do sólido é particularmente essencial, pois afeta a seletividade do adsorvente. Duas características do sólido são importantes e influenciam conjuntamente na adsorção: área específica e tamanho dos poros (BONI, 2012).

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

De acordo com Suzukl (1990), o tamanho dos poros de um adsorvente determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato no seu interior, logo, a distribuição de tamanho dos poros é outra importante propriedade para caracterizar a capacidade de adsorção.

Os poros podem ser classificados em função do diâmetro como microporos, mesoporos ou macroporos, conforme classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1985) (Tabela 4).

Tabela 4 - Classificação dos poros de acordo com o diâmetro.

Tipos de poros	Diâmetro (Å)
Microporos	$\Phi_m < 20$
Mesoporos	$20 < \Phi_m < 500$
Macroporos	$\Phi_m > 500$

Fonte: IUPAC, (1985).

Os poros classificados como microporos, com diâmetro menor que 20 Å, contribuem para a maioria da área específica, que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases, solventes comuns e alguns tipos de fármacos como cafeína, com dimensões de 10,6 Å x 8,5 Å (GALHETAS *et al.* 2014b), e ibuprofeno com 13,0 Å x 5,2 Å (MESTRE *et al.* 2007). Poros classificados como mesoporos, com diâmetro entre 20 – 500 Å, são importantes para adsorção de moléculas maiores como corantes e diversos medicamentos e proporcionam a maioria da área específica para carvões impregnados com produtos químicos como constatado por Khalili *et al.* (2000) com aumento na mesoporosidade de 0,084 (cm³ g⁻¹) para 1,133 (cm³ g⁻¹) após impregnação do carvão com ZnCl₂. Os macroporos, com diâmetro maior do que 500 Å, são normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

Além disso, os adsorventes devem proporcionar, no leito, pequena queda de pressão, apresentar boa resistência mecânica para suportar o manuseio e serem seletivos a solutos específicos (FOUST *et al.* 1982). Para Gomide (1988) um adsorvente deve reunir características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química, densidade e área interfacial para que um adsorvente seja comercialmente importante.

Dentre as condições operacionais, o efeito da temperatura é um dos mais importantes sobre processos de adsorção, pois afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção. Segundo Cooney (1999), o aumento da temperatura aumenta a energia vibracional da molécula adsorvida, possibilitando, conseqüentemente, a dessorção desta da superfície do material, processo mais predominante em adsorção física, que têm como característica ocorrer em baixas temperaturas (RUTHVEN, 1984). Ao contrário da adsorção física, as temperaturas deste processo na adsorção química são altas, porém, é necessário que a reação seja conduzida em uma faixa de temperatura na qual a quimissorção dos reagentes é apreciável, ocorrendo formação de apenas uma camada (monocamada) (FOUST *et al.* 1982).

De fato, Guedidi *et al.* (2013) verificaram que o aumento da temperatura de 298 K para 328 K aumenta a capacidade de adsorção de 130 para 180 mg g⁻¹ em um carvão comercial para adsorção de ibuprofeno, possivelmente indicando um processo quimissorativo.

Outro fator importante é o pH. Na verdade, o pH do meio influencia a capacidade de adsorção principalmente quando o adsorvato é ionizável ou apresenta densidade eletrônicas distintas, como é o caso de muitas moléculas orgânicas. Por outro lado, a carga positiva ou negativa do adsorvente é proporcional ao pH da solução. Um índice adequado que revela a propensão da superfície e se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor de pH requerido para que a carga elétrica líquida da superfície seja zero. Este valor é chamado ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Valores de pH inferiores ao pH_{PCZ} indicam que a carga superficial é positiva e, portanto, a adsorção de ânions é favorecida. Para valores de pH superiores ao pH_{PCZ} a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (AL-DEGS *et al.* 2000), conforme apresentado na Figura 3.

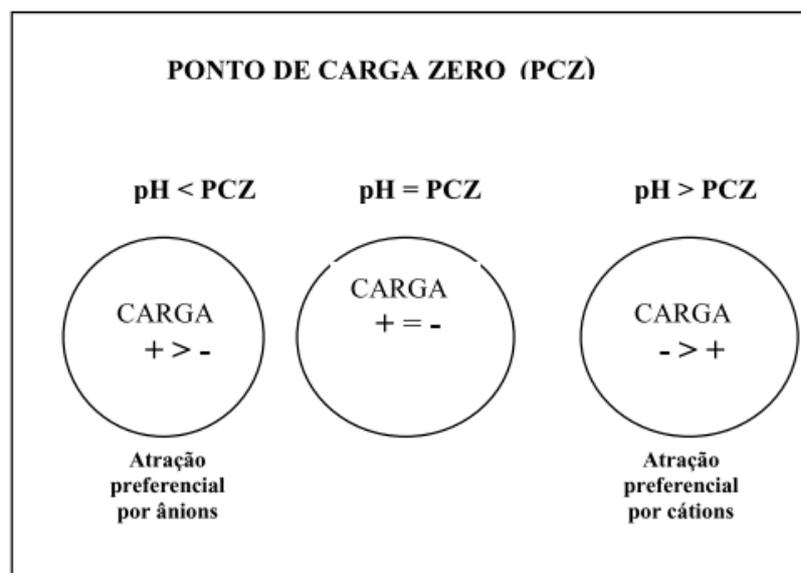


Figura 3 - Cargas de superfícies do CA de acordo com o pH_{PCZ} .

Fonte: Fernandes (2008).

Assim sendo, um processo de adsorção eficiente ocorre com adsorventes de características texturais e químicas específicas, além de pH e temperatura do meio adequados. Tempo contato requerido, agitação e presença de compostos que competem pelos mesmos sítios de adsorção, atuando diretamente na eficiência da adsorção (KURODA *et al.* 2005). Há diversos adsorventes comerciais, dentre os quais destacam-se sílica-gel, alumina ativada, carvão ativado, aluminossilicatos cristalinos ou zeólitas (RUTHVEN, 1984).

2.6. Carvão ativado

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado em processo de remoção e purificação. Tal material provém da pirólise e carbonização de materiais carbonáceos, como antracito, lignita, madeira, cascas e caroços de frutos, petróleo e polímeros sintéticos. Durante a pirólise, a fração volátil e substâncias de baixa massa molar é removida (SUZUKI, 1990).

Os carvões ativados podem ser fabricados na forma de pó ou na forma granular, a partir de uma variedade de matérias-primas. O carvão ativado granular (CAG) é considerado como o melhor adsorvente para eliminação de compostos, tais como: subprodutos derivados da desinfecção, que incluem os trihalometanos e outros compostos clorados; compostos aromáticos e poliaromáticos; pesticidas; herbicidas; detergentes; e matéria orgânica natural, causadora da cor, odor e sabor das águas naturais. O carvão ativado em pó é usado com os mesmos propósitos que o carvão ativado granular (CAG). A diferença está no tamanho (aproximadamente 44 μm do pó versus 0,6 - 4 mm do granular), que permite velocidades de adsorção mais rápidas. Os carvões ativados em pó são utilizados, geralmente, como aditivos em batelada na separação e concentração de produtos em áreas tão diversas como alimentação, produtos farmacêuticos, químicos, petróleo, energia nuclear e indústrias automotivas (CASTILLA, 2004).

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

O processo de produção do carvão ativado envolve duas etapas principais: a carbonização ou pirólise da matéria-prima; e a ativação do material carbonizado (EL-HENDAWY *et al.* 2008).

A ativação é o processo subsequente à pirólise (carbonização) e consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando ao aumento da área específica. É a etapa fundamental, na qual será promovido aumento da porosidade do carvão. Deseja-se, no processo de ativação, o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área específica, atividade química da superfície,

resistência mecânica, dentre outros) de acordo com a configuração requerida para uma aplicação específica (SOARES, 2001).

Na Tabela 5 são apresentadas vantagens e desvantagens das técnicas de funcionalizações subsequentes à ativação, modificando a estrutura do carvão ativado por processos químicos ou físicos.

Tabela 5 - Técnicas de modificação da estrutura do carvão ativado: vantagens e desvantagens.

Tratamento	Vantagem	Desvantagem
Ácido	Aumento do grupo superficial ácido na superfície do carvão ativado e aumento da habilidade de ligação com espécies metálicas.	Pode diminuir a área específica BET e o volume do poro. Pode apresentar efeito adverso na captura de orgânicos.
Básico	Aumenta a captura de orgânicos.	Pode diminuir a captura de íons metálicos.
Impregnação de material extra	Aumento da capacidade de oxidação catalítica.	Pode diminuir a área de superfície BET e volume do poro.
Calor	Aumento da área específica BET e volume do poro.	Diminui o oxigênio dos grupos funcionais superficiais.

Fonte: Yin *et al.* (2007).

Os diferentes métodos para realizar tratamento com agentes oxidantes formam grupos superficiais oxigenados. Os tratamentos introduzem complexos oxigenados em sua superfície, podendo ser ácidos, básicos e neutros (BANSAL *et al.* 1988).

Grupos ácidos como carboxílicos, hidroxílicos, fenólicos, lactonas e quinonas são introduzidos na superfície dos carvões quando tratados com diferentes agentes oxidantes. A fixação de grupos ácidos na superfície dos carbonos tornam estes mais hidrofílicos e, também, afetam sua área específica e a textura dos poros, diminuindo o pH do potencial de carga zero e aumentando a densidade de carga superficial

(MORENO-CASTILLA *et al.* 1998; LOPEZ-RAMON *et al.* 1999; MORENO-CASTILLA, 2004).

Ao mesmo tempo, a basicidade da superfície diminui, sugerindo que os sítios superficiais básicos são essencialmente do tipo de Lewis, associados com as regiões ricas em elétrons π nos planos basais. Então, o aumento na quantidade de oxigênio acarreta a diminuição na densidade eletrônica nos planos basais, conseqüentemente, reduzindo a basicidade da superfície (MONTES-MORAN *et al.* 1998).

A mudança na superfície química dos carbonos devido à formação de grupos ácidos oxigenados afeta o comportamento das amostras. No caso da adsorção de compostos inorgânicos (soluções aquosas) em carbono, a natureza química do adsorvente, determinada pela quantidade e natureza dos grupos superficiais em sua superfície, tem em geral mais influência que a sua área específica e sua porosidade (LEON *et al.* 1994).

Na Tabela 6 são apresentados exemplos de adsorção em materiais funcionalizados.

Tabela 6 - Pesquisas recentes na modificação da superfície de materiais adsorventes.

Autores	Adsorvente	Funcionalização	Espécie removida	Efeito na capacidade de adsorção
(GUILARDUCI <i>et al.</i> 2006)	Carvão ativado comercial produzido por Fluka	CAB1, carvão tratado com solução de KOH	fenol	As amostras CAB1 e CAB2 apresentaram igual composição da superfície (sem sítios ácidos). A capacidade de adsorção em pH=6 para CAB (3,731 mmol g ⁻¹) e CAH (2,316 mmol g ⁻¹) sugeriu que a ausência de grupos
		CAB2, carvão tratado com NaOH 1 mol L ⁻¹ ; CAH, carvão tratado com H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ .		

				ácidos favorece a adsorção de fenol.
(WIBOWO <i>et al.</i> 2007)	Carvão Ativado comercial	Tratamentos: ácido: HNO ₃ 12 mol L ⁻¹ ; básico: (NaOH + HCl); térmico: reator tubular (fornalha em forma de tubo) com escoamento de N ₂ a 800 °C por 3 h	benzeno e tolueno em soluções aquosas.	O tratamento térmico aumentou a basicidade do carvão e o tratamento com HNO ₃ não aumentou a capacidade de adsorção devido ao aumento dos grupos oxigenados de superfície.
(CABRITA, 2009)	Carvões comerciais Norit e Aquasorb 2000	N-Fe10 impregnado com 10% de Fe no carvão Norit; Q-Fe10 impregnado com 10% de Fe no carvão Aquasorb.	Paraceta mol em solução aquosa	A adsorção de N ₂ mostrou que o ferro da Q-Fe10 fica localizado nos supermicroporos, enquanto que N-Fe10 fica nos mesoporos. Q-Fe10 permite uma melhor difusão do adsorvato para a estrutura porosa do carvão. Isto implica que este, têm uma química de superfície menos hidrofóbica que a N-Fe10.

(CECHINEL <i>et al.</i> 2014)	Carvão ativado comercial de ossos bovino	Tratamento ácido com HNO ₃ 0,2 mol L ⁻¹ .	Chumbo em solução aquosa	O tratamento químico com HNO ₃ removeu fósforo e cálcio da composição química elementar, aumentou a microporosidade. 60% do chumbo presente na solução foram adsorvidos pelo carvão ativado em 6 horas.
(COUTO <i>et al.</i> 2015)	Carvões comerciais de dendê, babaçu e Norit	Funcionalização física com atmosfera inerte com N ₂ em temperatura de 700 °C por 3 h com vazão de 160 mL min ⁻¹ .	Cafeína em solução aquosa	Alta adsorção de cafeína pode estar associado há menor presença de grupos superficiais de oxigênio, que parecem interferir negativamente e há maior presença de grupos superficiais de nitrogênio que interferiram positivamente na capacidade global de adsorção do carvões tratados em atmosfera inerte.

Alguns autores realizam a carbonização e a funcionalização dos carvões como Cabrita *et al.* (2010), que utilizaram resíduos de pó de cortiça (com sigla CC) e caroço do pêssego (CP), ambas com funcionalização química com K₂CO₃; poli

(tereftalato de etileno) – garrafas PET (PP) com funcionalização física; além de dois carvões ativados comerciais comumente usados no tratamento de água e obtidos a partir de ativação física de carvão (B) e madeira (NS) foram selecionados para fins de comparação.

Os autores verificaram que a ativação modificou as estruturas dos resíduos ocorrendo semelhanças na porosidade de adsorventes preparados a partir dos mesmos procedimentos de ativação. De acordo com os autores, a ativação química leva a carbonos com rede de microporos estreitas, enquanto a ativação física parece ampliar as dimensões dos microporos.

2.7. Carvão ativado na remoção de fármacos

A capacidade de adsorção dos carvões ativados varia, dependendo das características dos materiais, da extensão das alterações químicas, e da concentração de adsorvato. Assim certas modificações nos adsorventes também podem melhorar a afinidade e a capacidade de adsorção (BABEL e KURNIAWAN, 2003).

Choi *et al.* (2006) alcançaram eficiências de remoção de bisfenol-A ($C_o = 1,05 \mu\text{g L}^{-1}$) e nonilfenol ($C_o = 5,02 \mu\text{g L}^{-1}$) na faixa de 15 a 40% com tempos de contatos de 15 min utilizando carvão ativado em pó (CAP) feito a partir de pó de serra (Samchunri Inc., Seoul, Coréia) em doses variadas (3 a 10 mg de CAP por litro de solução). Quando os autores aplicaram doses de 30 mg L^{-1} de CAP, o nonilfenol foi completamente removido. Os pesquisadores comentam que de todos os microcontaminantes estudados, o nonilfenol apresentou maior valor de K_{ow} com 5,99 (grau de afinidade) e desta forma correlacionam sua elevada eficiência de remoção por adsorção com seu elevado valor de K_{ow} .

Liu *et al.* (2009) estudaram a remoção de bisfenol-A utilizando dois tipos de carvões ativados comerciais (W20 e F20). Os resultados indicaram que o carvão W20 e sua amostra modificada termicamente com N_2 (W20N) obtiveram maiores capacidade de adsorção com valores de $382,12$ e $432,34 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Os autores também verificaram que a quantidade adsorvida permanece praticamente igual com o aumento de pH 5,0-9,0, porém em pH de 11,0, a capacidade de adsorção diminui nos dois carvões ativados.

Baccar *et al.* (2012) estudou a adsorção de ibuprofeno, cetoprofeno, naproxeno e diclofenaco em um carvão ativado de caroço de azeitona, em diferentes

pHs. As capacidades de adsorção do carvão para as quatro fármacos foi diferente, sendo que em pH 2,01 e 4,12, obteve-se maior eficiência de remoção com valor aproximado de 95% para diclofenaco e menor valor de 70% para ibuprofeno; para o pH 8,61 a maior remoção foi para o diclofenaco com 80% e menor remoção para o ibuprofeno com 30% de remoção. As maiores remoções em pH ácido se deve aos valores de pKa e de pH_{PCZ} (5,03), que em valores acima de do pKa e do pH_{PCZ} as superfícies se tornam negativa e ocorre repulsão eletrostática entre adsorvente e adsorvato. Além disso, o coeficiente octanol / água para o diclofenaco é maior que dos outros fármacos com valor de 4,51, o que poderia contribuir a remoção do fármaco pelo carvão ativado.

Erba *et al.* (2012) avaliaram a capacidade de um filtro ecológico seguido por um filtro de carvão granular de casca de coco, biologicamente ativado, na remoção de quatro compostos farmacológicos. Os autores monitoraram turbidez, cor aparente e cor verdadeira e coliformes totais e termotolerantes para verificar a eficiência dos filtros e obtiveram remoção de 97,43% de diclofenaco, 85,03% de ibuprofeno, 94,11% de naproxeno e 84,07% de paracetamol, possivelmente ocasionada pelas diferenças nas propriedades dos fármacos com o carvão ativado.

Huang *et al.* (2014) investigou a adsorção de tetraciclina (TC) e ciprofloxacina (CPX) sobre carvão ativado preparado a partir de lignina impregnada por H_3PO_4 . Verificou que o carvão ativado preparado têm uma estrutura porosa, com área específica de $931,53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pH_{PCZ} de 2,61 e grupos funcionais ácidos de $3,8977 \text{ mmol g}^{-1}$ e grupos básicos de $0,1755 \text{ mmol g}^{-1}$. Em pH de 5,5 a capacidade de adsorção foi de $317,5 \text{ mg g}^{-1}$ para TC e de $318,1 \text{ mg g}^{-1}$ para CPX. A termodinâmica mostrou que a adsorção foi espontânea e favorável. Estes resultados sugerem que o carvão ativado impregnado é ser um adsorvente eficaz para a remoção de TC e CPX

Desta forma, observa-se a utilização crescente de diferentes tipos de carvão para a remoção de fármacos.

2.8. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção revela a influência do tempo de contato entre o adsorvato e adsorvente e a quantidade adsorvida até o tempo de equilíbrio. Esta cinética é determinada pelos seguintes fenômenos (WEBER e SMITH, 1986):

- difusão das moléculas do seio da fase fluída para a região interfacial envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorvato) pelo seio da solução líquida para a camada limite ao redor da partícula sólida do adsorvente;
- difusão das moléculas na superfície: corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa);
- difusão das moléculas no interior dos poros: envolve o transporte do adsorvato pelos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular por meio do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna);
- ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente.

Como já esperado, fatores como concentração inicial de adsorvato, temperatura e pH da solução, além da quantidade e diâmetro das partículas de adsorvente influenciam na cinética de adsorção. Para melhor descrever tais influências na velocidade de adsorção há modelos matemáticos (HO, 2006).

A quantidade de adsorvato adsorvido é determinada a partir da Equação 1.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{M} V \quad (1)$$

Em que:

q_t = quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t (mg g^{-1});

C_0 = concentração inicial de adsorvato no tempo t (mg L^{-1});

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

V = volume de solução de adsorvato (L);

M = massa de carvão ativado utilizado (mg).

Há diversos modelos que são utilizados para estudo da cinética nos processos de adsorção em fase líquida. Alguns destacam-se pela simplicidade e fácil interpretação, como é o caso do modelo cinético de pseudo-primeira ordem e do modelo cinético de pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1999).

2.8.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

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

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

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

Em que:

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

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

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

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

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

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

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

Em muitos casos, a equação de Lagergren não se ajusta bem para toda faixa de tempo de contato, pois é aplicável apenas para estágios iniciais da adsorção (HO e MCKAY, 1999).

2.8.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem parte do princípio de que o comportamento de adsorção é controlado por uma reação de segunda ordem, ou seja, uma reação na qual há dependência da velocidade com o quadrado da concentração do reagente. Este modelo assume que a quimissorção pode ser a etapa de controle da velocidade dos processos de adsorção, expressa na Equação 4 (HO e MCKAY, 1999).

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

Em que:

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

Integrando a Equação (4) de $t = 0$ a $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, é possível obter a forma linearizada da equação, dada pela Equação 5.

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

Em que:

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

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

Ruiz *et al.* (2010) avaliaram a remoção de paracetamol em solução aquosa utilizando carvão granular comercial (B) e um carvão modificado (Box) com persulfato de amônia. Os autores obtiveram os melhores resultados cinéticos para os modelos de pseudo-segunda ordem, com maior valor de k_2 para B ($1,00 \times 10^4 \text{ g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) comparado àquele obtido para Box ($0,54 \times 10^4 \text{ g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Possivelmente, o carvão funcionalizado possui muitos grupos superficiais e o excesso destes grupos pode dificultar a velocidade de difusão nos canais dos adsorventes. Além disso, a

cinética de pseudo-segunda ordem se relaciona à adsorção em sítios específicos, ou seja, há a contribuição significativa da quimissorção (RUTHVEN, 1984). Assim sendo, o trabalho de Ruiz *et al.* (2010) indica a quimissorção como uma etapa importante na retenção do fármaco.

2.9. Isotermas de adsorção

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

As isotermas de adsorção indicam:

- como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

As isotermas podem ter diferentes formas, como apresentado na Figura 4 (RUTHVEN, 1984).

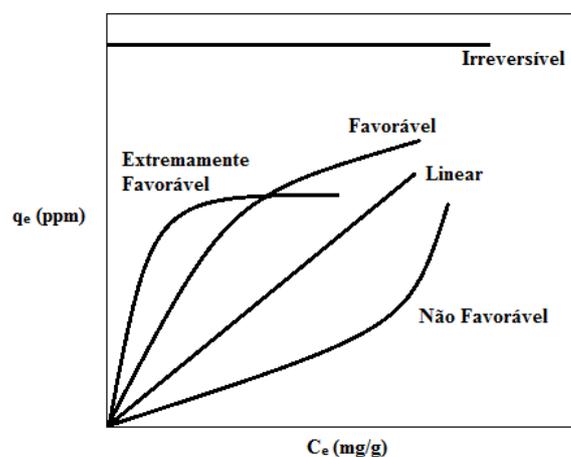


Figura 4 - Tipos de isotermas em fase líquida.

Fonte: MCCABE *et al.* (1993).

A isoterma linear, que sai da origem do gráfico, indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração de adsorvato no fluido, não prevendo, portanto, a saturação. As isotermas côncavas são chamadas de favoráveis, por removerem quantidades relativamente altas, mesmo em baixos níveis de concentração do adsorvato no fluido. As isotermas convexas são chamadas de desfavoráveis, ou não favoráveis, devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações.

Ribeiro *et al.* (2011) verificou uma adsorção favorável de paracetamol em esponja vegetal e bagaço de cana-de-açúcar, como observa-se na Figura 5.

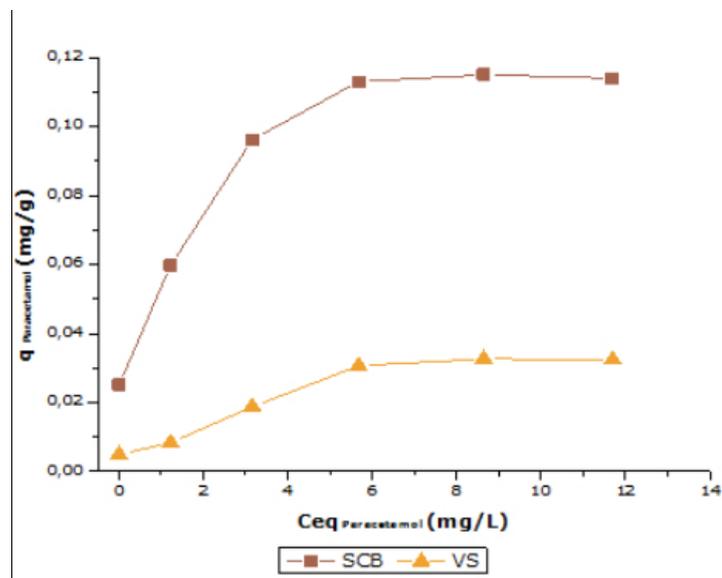


Figura 5 - Isoterma de adsorção de paracetamol em bagaço de cana-de-açúcar (SCB) e esponja vegetal (VS).

Em adsorção de fármacos a tendência que se observa é uma isoterma favorável como constatado nas pesquisas de Önal *et al.* (2007) com naproxeno sódico, Antunes *et al.* (2012) com diclofenaco, Huang *et al.* (2014) com tetraciclina e ciprofloxacina, entre outros.

2.9.1 Isotermas de Langmuir

Mediante a aplicação do modelo de Langmuir pode-se estimar a capacidade de adsorção em carvões e o tipo de interações adsorvato-adsorvente. Neste modelo, a atração entre o adsorvato e a superfície do adsorvente baseia-se principalmente em

forças eletrostáticas ou de Van Der Waals (LANGMUIR, 1918). O modelo tem como base as seguintes premissas:

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

A equação geral do modelo é apresentada pela Equação 6 (LANGMUIR, 1918).

$$q_{eq} = \frac{q_{max}C_e}{1 + k_L C_e} \quad (6)$$

Em que:

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

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

k_L é a constante da isoterma de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção (L mg⁻¹);

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

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

Mestre *et al.* (2009) estudaram a cinética de remoção do ibuprofeno em carvão ativado preparado a partir de resíduos da cortiça e plásticos e obtiveram ajuste com o modelo de Langmuir como melhor resultado. Neste estudo, os valores para constante da isoterma de Langmuir, k_L que está relacionada com a energia de adsorção, foram 0,486 e 0,283 L mg⁻¹ para os carvões de cortiça e plástico,

respectivamente, o que sugere a afinidade de adsorção do ibuprofeno para ambos adsorventes.

Ribeiro *et al.* (2011), ao realizar adsorção de paracetamol em esponja vegetal e bagaço de cana-de-açúcar verifica que o modelo de Langmuir teve o melhor ajuste com capacidade máxima de adsorção de 120,5 e 37,5 $\mu\text{g g}^{-1}$, para bagaço de cana e esponja vegetal, respectivamente.

2.9.2 Isotermas de Freundlich

A isoterma de Freundlich é utilizada para baixas concentrações de soluto (soluções diluídas) considerando distribuição exponencial de valores de adsorção. É um modelo empírico que considera um adsorvente com superfície heterogênea, formação de multicamadas pelo soluto e processo de adsorção reversível. A equação do modelo é dada pela Equação 7.

$$q_{eq} = k_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (7)$$

Em que:

q_{eq} é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (g de adsorvato g de adsorvente⁻¹);

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

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

Nota-se que os dados experimentais para adsorção de fármacos são melhor representados pelo modelo de Langmuir (BACCAR *et al.* 2012; CABRITA *et al.* 2010; COUTO *et al.* 2015; GALHETAS *et al.* 2014a; MESTRE *et al.* 2007; RUIZ *et al.* 2010), enquanto que fenóis têm maiores tendências ao modelo de Freundlich (ABDALLAH, 2013; CLAUDINO, 2004; KILIC *et al.* 2011; SALAME e BANDOSZ, 2003).

2.10. Estudos termodinâmicos

A termodinâmica trata do fluxo de energia em condições de equilíbrio ou próximas das de equilíbrio e das propriedades associadas aos estados de equilíbrio da matéria (BAUMAN, 1972). O cálculo dos parâmetros termodinâmicos variação de entalpia (ΔH°), energia livre de Gibbs (ΔG°) e entropia (ΔS°) é importante porque indica se o processo é favorável ou não do ponto de vista termodinâmico e se a adsorção ocorre com absorção ou liberação de energia. Os valores destes parâmetros são os reais indicadores para aplicação prática do processo, pois indicam informações sobre o estado final de um sistema (WEBER, 1972).

A variação da energia livre padrão (ΔG°) é calculada pela Equação 8, após a determinação da constante de equilíbrio pela Equação 9 (ABOLLINO et al., 2003).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (8)$$

$$K_d = \frac{q_{eq}}{C_e} \quad (9)$$

Em que:

R = constante dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$);

T = temperatura (K);

K_d = constante de equilíbrio termodinâmico;

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

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

Os valores da constante de equilíbrio para cada temperatura são dispostos no gráfico $\ln(K_d) \times 1/T$ e, desta forma, pode-se determinar os valores de ΔH° e ΔS° , pela inclinação e pelo interseção da reta com o eixo das ordenadas conforme apresentado na Equação 10 (RAJI & ANIRUDHAN, 1998).

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (10)$$

Em que:

T = temperatura do sistema (coloque a unidade K);

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

Valores negativos para ΔG° acompanhados de valores positivos para ΔS° caracterizam um processo de adsorção espontâneo (DAI, 1998). Valores positivos para ΔS° sugerem aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorbato e no adsorvente. Quanto ao ΔH° , valores negativos confirmam a natureza exotérmica do processo, enquanto valores positivos indicam que o processo é endotérmico. Em um processo exotérmico, a adsorção do componente em estudo diminui com a temperatura, enquanto que em um processo endotérmico ocorre o contrário (RAJORIYA *et al.* 2007).

Guedidi *et al.* (2013) utilizaram amostras de carvão ativado comercial para adsorção de ibuprofeno. Os parâmetros termodinâmicos de adsorção foram calculados a partir das isotermas obtidas a temperatura de 298, 313 e 328 K. A adsorção de ibuprofeno em carvão ativado é endotérmica, espontânea ($\Delta G^\circ = - 1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$), e promovido em pH ácido por meio de interações dispersivas. Tal fato indica que, realmente a adsorção de fármacos é favorável e que determinados grupos funcionais são importantes para a realização de processos espontâneos. Além disso, tal fenômeno sugere significativa adsorção química, que geralmente é endotérmica (RAJORIYA *et al.* 2007).

2.11. Mecanismo de adsorção de fármacos

Apesar da quantidade de estudos reportados na literatura técnico-científica sobre fatores que influenciam o processo de adsorção de fármacos, seu mecanismo ainda não é completamente entendido, pois envolve tanto as propriedades superficiais quanto a estrutura dos poros.

De acordo com Terzyk *et al.* (2011), é difícil determinar os mecanismos de adsorção em soluções aquosas em uma escala real. Um dos problemas encontrados é que não se conhece um método que forneça distribuição do tamanho dos poros adequado para os carvões ativados, uma vez que esta é geralmente calculada usando isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , simulando para o modelo de poros tipo fenda. Além disso, é difícil avaliar toda a composição química da superfície de carvões ativados.

Tambosi (2008) avaliou a eficiência de remoção de acetaminofeno, cetoprofeno, naproxeno, sulfametoxazol e trimetoprima por meio da adsorção de carvão ativado Norit® 830 GAC em ensaios cinéticos em batelada. O autor verificou

eficiência de remoção superior a 90% para todos os compostos usando o carvão Norit® 830 GAC e estado de equilíbrio da adsorção após 6 h do início dos ensaios em batelada. A eficiência de remoção aumentou rapidamente na primeira hora para todos os compostos, atingindo 67,55% para acetaminofeno, 49,92% para cetoprofeno, 66,27% para naproxeno, 66,03% para sulfametoxazol e 52,85% para trimetoprima.

Villaescusa *et al.* (2011) investigaram o potencial de uso de alguns resíduos vegetais (talo de uva, casca da árvore yohimbe e cortiça) para remoção de paracetamol em água. O biossorbente mais eficaz foi o talo de uva com adsorção de $1,74 \text{ mg g}^{-1}$, para a cortiça foi de $0,99 \text{ mg g}^{-1}$ e a casca de yohimbe foi de $0,77 \text{ mg g}^{-1}$. De acordo com cálculos de modelagem, os autores notaram interações π entre anéis aromáticos do paracetamol com o da lignina presente nos talos de uvas, juntamente com as pontes de hidrogênio, são os prováveis mecanismo de adsorção. Além disso, os autores verificaram contribuição do efeito hidrofóbico que acompanha a associação do paracetamol na água.

Galhetas *et al.* (2014b) realizaram a funcionalização de resíduos de pinos, sendo que inicialmente foi funcionalizado em meio físico (Pi:fa) colocado em um gaseificador de leito fluidizado em escala piloto até $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, foi realizado funcionalização em meio químico, com K_2CO_3 em concentração de 1 mol L^{-1} e 3 mol L^{-1} , finalizando com uma calcinação em $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (Pi:fa/1:1/800 e Pi:fa/1:3/800) e $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (Pi:fa/1:1/900 e Pi:fa/1:3/900). Os autores pesquisaram as dimensões de acetaminofeno e correlacionaram com a distribuição de tamanho de microporos dos materiais, permitindo melhor compreensão de como a textura influencia no mecanismo de adsorção. Os autores verificaram que as amostras funcionalizadas em meio físico e químico elevaram a porosidade e as amostras que foram calcinadas a 800 e $900 \text{ }^\circ\text{C}$ tiveram um desenvolvido da rede de mesoporos com alta porcentagem de microporos. As amostras preparadas em laboratório mostraram capacidade de adsorção do paracetamol de 180 mg g^{-1} , 212 mg g^{-1} , 222 mg g^{-1} , 208 mg g^{-1} , para Pi-fa/1:1/800, Pi-fa/1:3/800, Pi-fa/1:1/900 e Pi-fa/1:3/900, respectivamente, similar aos carvões comerciais Quimitejo (170 mg g^{-1}) e Norit (225 mg g^{-1}).

Os coeficientes de menor afinidade de adsorção observada para as amostras feitas em laboratório foram correlacionadas com as dimensões dos microporos mais estreitos e as dimensões críticas de espécies monômero e dímero (Figura 6) presentes

em solução de acetaminofeno nas condições experimentais utilizadas. A maior afinidade do acetaminofeno foi relacionado com uma distribuição de tamanho de microporos centrado em larguras de poros próximo de 0,7 nm Mestre *et al.* (2009) verificou o mesmo tamanho de poro para melhor adsorção de ibuprofeno.

Assim, enquanto que no caso de materiais feitos no laboratório, o acetaminofeno foi adsorvido principalmente nos microporos maiores, no caso de carvões comerciais uma percentagem considerável de espécies foi adsorvida nos microporos mais estreitos, o que justifica a afinidade mais elevada (valores k_L) determinado pelo ajuste da equação de Langmuir para as isotermas de adsorção em fase líquida. Para resultados termodinâmicos, o aumento de temperatura levou à maior capacidade de adsorção em monocamada, provavelmente, devido ao fácil acesso das espécies de acetaminofeno aos supermicroporos.

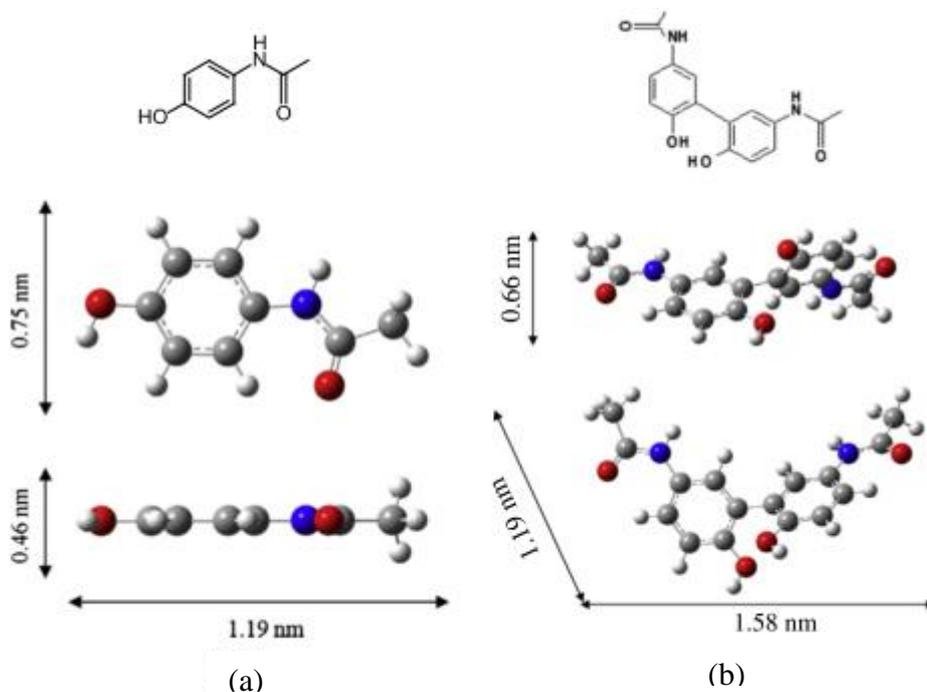


Figura 6 - Dimensões moleculares de paracetamol em seu (a) monômero e (b) as formas de dímero.

Fonte: Galhetas *et al.* (2014a)

Couto Jr. *et al.* (2015) determinaram a influência da dureza da água e pH de águas superficiais na adsorção da cafeína em carvões ativados (DD: coco de dendê e BB: coco de babaçu) e carvão comercial (NO: Norit1GAC 1240 *plus*). Os autores destacaram como resultado a importância do pH da solução de cafeína na adsorção,

sendo que as maiores remoções foram obtidas para pH 3,0 e ocorreu uma diminuição na remoção de cafeína para pHs mais elevado.

Os autores ainda verificaram que os íons cálcio e magnésio foram adsorvidos a um grau variado nos carvões ativados. A adsorção diminuiu com o aumento da dureza da solução devido a um efeito de concorrência. K_F e q_{max} a partir da equação de Freundlich e Langmuir diminuíram linearmente com a dureza da água, devido à repulsão eletrostática das moléculas de sal. A quantidade adsorvida em água deionizada foi maior porque não havia concorrência entre os íons inorgânicos e moléculas.

2.12. Conclusão da Revisão Bibliográfica

Os fármacos ingeridos não é totalmente absorvido pelo organismo e uma determinada quantidade é eliminada, seguindo para as estações de tratamento de esgoto. As ETE convencionais são projetadas para fazer retiradas de matéria orgânica e nutrientes, desta maneira, medicamentos que não são eliminados acabam sendo despejados nos recursos hídricos. Por essa razão, os fármacos se tornam um ciclo no ambiente, uma vez que, estações de tratamento de água também não fazem sua eliminação.

Os fármacos, em específico o paracetamol estudado neste trabalho, apesar de não serem muitas vezes tóxicos, sua presença junto com vários outros medicamentos, herbicidas, inseticidas, produtos de higiene pessoal, entre outros; podem tornar-se substâncias tóxicas, causando prejuízos ao ambiente. Desta maneira é necessário a realização de um tratamento para que esse efluente possa retornar ao ambiente.

Vários são os processos estudados para a retirada da fármacos de efluentes, porém, o processo de adsorção utilizando carvão ativado comercial têm mostrado grande eficiência. Por outro lado, seu uso é restrito devido ao custo elevado. Por essa razão, vários estudos vêm sendo feitos com relação aos adsorventes provindos de rejeitos industriais.

A funcionalização é uma maneira de se aumentar a quantidade adsorvida, propiciando uma adsorção química. Uma forma de produzir grupos superficiais oxigenados é por meio do método da funcionalização em meio ácido, que é a utilização de agentes oxidantes como o HNO_3 . Para produzir grupos superficiais nitrogenados pode ser utilizado a funcionalização em meio básico, que é a utilização

de agentes como o NaOH e N₂. Neste trabalho foi utilizado HNO₃, NaOH e N₂ para a funcionalização controlada dos carvões ativados.

Para realizar um estudo sobre adsorção vários são os fatores que interferem, como: pH da solução, concentração do adsorvente, temperatura, entre outros. Outra característica que se deve levar em conta no estudo de adsorção seletiva são as características dos adsorventes, que interferem significativamente no processo de adsorção. Além disso, é importante realizar estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos, que irão denotar características sobre uma possível ligação que ocorre na adsorção predominante do sistema

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Adsorventes

Os adsorventes utilizados na pesquisa foram: carvão da casca do coco de babaçu, cedido pela Tobasa Bioindustrial de Babaçu S.A. (Tocantins, Brasil); e carvão da casca do coco de dendê, cedido pela Bahiacarbon Agro Ind. (Bahia, Brasil). Os carvões foram funcionalizados em meio químico utilizando, NaOH e HNO₃, e meio físico, por atmosfera inerte com N₂.

3.1.2. Adsorvato

Nos experimentos utilizou-se solução de paracetamol adquirido da empresa Sigma-Aldrich, com pureza maior de 99%.

3.2. Métodos

3.2.1. Espectroscopia por absorção eletrônica no UV-VIS

Os espectros eletrônicos de absorção UV-VIS das soluções do paracetamol foram obtidos no LGCPA - Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM/PEQ). A cubeta de quartzo utilizada possui 1 cm de caminho ótico.

A varredura do comprimento de onda de paracetamol ocorreu de 0 a 400 nm, no espectrofotômetro HACH, modelo DR 5000.

Para determinar a absorbância máxima, preparou-se uma solução de paracetamol com concentração de 50 ppm. Foram preparadas nove soluções com diferentes concentrações de paracetamol (2- 55 mg L⁻¹) para obtenção da equação da

reta de calibração, a partir do gráfico concentração de paracetamol versus absorvância de cada concentração.

3.2.2 Modelagem da estrutura do paracetamol

O pacote de programa Gaussian 09 (FRISCH *et al.* 2010) foi utilizado para modelar a estrutura eletrônica do paracetamol neutro (pH = 2,0) e aniônico (pH = 11,0). As superfícies de energia potencial foram calculadas por meio do método PM6 semi-empírico, a fim de determinar a estrutura no espaço. No intuito de complementar a análise do composto, foi gerado o mapa de potencial eletrostático com o funcional B3LYP na base 6-311 + G (d, p).

3.2.3. Pré-tratamento do carvão ativado

Para obter as dimensões desejadas de forma homogênea os carvões ativados foram triturados manualmente utilizando o conjunto gral e pistilo. Em seguida peneirado em peneiras de 70 e 100 *mesh* que corresponde a 0,210 mm e 0,149 mm, com diâmetro médio de 0,1795 mm.

A fração peneirada de carvão foi colocada em frascos de Erlenmeyer de 300 mL na proporção carvão: água deionizada de 1:4 (v/v); e agitados manualmente, sendo deixados em repouso até a sedimentação do carvão. O procedimento foi repetido até a estabilização do pH.

Após a lavagem, o carvão foi seco em uma estufa a 80 °C, durante 24 h, e armazenado em frascos opacos até sua posterior utilização. As amostras dos carvões ativados *in natura* tiveram nomenclatura de DD e BB para o carvão de dendê e babaçu, respetivamente.

3.2.4. Funcionalização do carvão ativado utilizando HNO₃ e NaOH concentrado

Os tratamentos foram realizados utilizando 10 g de cada carvão ativado pré-tratado mantido em agitação de 288 rpm a 60 °C, com 100 mL de solução de HNO₃ a 1 mol L⁻¹, durante período de 24 h em capela de exaustão (COUTO JUNIOR, 2014) . Na Figura 7, é apresentado o aparato experimental, em que se pode notar que o balão de 3 bocas está dentro da forma redonda contendo silicone líquido para manter a

solução de HNO_3 e o carvão na temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$. Utilizou-se um agitador para que a oxidação da amostra fosse homogênea. Após este tratamento, o excesso de HNO_3 foi eliminado, lavando as amostras exaustivamente com água deionizada a frio e a quente. Em seguida, os carvões tratados foram mantidos em estufa a $45\text{ }^\circ\text{C}$, durante 48 h.

Utilizou-se a mesma metodologia para a funcionalização com NaOH com concentração de 1 mol L^{-1} .

Os carvões funcionalizados com ácido nítrico foram nomeados de DAC e BAC para o carvão ativado de dendê e babaçu, respectivamente. Para os carvões funcionalizados com a base hidróxido de sódio a nomenclatura foi de DBA e BBA, para o carvão ativado de dendê e babaçu, respectivamente.

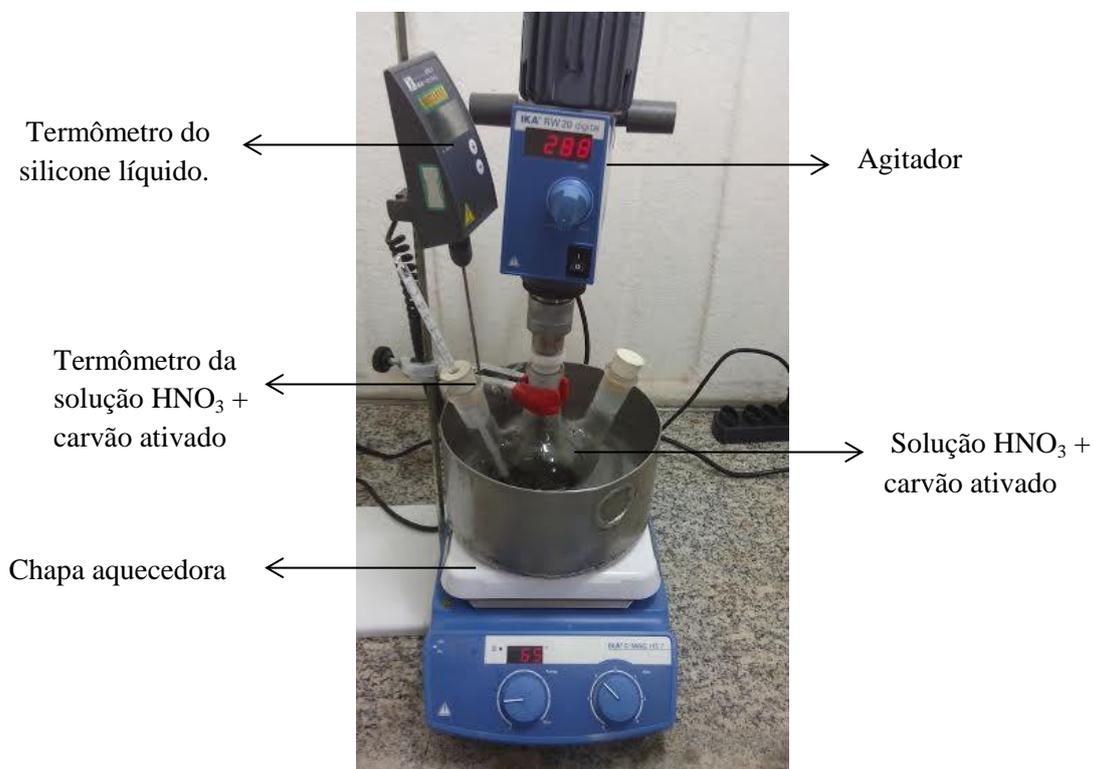


Figura 7 – Aparato experimental para funcionalização do carvão ativado em meio químico.

3.2.5. Funcionalização do carvão ativado em atmosfera inerte

Este procedimento foi realizado no Laboratório de Catálise da Universidade Estadual de Maringá, em um reator tubular. Para este procedimento 10 g de cada carvão ativado pré-tratado foram depositados em reator, que foi posteriormente

alocado em um forno programado para aquecer a 600 °C, durante 3 h, sob vazão de nitrogênio de 2 mL min⁻¹, conforme metodologia adaptada de Couto Jr. (2014). A nomenclatura utilizada para os carvões ativados tratados em atmosfera inerte para o dendê foi de DI e BI para o babaçu.

3.2.6. Caracterização Química e Textural dos Adsorventes

Antes e após a funcionalização dos carvões ativados, estes foram caracterizados para determinar a área específica, tamanho de poros e natureza química dos adsorventes, por meio das técnicas de adsorção de N₂, ponto de carga zero (PCZ), Análise de Boehm, Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectrometria de Micro-Raman.

3.2.5.1. Adsorção de N₂

As medidas de adsorção/dessorção de N₂ foram realizadas no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM), num Analisador ASAP 2020, Micromeritics, EUA, a -196 °C com N₂ líquido.

A partir da isoterma de N₂ foi possível calcular as propriedades texturais, sendo que foram determinados a área específica, calculada segundo os métodos de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e Dubinin-Radushkevich (DR), distribuição de volume de poros e o diâmetro médio dos poros, calculados pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), e volume de microporos ($V_{\alpha\text{Total}}$), pelo método *t*-plot, volume total dos poros (V_{Total}), por meio do volume de N₂ adsorvido a pressão relativa (P/P_0) de 0,95 e a curva de distribuição do tamanho de poros pelo método da Teoria Funcional de Densidade (TFD). O volume de mesoporos (V_{Meso}) foi calculado como diferença entre V_{Total} e $V_{\alpha\text{Total}}$, o volume de ultramicroporos ($V_{\alpha\text{Ultra}}$) pelo método AlphaS e o volume de supermicroporos ($V_{\alpha\text{Super}}$), pela diferença entre o $V_{\alpha\text{Total}}$ e $V_{\alpha\text{Ultra}}$.

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

O procedimento para determinação do PCZ foi baseado no trabalho de Park e Regalbutto (1995) com o preparo de uma solução de 0,1 mol L⁻¹ do sal de NaCl, a

qual é igualmente adicionada em volumes iguais, em 11 frascos de erlenmeyer de 50 mL. Em cada um dos frascos de erlenmeyer, ajusta-se o pH da solução para 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12, utilizando soluções de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH.

Após o ajuste do pH das soluções, adicionou-se 20 mL de cada solução em tubos de ensaio com tampa rosqueável e, em seguida, acrescentou-se 0,10 g da amostra de carvão. Em seguida, os tubos foram mantidos, em banho termostático (Banho Dubnoff – Nova Ética), sob agitação a 150 rpm e temperatura controlada de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. Após período, as soluções são filtradas em funil e papel de filtro quantitativo de faixa azul, e posteriormente é feita determinação do pH final em um pHmetro. Todo o procedimento é realizado em triplicata.

O gráfico do pH final da solução *versus* pH inicial aponta para uma região na qual há uma determinada faixa de pH final constante, denominado, portanto, como o pH_{PCZ} .

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

O método de Boehm foi desenvolvido em 1994 (BOHEM, 1994) para identificação dos grupos funcionais por técnicas titulométricas (BOEHM, 2002). Os grupos carboxílicos são neutralizados por bicarbonato de sódio (NaHCO_3). O carbonato de sódio (Na_2CO_3) é capaz de neutralizar os grupos carboxílicos e lactônicos e o hidróxido de sódio (NaOH), por sua vez, neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos (BOEHM, 2002).

Para a obtenção dos grupos ácidos, amostras de carvão ativado foram pesadas analiticamente (0,50 g) e acondicionadas em frascos de erlenmeyer de 250 mL. Para cada amostra foram adicionados 50 mL da solução padronizada de NaOH (0,1 N), Na_2CO_3 (0,1 N) e NaHCO_3 (0,1 N). Os erlenmeyers foram hermeticamente fechados e agitados em agitador horizontal de bancada durante 24 h. Posteriormente, as amostras foram filtradas com papel filtro quantitativo faixa azul e coletadas alíquotas de 10 mL.

Para cada alíquota de 10 mL de NaOH adicionaram-se 15 mL da solução de HCl (0,1 N) e o indicador fenolftaleína, titulando-as por retorno com a solução de NaOH. Para as alíquotas de 10 mL de Na_2CO_3 e de NaHCO_3 , adicionaram-se 15 mL e 20 mL de HCl, respectivamente, e o indicador fenolftaleína. Ambas foram

submetidas a aquecimento, até início da ebulição para remoção de CO₂. Depois de resfriadas, as alíquotas foram tituladas com a solução padrão de NaOH. Testes em branco, sem o carvão ativado, também foram realizados seguindo a mesma metodologia. Os resultados foram expressos em mEq g⁻¹.

A quantidade de cada grupo ácido (mEq g⁻¹) foi determinada a partir da diferença do volume de solução gasta de NaOH, na titulação da amostra e na titulação do branco. A quantidade de grupos carboxílicos foi determinada por meio da titulação da alíquota de Na₂CO₃. A quantidade de grupos lactônicos foi determinada pela diferença entre a quantidade de grupos encontrados no resultado da titulação de Na₂CO₃ e NaHCO₃. A quantidade de grupos fenólicos foi calculada por meio da diferença dos grupos encontrados na titulação de NaOH e NaHCO₃. Na Equação 11 é apresentada a aplicação desse conceito para obtenção dos valores dos grupos fenólicos.

$$mEq = V_T \cdot N_b (V_{am} - V_b) / V_{al} \quad (11)$$

Em que:

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

V_T = volume total da solução de HCl, NaOH, NaHCO₃ ou Na₂CO₃ (mL);

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

N_b = concentração da solução de NaOH (Eqg L⁻¹)

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

Para calcular a quantidade de grupos básicos, utilizou-se a Equação 11, porém, os termos dentro dos parênteses são invertidos ($V_b - V_{am}$). Todas as análises foram realizadas em duplicata.

3.2.5.4. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi realizada nas amostras de carvão *in natura*, funcionalizados e saturados com paracetamol. Este experimento foi executado no Departamento de Física, laboratório H57 de Espectroscopia, na Universidade Estadual de Maringá, com um espectrofotômetro da BRUKER, modelo Vertex 70v.

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

3.2.5.5. Espectroscopia Raman

Os carvões ativados, com e sem funcionalizações, foram analisados por espectroscopia Micro Raman no equipamento modelo Senterra, fabricado pelo BRUKER utilizando laser de hélio-neônio.

O *software* utilizado para obtenção e armazenamento dos dados é o OPUS 7.0 cedido pela BRUKER. Os parâmetros usados amostras foram: laser de 633 nm, potência 20 mW, resolução 9-15 cm^{-1} , abertura de 50-1000 μm , varredura de 4000-400 cm^{-1} e tempo de 3 segundos.

3.2.7 Cinética de adsorção

Os experimentos cinéticos foram conduzidos em batelada a temperatura de 25 ± 2 °C. As amostras de carvões ativados foram previamente pesadas e acondicionadas em frascos de erlenmeyer de 50 mL, nos quais foi adicionada solução de paracetamol com concentração de 50 mg L^{-1} . Os frascos foram fechados para evitar contaminação e agitados em banho Dubnoff - Nova Ética a 150 rpm, durante 8 horas.

Nos experimentos utilizou-se solução com 10% de metanol e 90% de água deionizada com 50 mg de paracetamol.

Para os ensaios cinéticos o tempo de contato entre os carvões ativados e a solução de paracetamol foi variado. Após o contato, as soluções foram coletadas e

filtradas a vácuo, em papel filtro quantitativo de faixa azul. O clarificado de todas as amostras foi analisado por UV-VIS, com comprimento de onda de melhor absorbância.

As amostras foram preparadas em triplicata e uma amostra sem carvão ativado foi analisada (em branco) para melhor controle do processo.

O balanço de massa no sistema permitiu a estimativa da quantidade retida de paracetamol em cada tempo de experimento, que foi calculada pela Equação 2.

3.2.7.1. Experimentos Cinéticos com ajuste de pH

Para este procedimento 20 mL de solução de paracetamol com 10 mg de carvão ativado foram adicionados em erlenmeyers e mantiveram-se sob agitação em banho 150 rpm na temperatura constante de 25 ± 2 °C por diferentes tempos de contato, a saber: 5; 10; 20; 30; 45; 60; 90; 180; 240; 360 e 480 minutos. As soluções de paracetamol tiveram inicialmente o pH ajustados em três diferentes valores, ou seja: $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCZ}}$, $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$. Após cada ensaio as amostras foram filtradas e o clarificado analisado.

A quantidade de adsorvato retida foi estimada por meio de um balanço de massa, da Equação 1:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{M} V \quad (12)$$

Em que:

q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1});

C_0 e C_t correspondem a concentração de paracetamol na fase líquida inicial e no tempo t , respectivamente (mg L^{-1});

V é o volume da solução (L); e

M é a massa (g) de sorvente.

As curvas cinéticas foram obtidas a partir de gráficos de q_t em função do tempo. A fim de verificar o mecanismo de controle do processo de adsorção, os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo- primeira (Equação 3) e pseudo- segunda (Equação 6) ordem utilizando o *software* Origin® 8.5.1.

De forma a comparar a remoção do paracetamol nos diversos carvões ativados, calculou-se a eficiência de remoção, pela Equação 11:

$$Re (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (11)$$

Em que:

C_0 = concentração inicial de adsorvato no tempo t (mg L^{-1});

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

Re = eficiência de remoção (%).

3.2.7.2. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas a partir da adição de diferentes massas de carvão ativado *in natura* ou funcionalizados (7, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 22, 30 e 40 mg) em 20 mL da solução de paracetamol em concentrações iniciais fixas de 50 mg L^{-1} . Novamente foram mantidas a temperatura de 25 °C, e também, o ajuste do pH, como nos experimentos cinéticos, ou seja, $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCZ}}$, $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$.

Os ensaios foram realizados em triplicata até o dobro do tempo de equilíbrio determinado pelo ensaio cinético. Após este tempo, as amostras foram filtradas e a concentração do clarificado foi analisada por espectrofotometria no UV-VIS.

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

3.2.8. Termodinâmica de Adsorção

A partir dos melhores resultado de pH encontrados para cada amostra de carvão ativado com e sem funcionalização foram obtidas isotermas (item 3.2.8.2) nas temperaturas de 35, 45 e 55 °C. As propriedades termodinâmicas energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0), entalpia padrão (ΔH^0) e entropia padrão (ΔS^0) foram calculadas de acordo com as Equações 8 e 10.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Adsorvato

4.1.1 Análise do adsorvato

A absorvância máxima corresponde ao comprimento de onda de 245 nm, similar ao encontrado na literatura de 244,62 nm (TERZYK, 2000), 245 nm (BEDNER; MACCREHAN, 2006), 243 nm (MESTRE *et al.* 2007; RUIZ *et al.* 2010) e 242 nm (SILVA *et al.* 2014).

A partir dos dados de concentração e absorvância, foi construída uma curva de calibração (Figura 8) que resultou em uma equação de reta (Equação 13), seguindo a Lei de Beer, a partir da qual foi possível o cálculo das concentrações de diferentes soluções a partir da absorvância medida.

$$y = 0,0641x + 0,0013 \quad (13)$$

Em que:

y = absorvância medida;

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

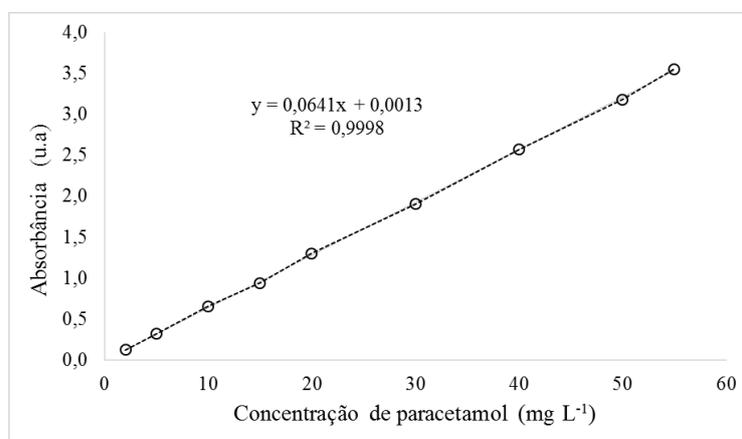


Figura 8 – Curva de calibração para determinação da concentração da solução do paracetamol na água.

Pode-se perceber a linearidade obtida pela reta entre a concentração de paracetamol e a absorvância na Figura 8, no qual forneceu um coeficiente de correlação linear (R^2) igual a 0,9998.

4.1.2. Modelagem da estrutura do paracetamol

O paracetamol apresenta pKa entre 9,0 e 9,50 (FLOREY, 1974). Neste pH pode ocorrer a forma neutra e a forma aniônica do paracetamol em solução aquosa. Como mostrado na Figura 9 na faixa de pH de 2,0 a 10,0 as moléculas estarão em sua maioria na forma neutra e acima do pH 10,0 a predominância é da forma aniônica.

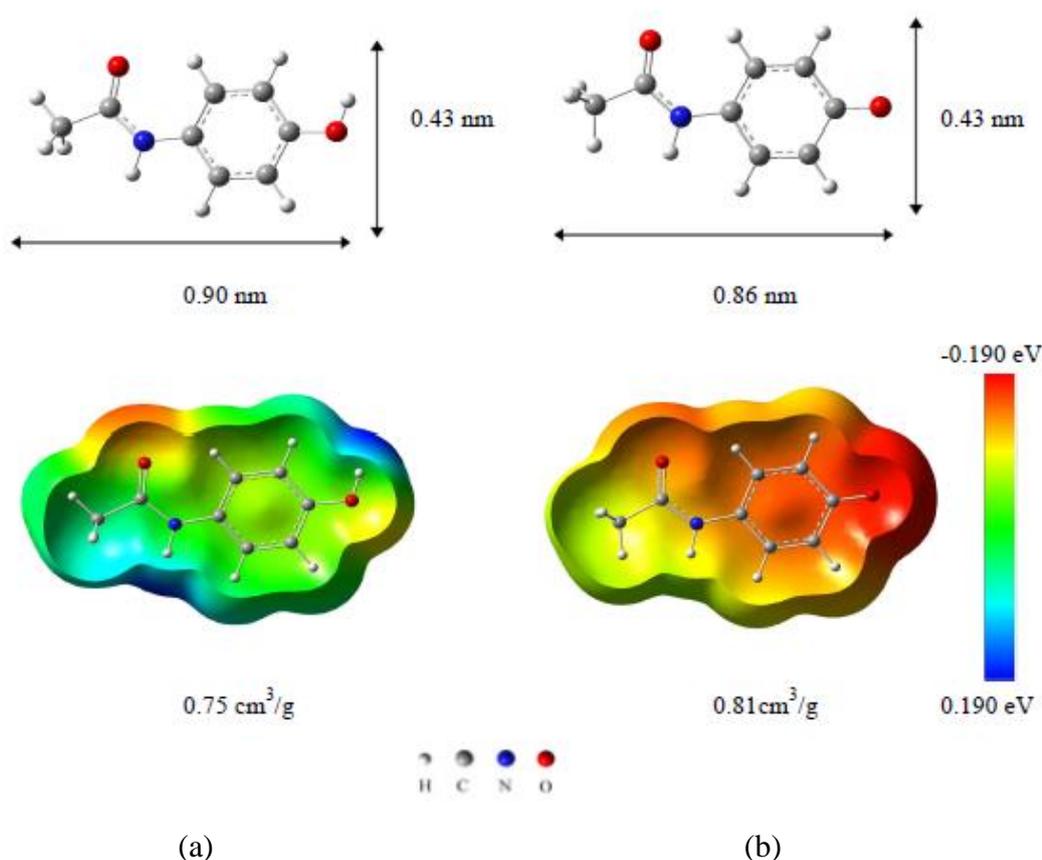


Figura 9 - Estruturas do paracetamol e potencial eletrostático para (a) neutro (pH 2,0-10,0) e b) aniônico (pH >10,0).

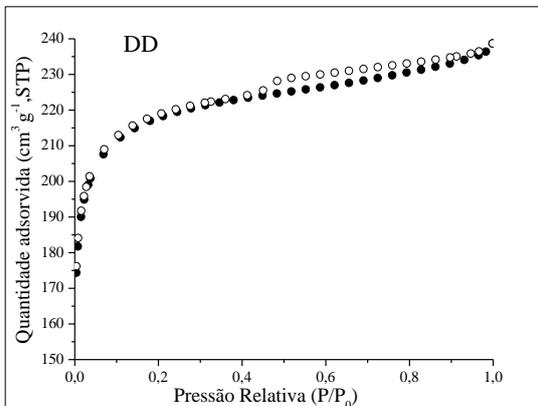
Nota-se que na estrutura (a) a molécula de paracetamol em sua forma neutra possui baixa densidade eletrônica, a exceção do grupo carbonila. Na estrutura (b) a região claramente pronunciada de alta densidade eletrônica está localizado o grupo fenólico, devido à dissociação de ácido, ocasionando uma diminuição no tamanho da

molécula. O aumento da densidade eletrônica faz com que esta região seja atraída por cargas positivas do adsorvente. Por outro lado, caso o adsorvente esteja carregado negativamente, a presença de elevadas densidades eletrônicas dificultam a adsorção.

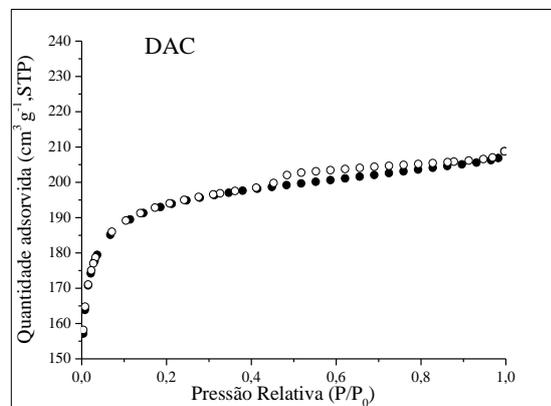
4.2. Caracterizações dos adsorventes

4.2.1. Adsorção e dessorção de N_2

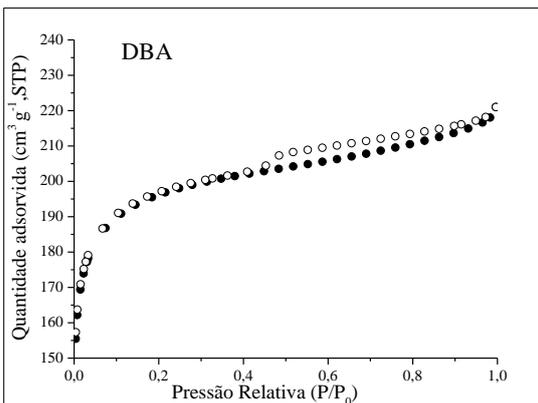
Na Figura 10 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , para as diferentes amostras de carvões ativados estudadas.



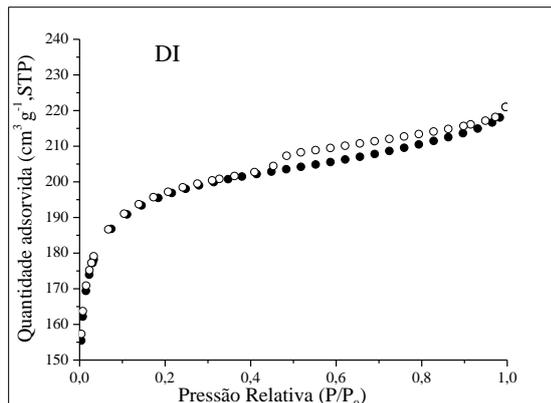
(a)



(b)



(c)



(d)

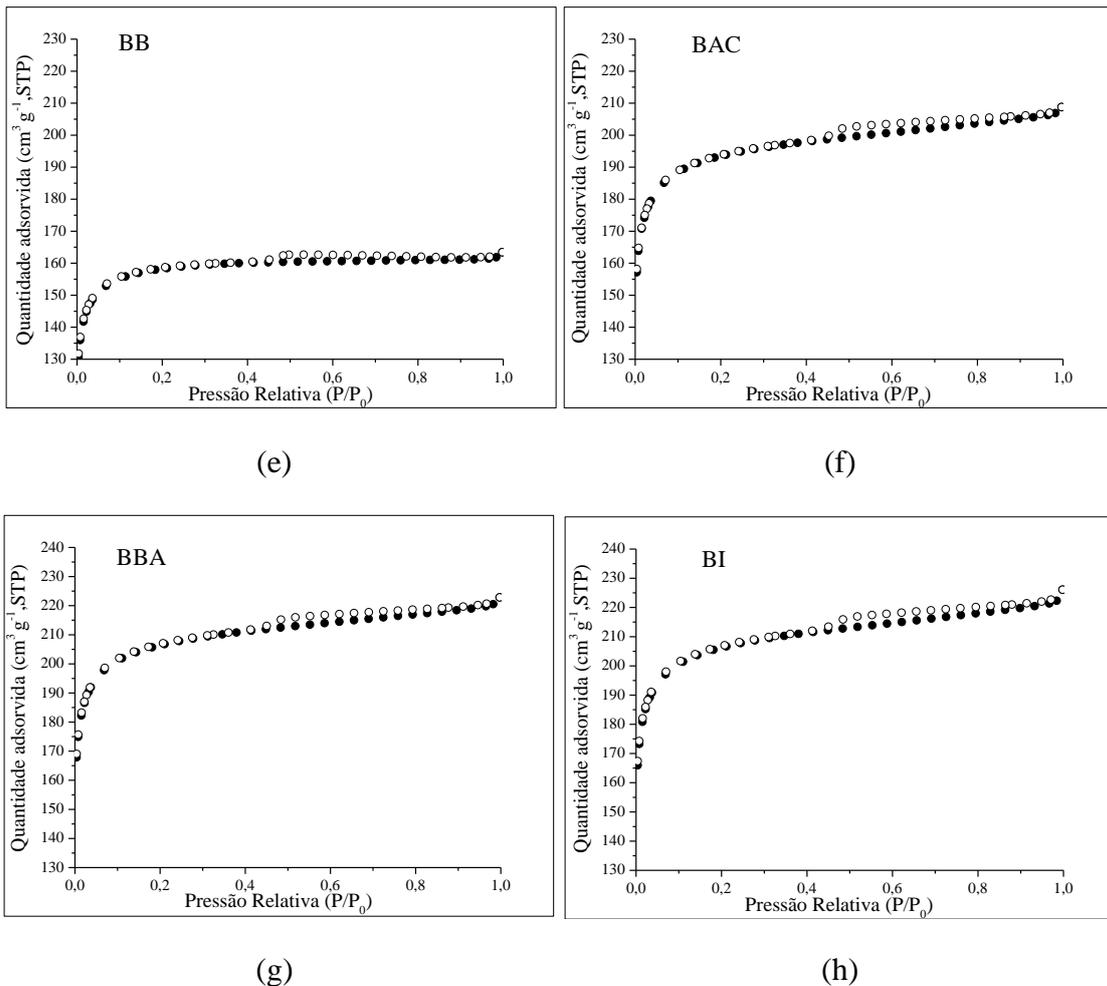


Figura 10 - Isothermas de (●) adsorção e (○) dessorção de N₂ dos carvões ativados.

É possível verificar que as isothermas são do tipo I para as todas as amostras de carvão ativado, com histerese do tipo H4, característica de materiais microporosos, com distribuição de poros estreita do tipo fenda (GREGG e SING., 1982). Observa-se também que “loop” da histerese é pequeno indicando que somente uma porção muito pequena de mesoporos está presente nos sólidos (ROUQUEROL *et al.* 1999).

Comparando as amostras do carvão de dendê *in natura* com as modificadas com HNO₃, NaOH e em atmosfera inerte verifica-se que a amostra *in natura* adsorve relativamente maior quantidade de gás que as amostras modificadas; enquanto que na amostra do carvão de babaçu *in natura* houve diminuição na adsorção na quantidade de gás comparando com as amostras modificadas. As modificações provocaram alterações texturais diferentes nas amostras dos carvões de dendê e babaçu, comprovadas pelos valores obtidos de área específica, volume total de poros, volume de microporos e diâmetro médio de poros apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Propriedades texturais dos carvões ativados estudados.

Amostra	A_{LANG}^*	V_{Total}^{**}	V_{Meso}^{**}	Método α_s^{**}			$D_{m\u00e9dio}$ poro (\AA)
				$V_{\alpha Total}$	$V_{\alpha Ultra}$	$V_{\alpha Super}$	
DD	1026 \pm 5,0383	0,37	0,08	0,29	0,20	0,09	34,5
DAC	970 \pm 6,3834	0,35	0,09	0,26	0,19	0,07	13,7
DBA	944 \pm 5,9892	0,36	0,09	0,28	0,19	0,08	13,6
DI	989 \pm 6,8691	0,37	0,09	0,28	0,19	0,09	13,9
BB	706 \pm 0,9311	0,25	0,03	0,22	0,16	0,06	11,5
BAC	685 \pm 3,3498	0,32	0,06	0,26	0,19	0,07	12,8
BBA	960 \pm 3,4848	0,35	0,07	0,28	0,20	0,08	12,7
BI	968 \pm 4,3987	0,35	0,07	0,28	0,20	0,08	13,0

Legenda: * $m^2 g^{-1}$; ** $cm^3 g^{-1}$; A_{LANG} = \u00e1rea Langmuir; V_{Total} = volume total dos poros; V_{Meso} = volume de mesoporos; $V_{\alpha Total}$ = volume de microporos; $V_{\alpha Ultra}$ = volume de ultramicroporos; $V_{\alpha Super}$ = volume de supermicroporos.

O modelo BET n\u00e3o foi utilizado para determinar a \u00e1rea espec\u00edfica, pois apresentou valor negativo para a constante C, al\u00e9m de R^2 (m\u00e9dia 0,9971) menor que o modelo de Langmuir (R^2 com m\u00e9dia 0,9997), indicando que o modelo BET n\u00e3o se adequa aos valores experimentais. Ainda, devido a maior contribui\u00e7\u00e3o de microporos, recorreu-se ao modelo de Langmuir para determinar a \u00e1rea espec\u00edfica.

Analisando a Tabela 7 verifica-se uma diminui\u00e7\u00e3o na \u00e1rea espec\u00edfica em todos os tratamentos do carv\u00e3o de dend\u00ea. O volume de mesoporos n\u00e3o parece ser afetado pelas funcionaliza\u00e7\u00f5es e o volume de microporos decresceu levemente, de forma mais significativa na amostra de carv\u00e3o ativado de dend\u00ea (DAC). Para o

carvão de dendê tratado com HNO_3 , NaOH e atmosfera inerte ocorreu uma diminuição de 5,45%, 8,00% e 3,60%, respectivamente, na área Langmuir. Para o carvão de babaçu funcionalizado com HNO_3 também se observou uma diminuição 2,97% na área Langmuir. Tais resultados inferiores aos encontrados por Lopes *et al.* (2015) que observou uma redução na área BET de 12,4% (de 803,43 para 703,66 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) com carvão ativado tratado por ácido nítrico (6 mol L^{-1}).

De fato, o tratamento ácido com HNO_3 tem efeito de penetrar nos poros dos carvões, sendo possível uma considerável diminuição na sua área específica (Gómez-Serrano *et al.* 1997). Os resultados também estão de acordo com os apresentados em Shim *et al.* (2001) e Fernandes (2008). Os autores também modificaram fibras de carvão com ácido nítrico e hidróxido de sódio. Os resultados por eles obtidos mostraram que o carvão diminui sua área específica (BET) de 1462 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para 1226 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ com NaOH e para 979 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para HNO_3 devido ao bloqueio dos microporos por grupos funcionais de óxido introduzidos pelo tratamento químico. Wibowo *et al.* (2007), ao realizar tratamento em atmosfera inerte no carvão comercial Filtrasorb-400, verificaram que o efeito do tratamento térmico foi insignificante sobre as propriedades texturais com uma diminuição na área específica de 1,62%, e concluiu que a adsorção de benzeno e tolueno nos carvões dependia principalmente da sua composição química da superfície.

Porém, nem sempre os pré-tratamentos originam diminuição da área. Nos resultados para o carvão de babaçu presentes na Tabela 7 verifica-se um aumento na área específica para os carvões tratados com hidróxido de sódio e atmosfera inerte e uma leve diminuição para o tratamento com ácido nítrico. O volume de mesoporos e microporos foram afetados pelas funcionalizações. No carvão de babaçu tratado NaOH e atmosfera inerte ocorreu um aumento de 35,98% e 37,11% na área Langmuir.

Essa diferença observada nas áreas após as funcionalizações dos carvões pode ser devido às diferentes origens destes. Comportamentos distintos utilizando as mesmas funcionalizações foram corroboradas com o trabalho de Brum *et al.* (2008) e Santana (2014), que realizaram a mesma funcionalização química com ZnCl_2 com proporção de 1:1(m/m) e, em seguida, funcionalizado em atmosfera inerte, em 500 °C, por 3 horas. No trabalho de Brum (2008), que reportou a utilização de resíduos de café, a área específica diminuiu de 933 para 522 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Em contrapartida, no

trabalho de Santana (2014), utilizando resíduos de bambu, a área específica aumentou de 369 para 1319 m² g⁻¹.

Vargas *et al.* (2011) preparou carvões ativados obtidos a partir de vagens de Flamboyant com temperatura de ativação de 700 °C, tempo de ativação de 1,5 h e razões NaOH/carvão de 1:1 (CA-1), 2:1 (CA-2) e 3:1 (CA-3). Após as modificações os carvões ativados apresentaram maior área específica, e assim como os valores de S_{BET}, o volume total de poro (V_T) e volume de microporos (V_μ) aumentou com a razão NaOH/carvão. Os valores de S_{BET} e V_T aumentaram de 304 m² g⁻¹ (CA-1) para 1321,64 m² g⁻¹ (CA-2) e 2463 m² g⁻¹ (CA-3) e de 0,163 (CA-1) cm³ g⁻¹ para 0,747 (CA-2) cm³ g⁻¹ e 1,352 (CA-3) cm³ g⁻¹, respectivamente. O carvão ativado CA-1 apresentou um menor desenvolvimento de microporosidade em comparação ao CA-2 e CA-3. Provavelmente, a quantidade de NaOH não foi suficiente para reagir com todo o carvão; enquanto que para as razões NaOH/carvão de 2:1 (CA-2) e 3:1 (CA-3), houve produção de 0,584 e 1,189, respectivamente, de microporos.

De acordo com o mesmo autor o NaOH reage diretamente com o carvão levando à produção na quantidade de poros obtida devido à redução de impurezas, tais pigmentos, compostos de baixo massa molar e voláteis.

A funcionalização em atmosfera inerte para o babaçu (BI) aumentou o volume total ocasionado principalmente pelo volume de microporos. Para o dendê (DI) apesar da diminuição da área Langmuir, o volume total manteve-se o mesmo. De acordo com Couto Junior (2014), que também obteve aumento da área específica com tratamento por funcionalização em atmosfera inerte em carvões de dendê, babaçu e norit, o tratamento podem estar formando grupos superficiais na estrutura interna e externa dos carvões ativados.

Nas Figura 11 Figura 12 são apresentados os gráficos que representam a distribuição do tamanho dos poros segundo o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (GREGG e SING., 1982).

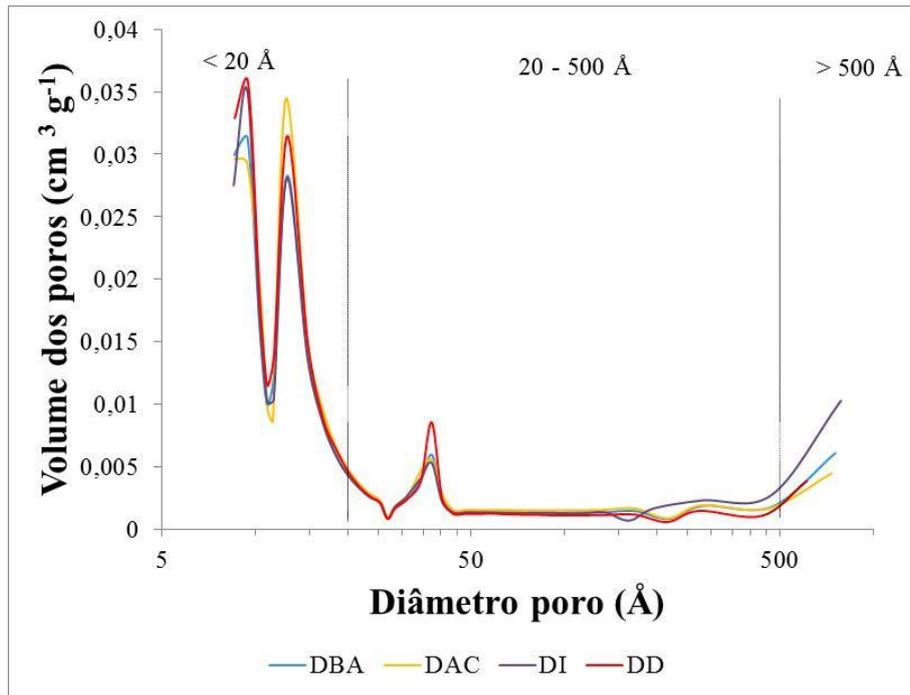


Figura 11 - Distribuição dos tamanhos dos poros para os carvões ativados de dende.

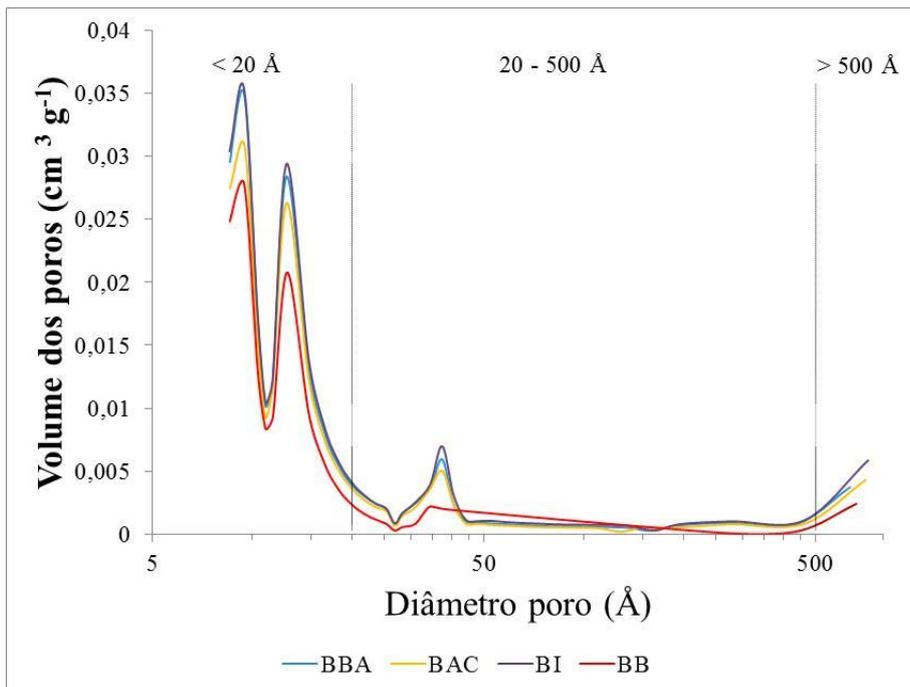


Figura 12 - Distribuição dos tamanhos dos poros para os carvões ativados de babaçu.

Os resultados confirmam uma maior microporosidade para todos os carvões, sendo que a maior quantidade de poros se encontra até 20 Å, o que está de acordo com os valores de diâmetros médios e $V_{\alpha Total}$ apresentados na Tabela 7. O carvão de dende *in natura* que possui um diâmetro de 34,5 Å que pode ter sido influenciado

pelo pico em 37 Å. O fato dos carvões apresentarem maior quantidade de microporos pode facilitar o acesso das moléculas de paracetamol nos poros destes carvões, uma vez que trabalhos que estudaram a adsorção de fármacos em carvões ativados afirmam que a quantidade adsorvida é diretamente proporcional ao volume de microporos (COUTO Jr. *et al.* 2015; MESTRE *et al.* 2007; RUIZ *et al.* 2010).

4.2.2. Método de Boehm e pH_{PCZ}

Os resultados do método de Boehm e do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8- Grupos básicos, carboxílicos, lactônicos e fenólicos dos adsorventes o pH_{PCZ} .

Amostra	Grupos Carboxílicos*	Grupos Lactônicos*	Grupos Fenólicos*	Grupos Totais ácidos*	Grupos básicos*	pH_{PCZ}
DD	$0,1752 \pm 4,7 \times 10^{-2}$	0	0	0,1752	$0,7000 \pm 8,8 \times 10^{-2}$	6,5
DAC	$1,1014 \pm 4,5 \times 10^{-2}$	0	$0,2220 \pm 4,7 \times 10^{-2}$	1,3234	$0,5732 \pm 2,2 \times 10^{-1}$	3,6
DBA	$0,7168 \pm 1,7 \times 10^{-1}$	0	$0,0428 \pm 1,7 \times 10^{-1}$	0,7596	$0,7284 \pm 8,8 \times 10^{-2}$	3,7
DI	$0,4500 \pm 1,1 \times 10^{-2}$	0	$0,4467 \pm 2,3 \times 10^{-2}$	0,8967	$1,6824 \pm 5,8 \times 10^{-2}$	4,4
BB	$1,9904 \pm 4,7 \times 10^{-2}$	$0,6610 \pm 1,7 \times 10^{-2}$	$0,1096 \pm 1,7 \times 10^{-1}$	2,7610	$0,7136 \pm 1,1 \times 10^{-1}$	3,9
BAC	$2,0217 \pm 1,3 \times 10^{-1}$	$0,3938 \pm 1,3 \times 10^{-1}$	$0,6142 \pm 1,7 \times 10^{-1}$	3,0297	$0,0438 \pm 4,4 \times 10^{-2}$	3,6
BBA	$0,9213 \pm 4,7 \times 10^{-2}$	0	0	0,9213	$0,3504 \pm 5,5 \times 10^{-4}$	3,8
BI	$0,3248 \pm 1,0 \times 10^{-1}$	0	0	0,3248	$1,0116 \pm 1,7 \times 10^{-1}$	4,2

* mEq g^{-1}

Para todas as funcionalizações no carvão de dendê ocorreu a formação de grupos fenólicos e nenhum grupo lactônico e para o carvão de babaçu grupos lactônicos e fenólicos desapareceram para tratamento com hidróxido de sódio e atmosfera inerte.

Como resultado do tratamento do carvão de dendê com HNO_3 1 mol L^{-1} observa-se diminuição de grupos básicos e aumento significativo para os grupos carboxílicos, o que ocasionou aumento na quantidade total de grupos ácidos. Para o carvão de babaçu também houve diminuição dos grupos básicos e pouco aumento no grupo de ácidos totais, pois o carvão de babaçu *in natura* já é considerado ácido. O caráter ácido deste carvão foi confirmado por Oliveira (2011) que obteve 97,61% de grupos ácidos totais, 2,39% de grupos básicos $2,275 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupos carboxílicos e $2,895 \text{ mmol g}^{-1}$ de grupos fenólicos com casca do coco de babaçu

Segundo Julien *et al.* (1998) tratamentos com ácido nítrico reagem com grupos básicos como cromenos e pironas, formando grupos ácidos por abertura dos heterociclos, podendo reduzir o pH dos carvões, o que pode ser constatado neste trabalho com os valores de pH_{PCZ} .

A funcionalização com NaOH 1 mol L^{-1} faz aparecer grupos fenólicos em pequena quantidade para o carvão de dendê ($0,0428 \text{ mEq g}^{-1}$) e aumenta os grupos carboxílicos. Para o babaçu a funcionalização fez diminuir os grupos totais ácidos e básicos. Os resultados demonstram que a funcionalização agiu de forma diferente no babaçu e no dendê. De acordo com Guilarduci *et al.* (2006), o tratamento com solução alcalina tem apenas o efeito de limpar a superfície de compostos solúveis, como ácidos húmicos e outros orgânicos. No entanto, é possível notar que a quantidade de $0,7596 \text{ mEq g}^{-1}$ para DBA e $0,9213 \text{ mEq g}^{-1}$ para BBA nos grupos totais ácidos é maior do que a de grupos básicos ocasionados principalmente pelos ácidos carboxílicos considerados fortes. Tal fato pode ser comprovado pelos baixos valores de pH_{PCZ} .

A funcionalização com atmosfera inerte fez com que ocorresse um aumento considerável de grupos básicos para ambos os carvões. No entanto, não foi verificado um aumento considerável nos valores de pH_{PCZ} para o babaçu e ocorreu uma diminuição do pH_{PCZ} para o carvão de dendê, o que pode ser ocasionado pelos ácidos carboxílicos. Para Wibowo *et al.* (2007), os carvões geralmente adquirem um caráter básico depois do tratamento térmico em altas temperaturas (acima de $700 \text{ }^\circ\text{C}$), em atmosfera inerte.

4.2.3. Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho obtidos estão apresentados na Figura 13 para os carvões ativados de dendê e na Figura 14 para os carvões ativados de babaçu.

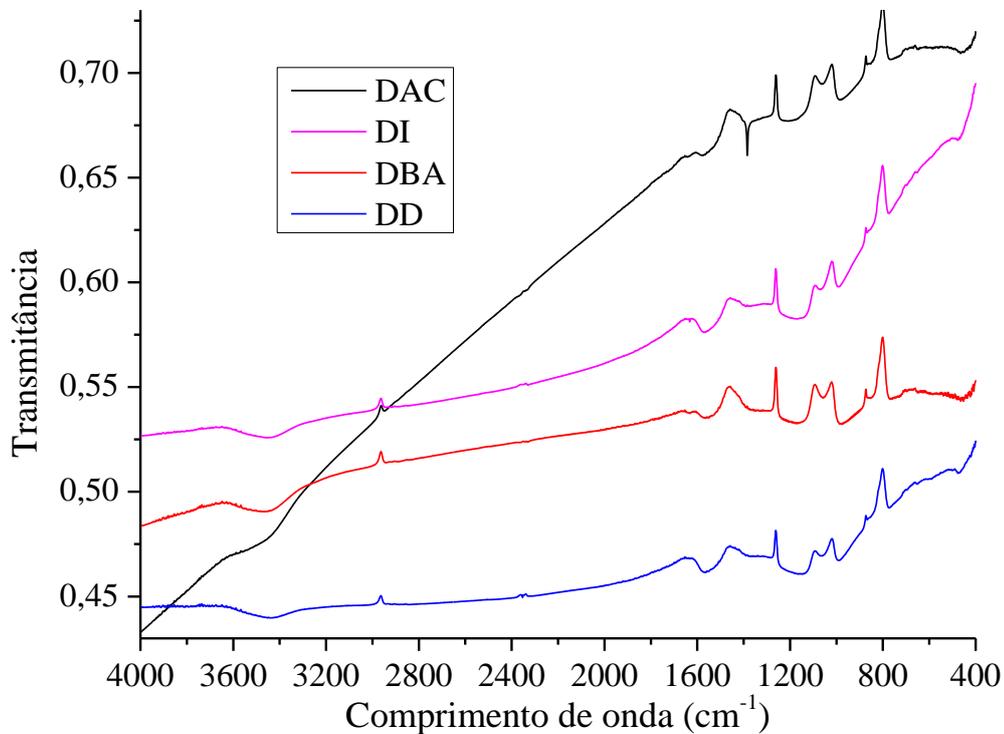


Figura 13 - Espectroscopia no infravermelho dos carvões ativados de dendê.

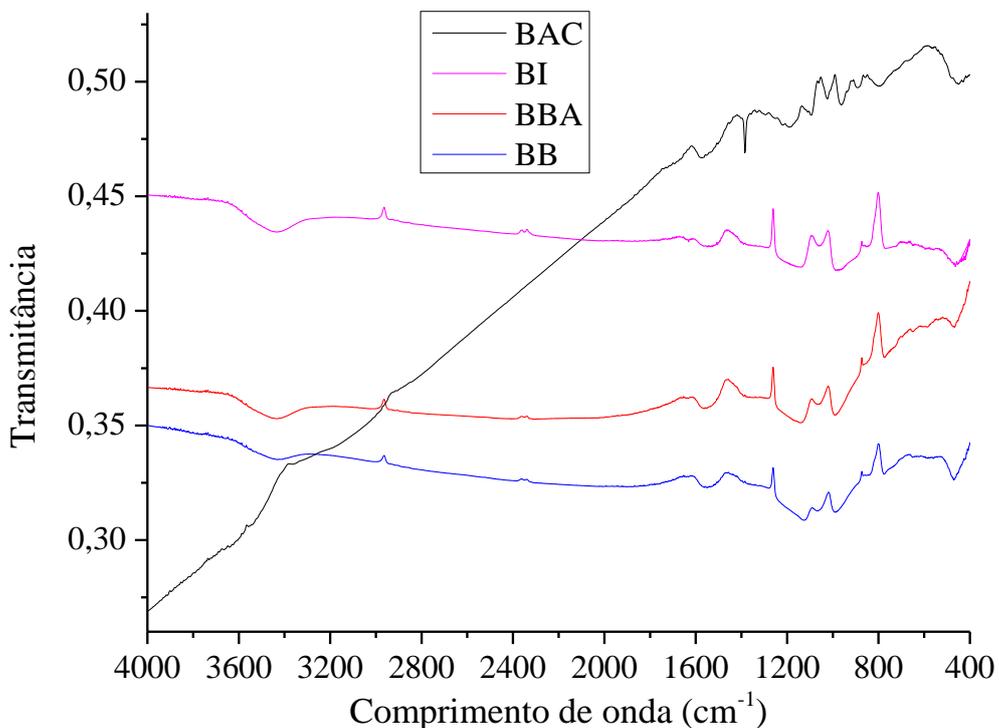


Figura 14 - Espectroscopia no infravermelho dos carvões ativados de babaçu.

Pode-se observar que os espectros dos carvões ativados de dendê e babaçu, com e sem funcionalização, apresentaram sinais similares na mesma faixa de comprimento de onda. Carvalho (2013) utilizando carvões de coco, dendê e babaçu em sua pesquisa também observou as mesmas características.

Foram observados picos nos espectros no infravermelho dos carvões ativados de dendê e babaçu na região de $3650-3200\text{ cm}^{-1}$, indicando presença de $-\text{OH}$, que normalmente também está associada à presença de ligação hidrogênio, de acordo com Silverstein *et al.* (2005). Essa absorção foi atribuída à presença de (OH) de grupos carboxílicos dos carvões ativados, que se caracteriza por uma forte absorção nesta mesma faixa (GUILARDUCI, 2005). Tais grupos pode estar atribuído aos ácidos carboxílicos no BOHEM, uma vez que não foram encontradas bandas referente aos grupos carboxílicos ($\text{C}=\text{O}$) que se caracteriza em 1.700 cm^{-1} .

A banda a 1580 cm^{-1} (faixa entre $1700-1500\text{ cm}^{-1}$) que aparece na amostra original e oxidada principalmente no tratamento ácido pode estar associada ao estiramento do anel aromático acoplado aos grupos carbonila e, ao aumento dos estiramentos das ligações $\text{C}=\text{O}$. A funcionalização com ácido nítrico promoveu o aparecimento de um pico em 1385 cm^{-1} , que é correspondente às vibrações das bandas de $-\text{NO}_2$ ($1385-1325\text{ cm}^{-1}$). De acordo com Gómez-Serrano *et al.* (1997), as alterações produzidas na química da superfície de carvão por meio de tratamento com HNO_3 são devido à formação de vários grupos de superfície de oxigênio e das estruturas que contêm ligações N-O (-nitro grupos e complexos de nitrato).

De acordo com Wu *et al.* (2010), o tipo do adsorvente pode fazer com que em condições mais severas de modificações poros do tipo microporos ou mesoporos mais finos podem ser bloqueados ou desobstruídos pela inserção de óxidos ligados a superfície do adsorvente.

A funcionalização com NaOH e atmosfera inerte favoreceu o aparecimento de bandas observadas na região entre 1620 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} , que foram atribuídas a estiramentos simétricos $\text{C}=\text{C}$ de grupos pironas (FUENTE *et al.* 2003). Pironas aparecem pela combinação de átomos de oxigênio de éteres e grupos carbonila criando um ambiente favorável para a produção desses grupos de característica básica (NABAIS *et al.* 2008).

Na faixa de $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ as bandas indicam a presença de grupos $\text{C}-\text{O}$, que são características de grupos éteres, fenóis e hidroxilas. A banda próxima a 780 cm^{-1}

foi atribuída a vibrações de éster e anéis aromáticos monossustituídos, devido à fração de lignina na matéria-prima (VIEIRA *et al.* 2009).

4.2.4. Espectroscopia Raman

A Figura 15 mostra que todos os carvões possui a banda D (induzida por defeito) próxima a 1350 cm^{-1} e o modo de estiramento tangencial, a banda G, próxima a 1580 cm^{-1} , estão presentes nos espectros. Os picos são bastante alargados, o que é característico de materiais de carbono amorfo (LOBO *et al.* 2005). De acordo com Ribeiro-Soares *et al.* (2013) a banda D representa principalmente a quantidade de carbono “desorganizado” em um material. Logo, espera-se que a banda D desapareça por completo quando uma estrutura gráfica for formada.

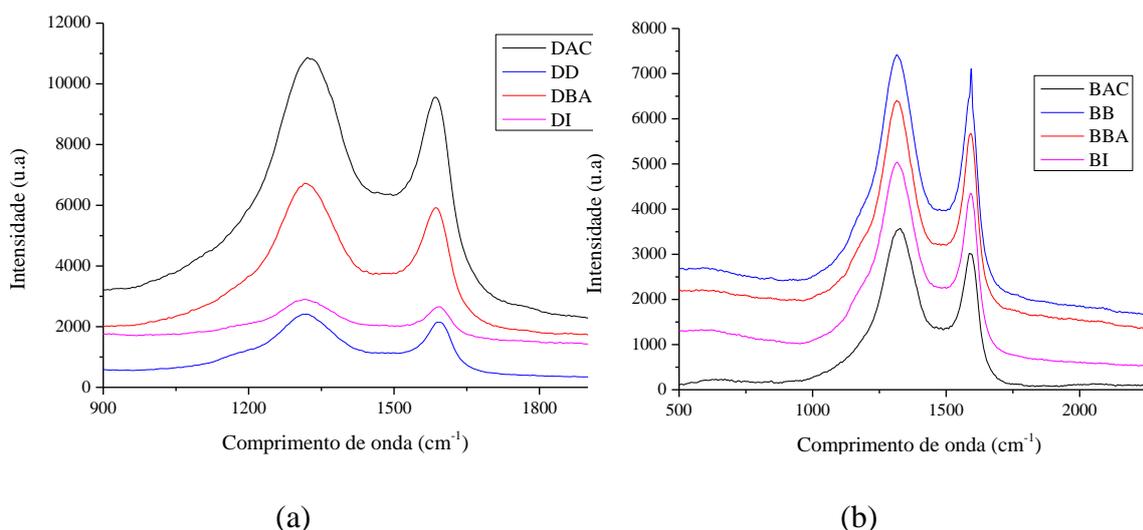


Figura 15 - Micro-Raman dos carvões ativados de dendê (a) e babaçu (b).

No estudo de Angelo (2014) a autora cita o fato de que estruturas contendo grupos funcionais oxigenados poderiam contribuir indiretamente para a intensidade Raman observada. A contribuição indireta destes grupos funcionais seria exercida por meio de um efeito de ressonância, em que estes grupos (cetona, carboxílicos, fenólicos, ésteres), poderiam aumentar a intensidade Raman de (hetero) sistemas de anéis aromáticos, ligados por conjugação (LI *et al.* 2006). Desse modo, pode-se verificar que as amostras DAC e BB apresentem maiores quantidades de grupos funcionais, corroborando os resultados de FTIR.

4.3. Adsorção

4.3.1. Cinética de adsorção dos carvões ativados *in natura*

Os dados experimentais relativos à cinética, bem como os ajustes dos modelos, estão contidos na Figura 16.

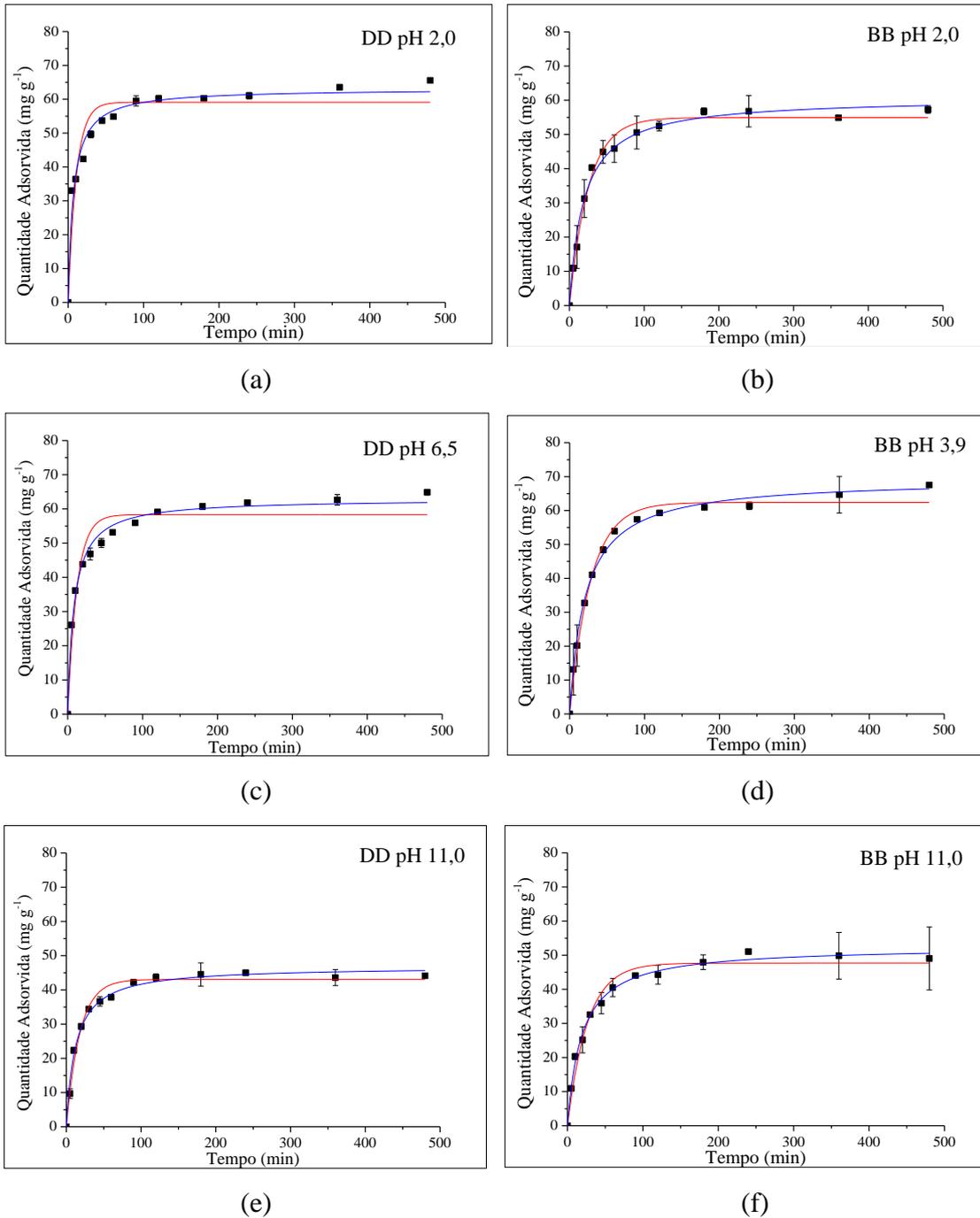


Figura 16 - Cinética de adsorção do paracetamol em carvões ativados sem funcionalização em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental)

Em todos os dados cinéticos observa-se que a taxa de adsorção é mais rápida nos primeiros 60 minutos. A partir deste tempo a quantidade adsorvida aumenta lentamente até o tempo de equilíbrio, de aproximadamente 120 minutos. Este mesmo tempo foi observado por Galhetas *et al.* (2014b) para os ensaios de equilíbrio de adsorção de paracetamol em carvão ativado de pino.

A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo é uma das indicações que os adsorventes são eficientes e também possibilita que o tratamento de efluentes seja mais econômico devido à diminuição do tempo de serviço.

Também observa-se na Figura 17 uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção e, por este motivo, a quantidade retida aumenta rapidamente. Com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui e, ocorre, progressivamente, a presença das forças repulsivas das moléculas já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes (NAIYA *et al.* 2009).

No tempo de equilíbrio observam-se tempos diferentes de quantidade retida, dependendo do tipo de equilíbrio e do pH, conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Quantidade máxima de paracetamol adsorvida no equilíbrio para carvões ativados *in natura*.

Tipo de Carvão	q_t (mg g ⁻¹)		
	pH = 2,0	pH = pH _{PCZ}	pH = 11,0
DD	66,572 ± 0,292	65,853 ± 0,146	46,129 ± 0,070
BB	57,293 ± 1,124	69,511 ± 0,114	49,033 ± 0,033

Em valores de pH 2,0 e pH_{PCZ} é possível notar uma maior quantidade adsorvida em ambos os carvões o que já não ocorre para pH 11,0. Tal fato pode ser explicado pela forma molecular do paracetamol, conforme apresentado na Figura 9. A molécula neutra ocorre numa faixa de pH que varia de 2,0 a 10,0. A partir daí, a molécula assume caráter aniônico devido à presença de carga negativa nos grupos fenólicos. Por outro lado, a superfície dos adsorventes em pH < pH_{PCZ} possui uma carga superficial positiva e em pH > pH_{PCZ} os adsorventes apresentaram carga superficial negativa, ocorrendo, portanto, uma repulsão eletrostática em pH 11,0 (CABRITA, 2009).

Na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos dos ajustes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para os carvões ativados de dendê e babaçu sem funcionalização em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11.

Tabela 10 - Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado sem funcionalização, BB e DD em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11,0.

Amostra	pH	Pseudo-primeira ordem		
		q_{eq}^*	k_1^{**}	R^2
DD	2,0	59,113 ± 1,892	0,092 ± 0,016	0,912
	6,5	58,316 ± 1,756	0,081 ± 0,013	0,929
	11,0	43,077 ± 0,797	0,056 ± 0,005	0,980
BB	2,0	54,913 ± 0,878	0,039 ± 0,003	0,988
	3,9	62,377 ± 1,004	0,036 ± 0,002	0,988
	11,0	47,694 ± 1,142	0,038 ± 0,004	0,972
		Pseudo-segunda ordem		
		q_{eq}	k_2^{***}	R^2
DD	2,0	63,111 ± 1,244	0,002 ± 3,31x10 ⁻⁴	0,976
	6,5	62,915 ± 0,929	0,002 ± 1,90x10 ⁻⁴	0,988
	11,0	46,818 ± 0,804	0,002 ± 1,792x10 ⁻⁴	0,988
BB	2,0	60,738 ± 1,175	8,70x10 ⁻⁴ ± 9,08x10 ⁻⁵	0,989
	3,9	69,312 ± 0,888	6,86x10 ⁻⁴ ± 4,61x10 ⁻⁵	0,995
	11,0	52,537 ± 0,756	0,001 ± 7,85x10 ⁻⁵	0,993

* q_{eq} = mg g⁻¹; ** k_1 = h⁻¹; *** k_2 = g mg⁻¹ h⁻¹.

Pela Tabela 10 e pela Figura 16 é possível observar que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor aos dados experimentais, com base no maior valor do coeficiente de determinação (R^2).

De fato, o modelo de pseudo-segunda ordem é relacionado a processos nos quais a adsorção ocorre em sítios específicos, promovendo, assim, preferencialmente, a quimissorção (SUZUKI, 1990). Como já apresentado, as maiores quantidades retidas ocorrem exatamente quando o adsorvente está em pH 2,0 e no pH_{PCZ}, quando a carga positiva da superfície pode atrair a molécula do paracetamol que se encontra na forma neutra, e possui cargas parcialmente negativas no grupo carbonila. Vale

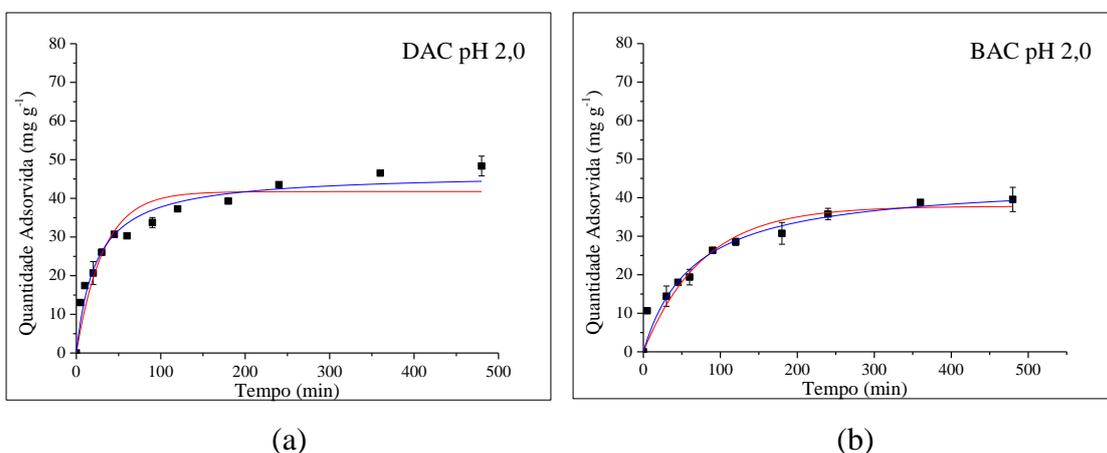
ressaltar que, de acordo com as caracterizações apresentadas na seção 4.2.2, os carvões possuem tais grupos.

Na Tabela 10 observa-se que o carvão ativado DD adsorveu menor quantidade de paracetamol, mas com maior velocidade (maior k_2). Isso pode ser atribuído as menores quantidade de grupos ácidos contidos nesse carvão ativado, uma vez que a molécula de paracetamol, sendo fracamente ácida ($pK_a = 9,9$), interage principalmente com grupos básicos da superfície do carvão (TERZYK, 2000), fazendo com que o carvão saturasse mais rapidamente. Já para o carvão ativado BB, apesar de possuir menor volume de poros (V_{Total}) de $0,22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ comparado ao DD ($0,35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e uma maior quantidade de grupos ácidos (Tabela 8), a menor velocidade (k_2) pode ter ajudado para que todos os poros tenham adsorvido o paracetamol. Tais fatos podem ser confirmados pelas eficiências de remoção para pH 2,0, pH_{PCZ} e 11,0 para DD e BB de 66,62%, 60,07%, 53,44%, 67,89%, 69,38% e 50,44, respectivamente.

De acordo com Mestre *et al.* (2009), Cabrita *et al.* (2010), COUTO Jr, (2014) e RUIZ *et al.* (2010) a quantidade de composto adsorvido, principalmente fármacos, é diretamente proporcional ao volume de microporos. Assim sendo, a fisissorção tem uma parcela de contribuição neste processo, além da retenção em sítios específicos por quimissorção, como já discutido.

4.3.2. Cinética de adsorção dos carvões ativados com funcionalização em HNO_3

Na Figura 17 são apresentados os dados experimentais para carvões funcionalizados com ácido.



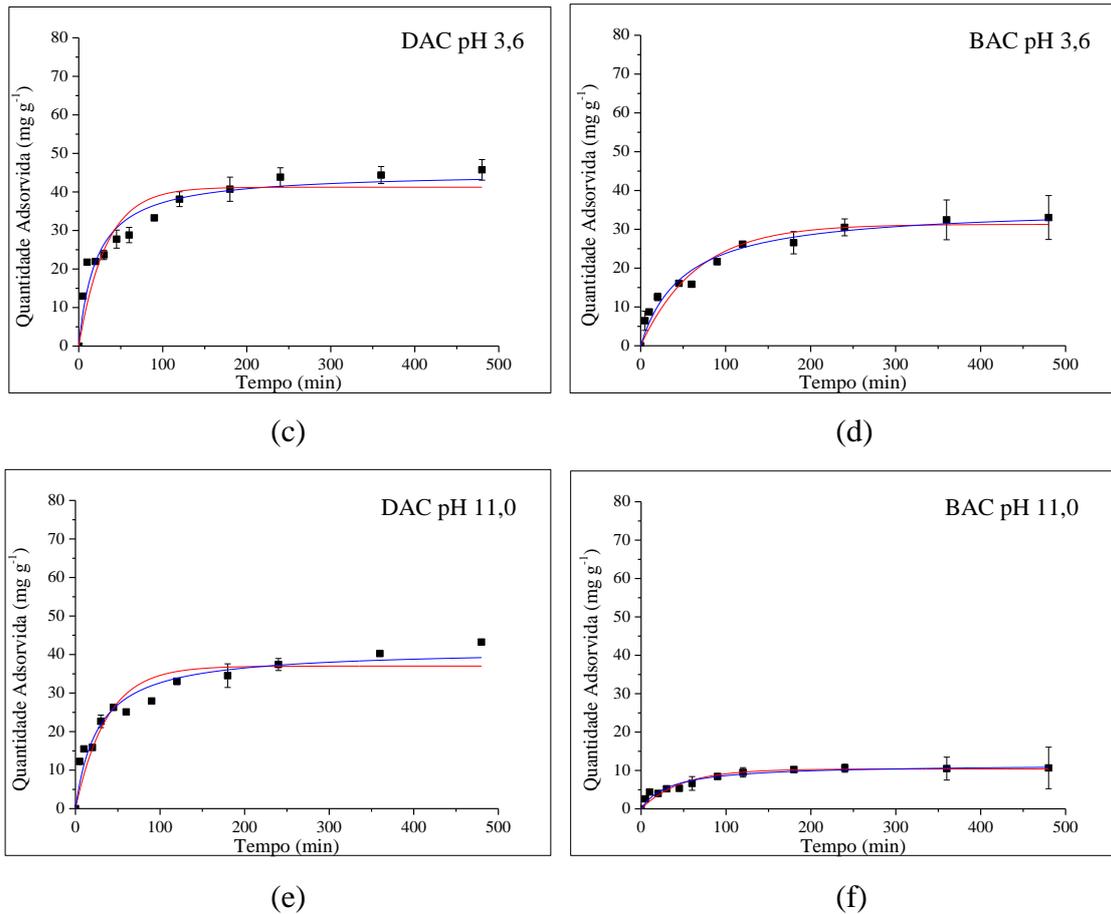


Figura 17 - Cinética de adsorção do paracetamol em carvões ativados funcionalizados com HNO_3 em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental).

O tempo de equilíbrio é maior, neste caso, em torno de aproximadamente 200 minutos, se comparados com os dados para carvões não funcionalizados. Como verificado na Tabela 7, as áreas diminuíram, sendo atribuído ao bloqueio dos poros, ocasionado pela funcionalização em meio ácido. Desse modo, o bloqueio ocasionado pela funcionalização deve ter causado uma barreira na adsorção do paracetamol aumentando o tempo para entrar em equilíbrio quando comparado aos carvões ativados *in natura*.

No tempo de equilíbrio observam-se quantidades diferentes de paracetamol adsorvido, conforme apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 - Quantidade máxima de paracetamol adsorvida no equilíbrio para carvões funcionalizados com ácido nítrico.

Tipo de Carvão	q_t (mg g ⁻¹)		
	pH = 2,0	pH = pH _{PCZ}	pH = 11,0
DAC	48,356 ± 2,555	45,731 ± 2,673	43,236 ± 0,413
BAC	39,544 ± 3,151	33,041 ± 5,653	10,649 ± 5,416

A funcionalização com HNO₃ fez com que ocorresse uma diminuição da eficiência de remoção de paracetamol em comparação dos carvões ativados de dendê e babaçu *in natura*, sendo que a remoção foi de 40,38%, 36,95%, 11,65%, 50,88%, 46,00% e 44,63%, respectivamente, para os pH 2,0, pH_{PCZ} e 11,0, para os carvões DAC e BAC. Nota-se que em pH 11,0 a quantidade adsorvida foi menor como observado anteriormente com o carvão sem funcionalização, devido às cargas superficiais do adsorvente e do adsorvato.

O carvão de babaçu funcionalizado com HNO₃ obteve menos eficiência de remoção de paracetamol comparado ao carvão de dendê, o que pode ter ocorrido pela diferença de grupos básicos nessas amostras de 0,5732 mEq g⁻¹ para o DAC e de 0,0438 mEq g⁻¹ para o BAC. De acordo com Teryk (2000), a molécula de paracetamol, sendo fracamente ácida (pKa = 9,9), interage principalmente com grupos básicos da superfície do carvão.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados dos ajustes dos modelos cinéticos. A influência dos grupos básicos pode ter sido significativa também no ajuste cinético uma vez que o modelo de pseudo-segunda ordem originou melhores resultados, com maior R² e desvios pequenos. Ou seja, a quimissorção possui uma contribuição significativa neste processo.

O valor da quantidade adsorvida experimental (Tabela 11) foi próxima ao valor obtido pelo modelo de segunda ordem (Tabela 12). Verifica-se que o valor de k_2 é menor no DAC se comparado ao valor para DD. Além disso, DAC têm área e volume de microporos levemente superior que BAC, possivelmente, os valores k_2 sofrem interferência pela repulsão eletrostática, uma vez que BAC possui a maior quantidade de grupos ácidos (Tabela 8).

No trabalho de Abdel-Nasser e El-Hendawy (2003), sobre o estudo da influência de oxidação do HNO₃ no carvão ativado preparado a partir do sabugo de milho, para adsorção de fenol, notou-se que a quantidade adsorvida de fenol foi de

0,355 e 0,230 mmol g⁻¹ para os carvões sem tratamento oxidativo e tratado com HNO₃, respectivamente. De acordo com Fernandes (2005) o fenol tem maior afinidade por carvões de superfícies básicas, justificando os resultados de Abdel-Nasser e El-Hendawy (2003) uma vez que tratamentos oxidativos aumentam a quantidade de grupos ácidos. Tal fato pode ter ocorrido neste trabalho visto que houve uma queda na adsorção de paracetamol nos carvões funcionalizados com ácido nítrico.

Tabela 12 - Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado funcionalizados com HNO₃, BAC e DAC em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11,0.

Amostra	pH	Pseudo-primeira ordem		
		q_{eq}^*	k_1^{**}	R^2
DAC	2,0	41,748 ± 2,008	0,031 ± 0,006	0,896
	3,6	41,234 ± 2,304	0,031 ± 0,006	0,855
	11,0	37,002 ± 2,080	0,027 ± 0,006	0,868
BAC	2,0	37,773 ± 2,023	0,013 ± 0,002	0,933
	3,6	31,289 ± 1,623	0,015 ± 0,002	0,934
	11,0	10,377 ± 0,492	0,021 ± 0,003	0,921
		Pseudo-segunda ordem		
		q_{eq}	k_2^{***}	R^2
DAC	2,0	48,580 ± 1,710	6,164x10 ⁻⁴ ± 1,715x10 ⁻⁴	0,961
	3,6	45,173 ± 2,105	0,001 ± 2,527x10 ⁻⁴	0,943
	11,0	44,385 ± 2,015	4,038x10 ⁻⁴ ± 2,169x10 ⁻⁴	0,948
BAC	2,0	44,570 ± 2,792	9,44x10 ⁻⁴ ± 8,903x10 ⁻⁵	0,983
	3,6	35,860 ± 1,874	8,511x10 ⁻⁴ ± 1,270x10 ⁻⁴	0,963
	11,0	11,598 ± 0,581	0,001 ± 5,886x10 ⁻⁴	0,966

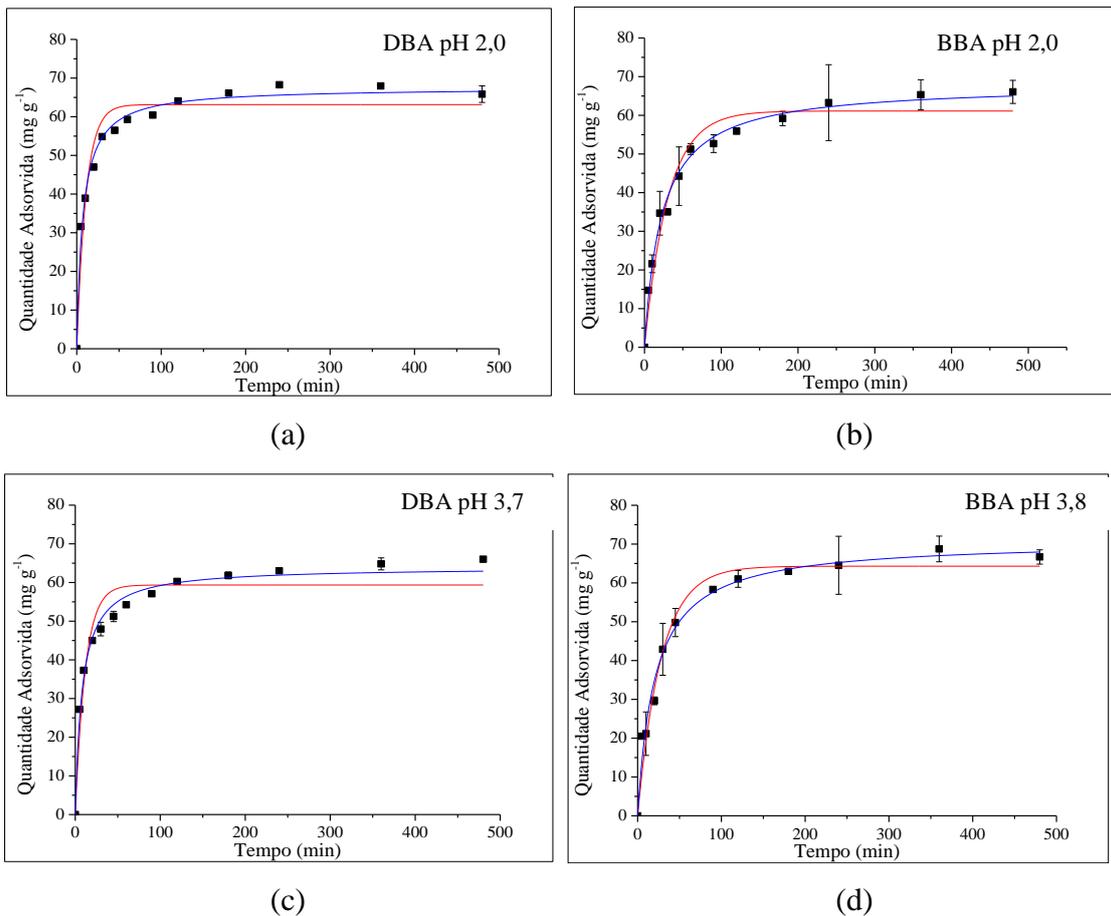
* q_{eq} = mg g⁻¹; ** k_1 = h⁻¹; *** k_2 = g mg⁻¹ h⁻¹

Silva (2013) realizou um estudo cinético da adsorção de iopamidol em um carvão ativado comercial produzido a partir de carvão vegetal funcionalizado com HNO₃. O modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de pseudo-segunda ordem, sendo que o valor de k_2 obtido foi de 0,482 g mg⁻¹h⁻¹ e observou-se que após a oxidação da amostra a eficiência de remoção diminuiu de 64,4 % no carvão *in natura*

para 31,3 % no carvão funcionalizado. O autor explica tais resultados considerando a adsorção competitiva da água, que não pode ser ignorada no caso de carvões com superfícies ácidas, logo com características hidrofílicas. A adsorção de moléculas de água nos centros superficiais localizados na entrada dos poros diminui significativamente a acessibilidade do iopamidol aos centros ativos de adsorção. Portanto, tal fenômeno pode ter ocorrido no presente estudo.

4.3.3. Cinética de adsorção dos carvões ativados com funcionalização em NaOH

Os perfis cinéticos do processo de adsorção de paracetamol nos carvões funcionalizados com NaOH estão representados na Figura 18 com os ajustes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



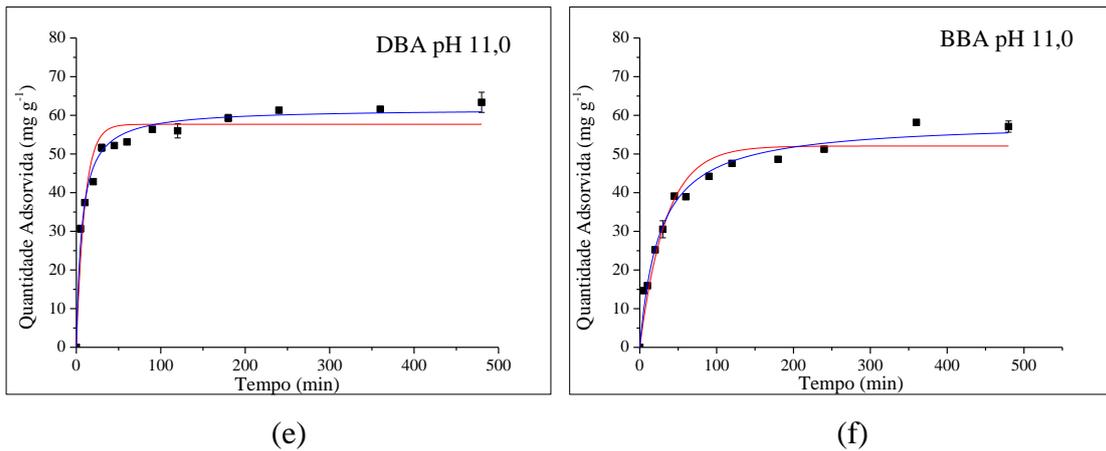


Figura 18 - Cinética de adsorção do paracetamol em carvões ativados funcionalizados com NaOH em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental).

Os perfis cinéticos mostram que o tempo necessário para que a solução de paracetamol e o adsorvente entrem em equilíbrio para todos os valores de pH nos adsorventes é de aproximadamente 120 minutos, tempo similar aos carvões ativados de DD e BB.

As quantidades retidas no equilíbrio estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Quantidade máxima de paracetamol adsorvida no equilíbrio funcionalizados com hidróxido de sódio.

Tipo de Carvão	q_t (mg g ⁻¹)		
	pH = 2,0	pH = pH _{PCZ}	pH = 11,0
DBA	68,273 ± 0,0003	66,013 ± 0,146	62,358 ± 2,611
BBA	66,056 ± 2,992	68,751 ± 1,843	58,171 ± 0,063

Como pode ser observado na Tabela 13, nota-se um aumento na adsorção do paracetamol para os carvões funcionalizados com NaOH comparado ao carvão *in natura*, e, principalmente, em relação aos carvões funcionalizados com ácido.

A funcionalização com NaOH fez com que ocorresse um acréscimo na eficiência de remoção de paracetamol em comparação dos carvões ativados de dendê e babaçu *in natura*, sendo que a remoção foi de 70,15%, 68,04%, 58,38%, 73,64%, 69,76% e 61,60%, respectivamente, para os pH 2,0, pH_{PCZ} e 11,0, para os carvões BBA e DBA. Pouca diferença foi encontrada entre as eficiências para o carvão de

BBA e o DBA podendo estar correlacionado aos grupos ácidos e básicos, pois no carvão de dendê têm-se valores próximos nos dois grupos, enquanto que no carvão de babaçu funcionalizado com NaOH tem-se maiores quantidades de grupos ácidos (Tabela 8). Como mencionado anteriormente o paracetamol tem uma afinidade maior com grupos básicos (TERZYK, 2000). Os valores no volume de microporos ($V_{\alpha\text{Total}}$) e volume de microporos mais largos ($V_{\alpha\text{Super}}$) é o mesmo para ambos os carvões. De acordo com Mestre *et al.* (2009), a quantidade de composto adsorvido, principalmente fármacos, é diretamente proporcional ao volume de supermicroporos ($V_{\alpha\text{Super}}$).

Na Tabela 14 são apresentados os ajustes aos modelos cinéticos.

Tabela 14 - Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado funcionalizados com NaOH, BBA e DBA em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11.

Amostra	pH	Pseudo-primeira ordem		
		q_{eq}^*	k_1^{***}	R^2
DBA	2,0	63,132 ± 1,667	0,091 ± 0,013	0,941
	3,7	59,351 ± 1,779	0,084 ± 0,013	0,928
	11,0	57,673 ± 1,749	0,101 ± 0,017	0,919
BBA	2,0	61,112 ± 1,835	0,033 ± 0,004	0,960
	3,8	64,303 ± 1,739	0,036 ± 0,004	0,969
	11,0	52,060 ± 1,858	0,030 ± 0,004	0,947
		Pseudo-segunda ordem		
		q_{eq}	k_2^{***}	R^2
DBA	2,0	69,539 ± 0,894	0,002 ± 1,965x10 ⁻⁴	0,990
	3,7	66,982 ± 0,949	0,002 ± 1,976x10 ⁻⁴	0,988
	11,0	63,719 ± 1,189	0,002 ± 3,498x10 ⁻⁴	0,987
BBA	2,0	68,030 ± 1,207	6,514x10 ⁻⁴ ± 5,953x10 ⁻⁵	0,991
	3,8	70,889 ± 1,737	6,790x10 ⁻⁴ ± 8,825x10 ⁻⁵	0,984
	11,0	58,458 ± 1,521	6,624x10 ⁻⁴ ± 8,573x10 ⁻⁵	0,983

* q_{eq} = mg g⁻¹; ** k_1 = h⁻¹; *** k_2 = g mg⁻¹ h⁻¹

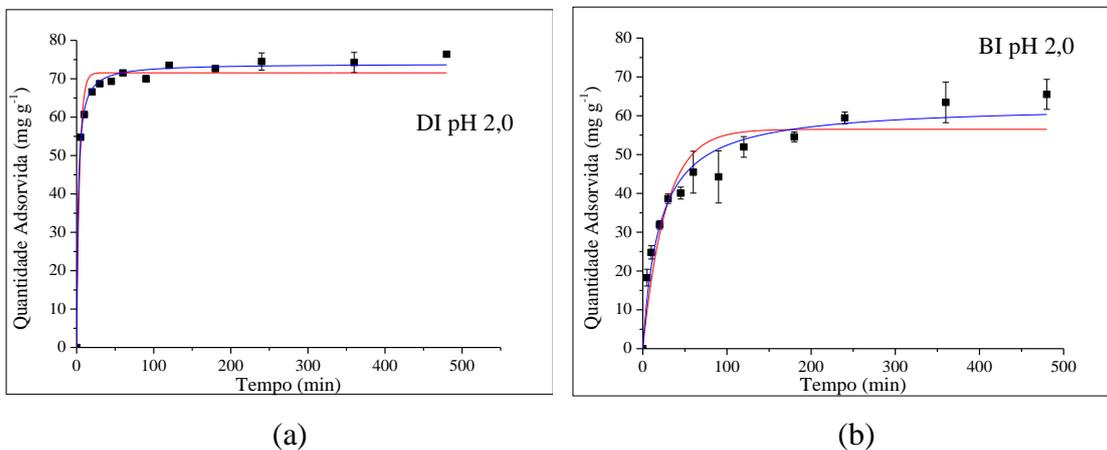
Também como para os outros dados cinéticos, o modelo de pseudo-segunda ordem originou os melhores ajustes. Além disso, como era já esperado, os valores

das quantidades máximas adsorvidas são muito similares aos dados experimentais. O que chama mais a atenção é o fato de que os valores de k_2 parecem ser os maiores, principalmente, para a amostra funcionalizada originária de carvão de dendê. Este fato pode estar atrelado à quantidade de grupos básicos contidos nos carvões DD ($0,7000 \text{ mEq g}^{-1}$) e DBA ($0,7284 \text{ mEq g}^{-1}$) e ao volume de microporos, uma vez que funcionalizações com hidróxido de sódio tem apenas o efeito de limpar a superfície de compostos solúveis, como ácidos húmicos e outros orgânicos (GUILARDUCI, 2005).

O aumento de grupos básicos em ambos os carvões ativados podem estar atrelados ao aparecimento de grupo pirona após as funcionalizações com NaOH, o que pode ser confirmado com o infravermelho nas Figura 12 e Figura 13. Montes-Morán *et al.* (2004) concordam em que o processo de ativação usando bases (NaOH ou KOH) promove a formação de grupos pironas policíclicas, cromenos, grupos dicetonas ou quinonas. No entanto, para Lopes *et al.* (2015), a basicidade da superfície de carvão ativado não é ainda bem entendida, uma vez que a origem da carga superficial positiva (em carvões sem grupos nitrogenados) é incerta, já que pode provir de grupos de oxigênio de caráter básico, como as pironas ou cromenos, ou da existência de regiões ricas em elétrons π nas camadas gráficas, que atuam como bases de Lewis (CLARK, 2012).

4.3.4. Cinética de adsorção dos carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte.

Por fim, a cinética de adsorção de paracetamol para os carvões funcionalizados em atmosfera inerte estão na Figura 19.



(a)

(b)

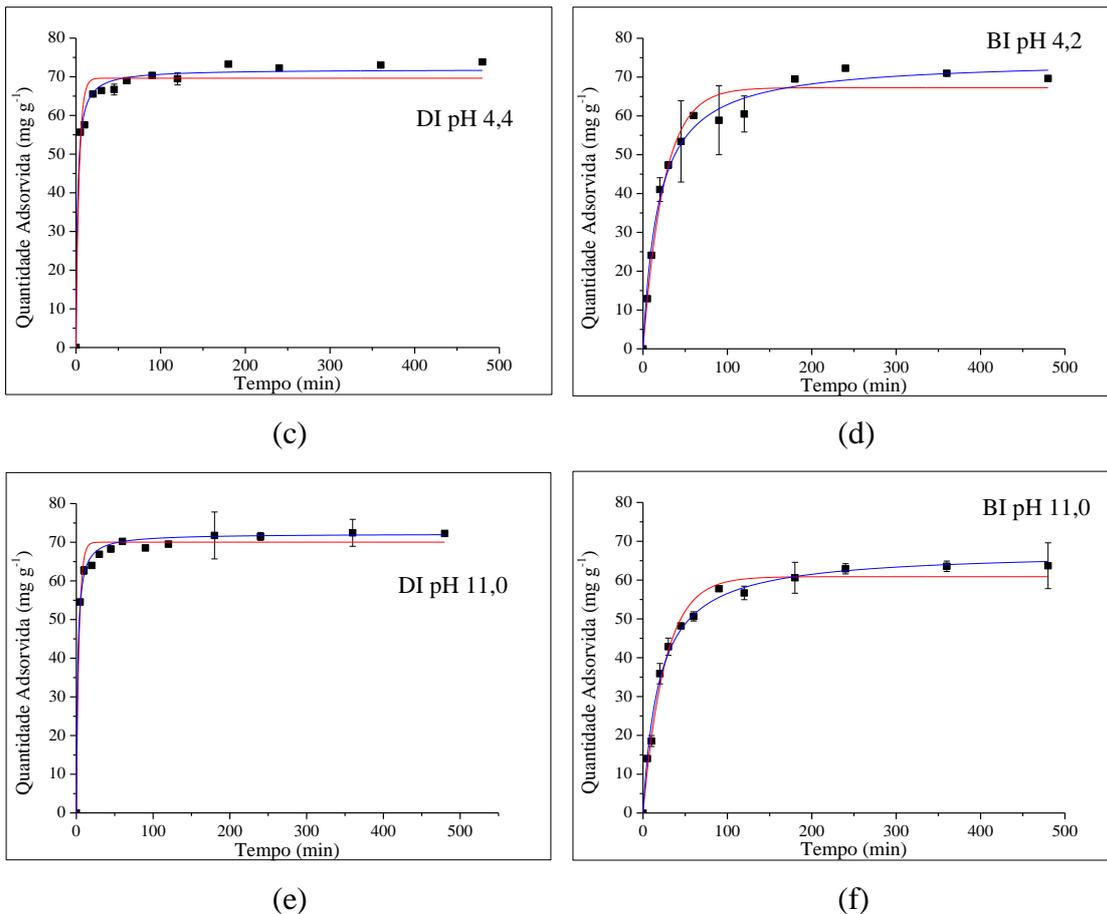


Figura 19- Cinética de adsorção do paracetamol em carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental).

Em todos os casos observa-se a maior quantidade retida dentre todas as funcionalizações. Ressalta-se, na Figura 19, que houve um rápido aumento da quantidade adsorvida de paracetamol logo nos primeiros minutos de forma mais acentuada do que ocorreu anteriormente. Tal fato pode ser atribuído a um excesso de sítios básicos de adsorção. Na Tabela 8 é mostrado um aumento significativo nos grupos básicos para a funcionalização em atmosfera inerte podendo ter ocasionado a formação de grupos básicos não-oxigenados, responsáveis, portanto, pela maior adsorção de paracetamol. Para Tessmer (1997) o tratamento térmico afeta a adsorção de compostos fenólicos porque muda a quantidade e composição de complexos de oxigênio. Isto é, a maior ordem estrutural e elétrons deslocalizados na superfície de carbono podem aumentar a basicidade de carbono. Talvez esta possa ser a explicação para a adsorção de paracetamol já, que nesta molécula há um grupo fenólico.

De maneira atípica, se comparada às cinéticas de outras funcionalizações, o tempo de equilíbrio foi de 60 minutos para DI e 120 minutos para BI, podendo estar relacionado como mencionado acima aos grupos básicos, pois no carvão ativado DI têm maiores quantidade ($1,6824 \text{ mEq g}^{-1}$) quando comparado ao carvão BI ($1,0116 \text{ mEq g}^{-1}$), além de que DI possui levemente maior V_{Total} com $0,37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ comparados ao BI com $0,35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Dessa maneira, o carvão DI pode atrair maiores quantidades de paracetamol, saturando mais rapidamente os poros.

A Tabela 15 traz as quantidades retidas no tempo de equilíbrio. De fato, os valores de q_t são superiores aos obtidos para as outras funcionalizações.

Tabela 15 - Quantidade máxima de paracetamol adsorvida no equilíbrio funcionalizados em atmosfera inerte.

Tipo de Carvão	$q_t \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$		
	pH = 2,0	pH = pH _{PCZ}	pH = 11,0
DI	$76,399 \pm 0,045$	$73,383 \pm 0,069$	$70,433 \pm 3,489$
BI	$65,508 \pm 3,870$	$72,260 \pm 0,289$	$63,702 \pm 5,895$

Verificou-se que modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, sendo que este modelo está relacionado com o controle da velocidade que pode estar associado a um mecanismo de adsorção ativado ou quimissorção entre as valências livres de adsorbato e do adsorvente (HO e MCKAY, 1999).

Considerando as eficiências de remoção para o paracetamol, os carvões com funcionalização em atmosfera inerte podem ser ordenados na seguinte sequência: 79,13% para DI, em pH 4,4; 78,29% para DI, em pH 2,0; 70,47% para DI, em pH 11,0. Para o babaçu foi a seguinte sequência: 72,77% para BI, em pH 4,2; 68,00% para BI, em pH 2,0; 62,70% para DI, em pH BI. Observa-se que as maiores remoções ocorrem para o carvão de dendê. Isso se deve aos maiores valores de grupos básicos ($1,6824 \text{ mEq g}^{-1}$), pois, de acordo com Terzyk (2000), a molécula de paracetamol interage principalmente com grupos básicos da superfície.

A funcionalização em atmosfera inerte originou adsorventes com caráter mais básico, podendo ser atribuído ao grupo pirona mas também aos grupos amino que atuam como a base de Lewis, como foi evidenciado por Barton *et al.* (1997). Tal fato, pode ainda estar relacionado com o que foi observado no trabalho de Couto Jr.

(2014), que verificou que o tratamento em atmosfera inerte aumentou a quantidade de nitrogênio nas amostras, ocasionando maiores capacidades de adsorção de paracetamol em carvão ativado, o que é análogo aos resultados neste trabalho.

Nos outros carvões ativados, diferenças foram notadas nas quantidades adsorvidas entre os diferentes valores de pH. Assim não somente a repulsão eletrostática resultantes das cargas negativas ($pH_{PCZ} < pH$) dos carvões ativados e pK_a do paracetamol, mas também a competitividade do adsorvato e a molécula de água podem ter contribuído quando $pH < 11,0$. Huang e Stumm (1973) comentam que mudanças no pH afetam o processo de adsorção por meio da dissociação dos grupos funcionais presentes na superfície dos sítios ativos do carvão. Adsorção de várias espécie aniônicas e catiônicas nos adsorventes é explicada pela adsorção competitiva dos íons H^+ e OH^- com os adsorvatos.

Na Tabela 16 estão os resultados das modelagens.

Tabela 16 - Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativados funcionalizados em atmosfera inerte, BI e DI em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11,0.

Amostra	pH	Pseudo-primeira ordem		
		q_{eq}^*	k_1^{**}	R^2
DI	2,0	71,555 ± 1,038	0,253 ± 0,030	0,973
	4,4	69,637 ± 1,180	0,270 ± 0,039	0,964
	11	70,019 ± 1,053	0,279 ± 0,037	0,971
BI	2	56,514 ± 2,735	0,037 ± 0,007	0,885
	4,2	67,269 ± 1,586	0,040 ± 0,004	0,974
	11,0	60,886 ± 1,125	0,039 ± 0,003	0,984
		Pseudo-segunda ordem		
		q_{eq}	k_2^{***}	R^2
DI	2,0	73,927 ± 0,553	0,007 ± 6,567x10 ⁻⁴	0,995
	4,4	71,927 ± 0,736	0,008 ± 0,001	0,990
	11,0	72,203 ± 0,752	0,008 ± 0,001	0,990
BI	2,0	62,830 ± 2,284	8,003x10 ⁻⁴ ± 1,549x10 ⁻⁵	0,968
	4,2	74,550 ± 1,476	7,243x10 ⁻⁴ ± 7,782x10 ⁻⁵	0,988
	11,0	67,393 ± 1,046	7,735x10 ⁻⁴ ± 6,451x10 ⁻⁵	0,993

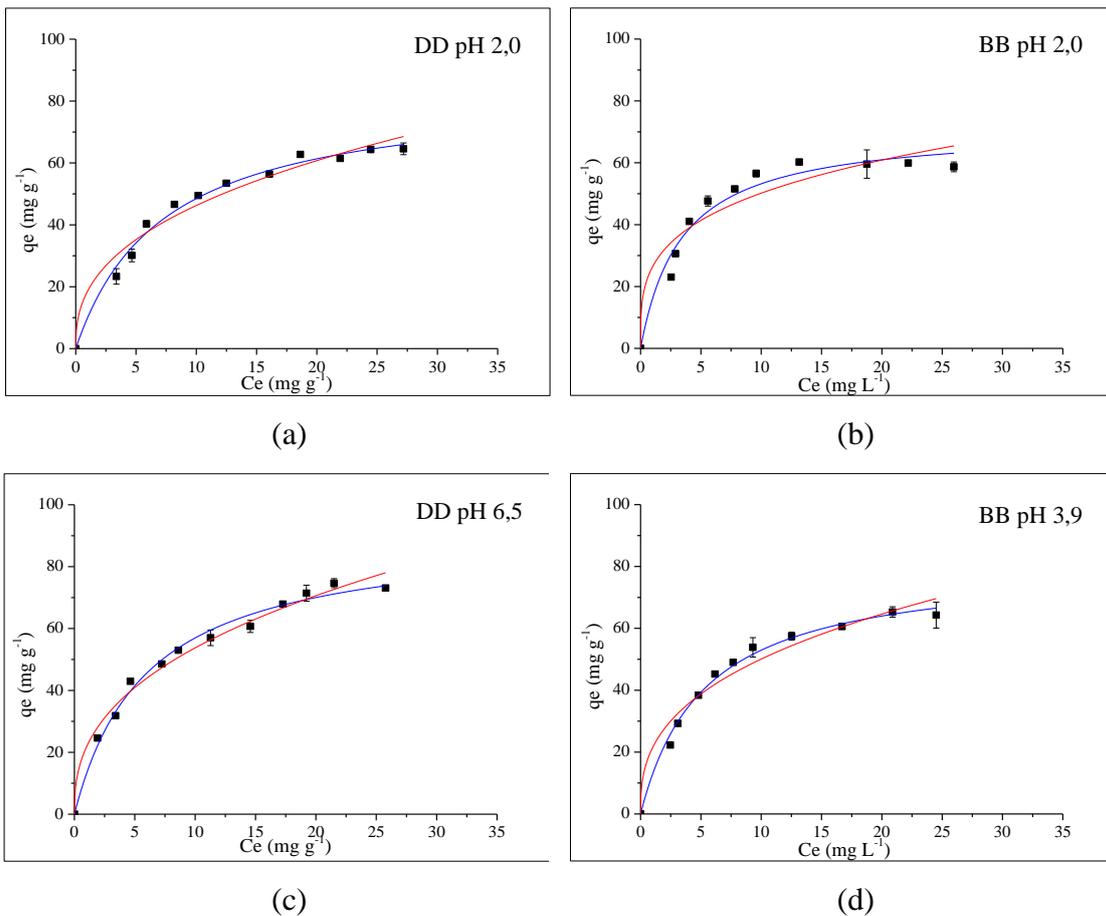
* q_{eq} = mg g⁻¹; ** k_1 = h⁻¹; *** k_2 = g mg⁻¹ h⁻¹

Seguindo os outros dados cinéticos, o modelos de pseudo-segunda ordem originou os melhores ajustes. Além disso, como era já esperado, os valores das quantidades máximas adsorvidas são muito similares aos dados experimentais. Pode ser observado que os valores de k_2 para DI são os maiores. Isso se deve à rápida adsorção ocasionada pela quantidade de grupos básicos, principalmente, a pirona e uma possível base de Lewis que pode estar atraindo o grupo carbonila do paracetamol.

4.4. Isoterma

4.4.1. Isoterma de adsorção dos carvões ativados *in natura*

A Figura 20 apresentam os gráficos da isoterma de adsorção do paracetamol em carvões ativados *in natura* e as curvas obtidas pelo ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich.



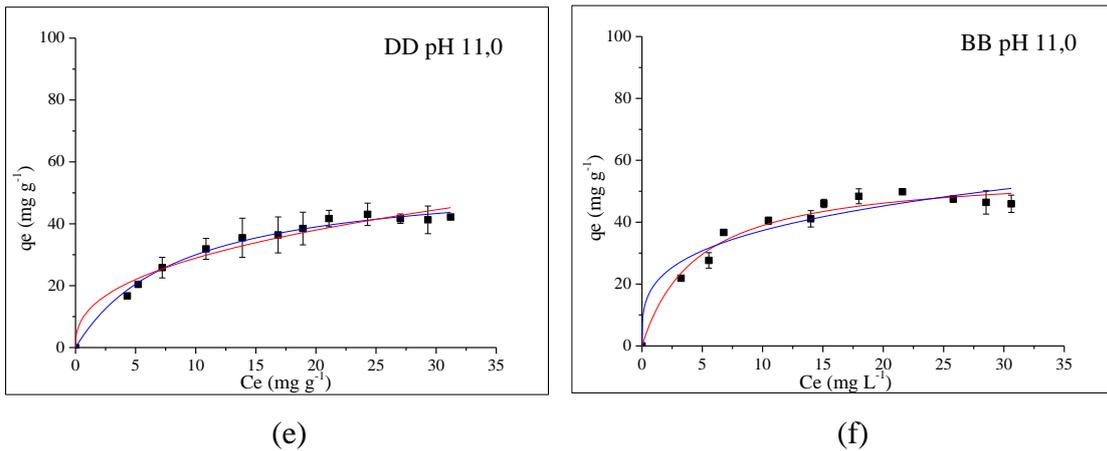


Figura 20 - Isotherma de adsorção do paracetamol em carvões ativados *in natura* em diferentes valores de pH (— Langmuir, — Freundlich, ■ experimental).

Observa-se nos gráficos (Figura 20) uma curvatura inicial indicando que quanto mais sítios do adsorvente são preenchidos torna-se cada vez mais difícil para uma molécula de paracetamol encontrar um sítio vazio disponível, ou seja, para fazer com que a adsorção de uma quantidade adicional de soluto, a concentração da solução deve ser aumentada por quantidades cada vez maiores. Estas isothermas podem ser classificadas como sendo do tipo L, de acordo com Giles *et al.* (1960).

Os resultados experimentais das isothermas de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os resultados estão apresentados na Figura 20, bem como na Tabela 17. Pela análise dos valores dos coeficientes de determinação (R^2), bem como pelos desvios de cada parâmetro, pode-se concluir-se que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o modelo de Langmuir.

Diversos trabalhos envolvendo a adsorção de medicamentos em carvão ativado também concluíram que o modelo de Langmuir é o que melhor representa os dados experimentais (SILVA, 2013; GALHETAS *et al.* 2014b; HUANG *et al.* 2014), devido a uma interação mais forte, característica de quimissorção, do adsorvente com o paracetamol, que da origem a uma monocamada adsorvida.

Tabela 17 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich em carvões ativados *in natura* em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11.

Amostra	pH	Langmuir		
		q_{max}	k_L	R^2
DD	2,0	80,620 ± 1,599	0,280 ± 0,026	0,980
	6,5	90,813 ± 3,073	0,187 ± 0,019	0,984
	11,0	62,911 ± 1,875	0,117 ± 0,029	0,925
BB	2,0	71,394 ± 0,568	0,293 ± 0,052	0,961
	3,9	80,874 ± 1,268	0,190 ± 0,016	0,992
	11,0	56,673 ± 0,492	0,119 ± 0,038	0,977
		Freundlich		
		k_F	$1/n$	R^2
DD	2,0	25,843 ± 1,937	0,281 ± 0,349	0,948
	6,5	21,389 ± 2,209	0,404 ± 0,235	0,944
	11,0	12,212 ± 2,388	0,422 ± 0,393	0,879
BB	2,0	26,427 ± 3,589	0,278 ± 0,686	0,900
	3,9	21,461 ± 2,213	0,368 ± 0,297	0,958
	11,0	19,629 ± 2,688	0,278 ± 0,615	0,929

De fato, o modelo de Langmuir obteve melhores ajustes. Este modelo está associado à adsorção homogênea e em monocamada, característico de processos químicos que denotam uma maior seletividade na adsorção.

Os carvões ativados de dendê e babaçu *in natura* apresentaram capacidade de adsorção de paracetamol de 64,75 mg g⁻¹ em pH 2,0, 74,31 mg g⁻¹ em pH 6,5 e 42,75 mg g⁻¹ em pH 11,0 para o dendê e 58,91 mg g⁻¹ em pH 2,0, 65,29 mg g⁻¹ em pH 3,9 e 49,83 mg g⁻¹ em pH 11,0 para o babaçu. As maiores quantidades retidas foram em pH 6,5 para DD e pH 3,9 para BB. A maior capacidade de adsorção do carvão ativado de dendê em relação ao carvão tivado de babaçu está associada ao maior volume de microporos. Santana (2014) também verificou que o carvão com menor volume de microporos adsorveu menores quantidades de fenol.

Na Tabela 17 observa-se que o k_L apresenta maior afinidade para o paracetamol em pH 2,0 devido à relação das cargas do paracetamol e da carga do adsorvente. Na isoterma de Freundlich pode-se verificar que o valor de $1/n < 1$, sendo a isoterma

favorável à remoção do composto inicialmente em solução e é, muitas vezes, mais adequada para adsorção de líquidos (VIEIRA *et al.* 2010).

4.4.2. Isoterma de adsorção dos carvões ativados funcionalizados em HNO_3

A Figura 21 apresentam os gráficos das isoterma de adsorção do paracetamol em carvões funcionalizados em HNO_3 e as curvas obtidas pelo ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich.

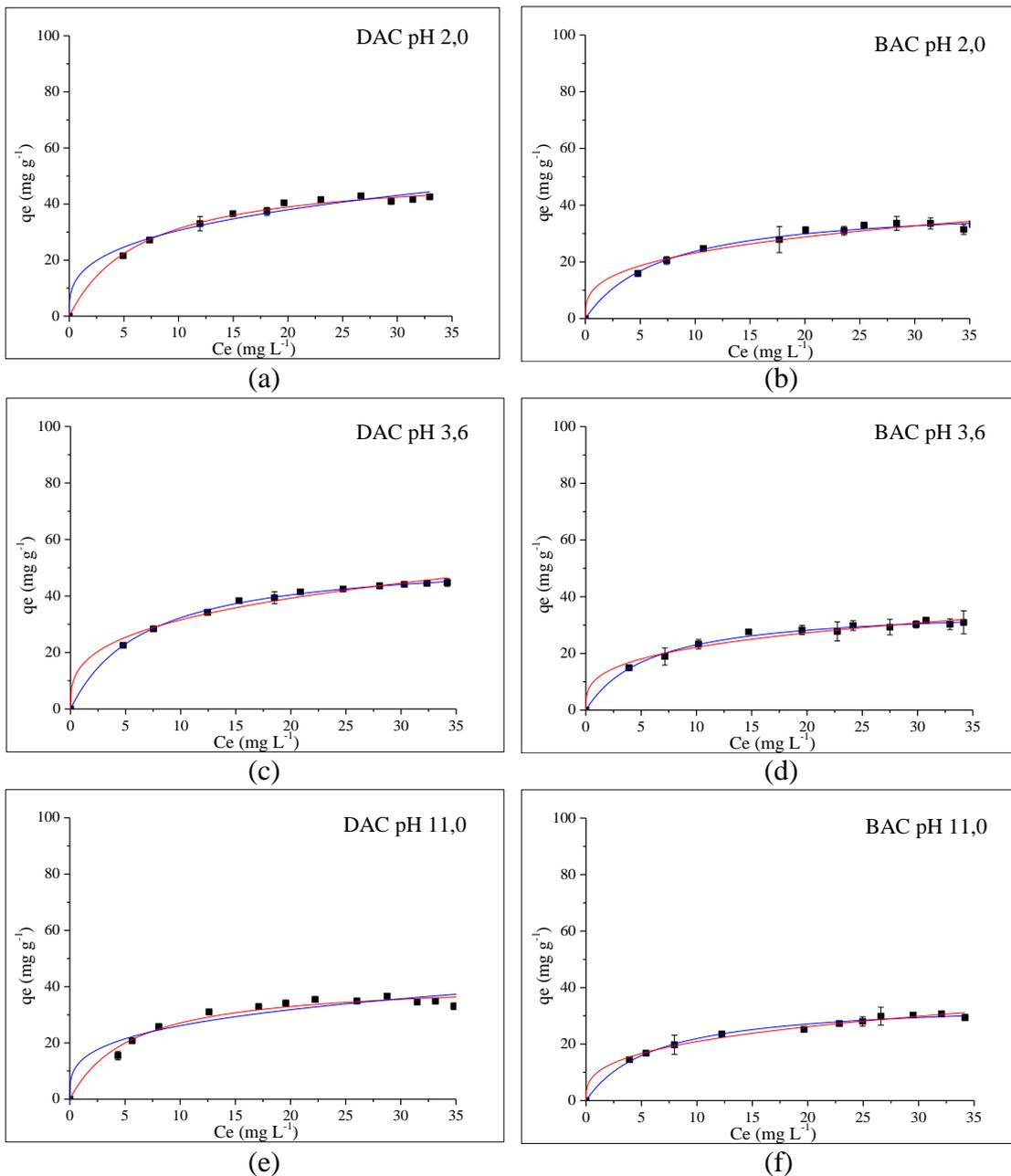


Figura 21 - Isoterma de adsorção do paracetamol em carvões ativados funcionalizados com HNO_3 diferentes valores de pH (— Langmuir, — Freundlich).

Nota-se que o comportamento das isotermas para todos os carvões em estudos é favorável, e a inclinação inicial das isotermas obtidas pode ser classificada como sendo do tipo L, de acordo com Giles *et al.* (1960)

A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) do paracetamol para os carvões ativados funcionalizados com ácido nítrico se mostrou inferior aos valores para os carvões DD e BB. As isotermas apresentam a mesma tendência já previamente discutida, ou seja, este comportamento está relacionado com a quantidade de grupos básicos, a química superficial destes carvões e o pKa do paracetamol.

Os resultados experimentais das isotermas de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, os parâmetros são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich em carvões ativados funcionalizados com HNO₃ em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11.

Amostra	pH	Langmuir		
		q_{max}	k_L	R^2
DAC	2,0	51,829 ± 1,231	0,152 ± 0,014	0,993
	3,6	53,889 ± 0,512	0,149 ± 0,005	0,999
	11,0	42,069 ± 1,601	0,130 ± 0,028	0,997
BAC	2,0	40,371 ± 1,030	0,143 ± 0,014	0,989
	3,6	36,295 ± 0,782	0,173 ± 0,016	0,991
	11,0	32,356 ± 0,851	0,124 ± 0,015	0,991
		Freundlich		
		k_F	$1/n$	R^2
DAC	2,0	14,914 ± 1,473	0,311 ± 0,333	0,976
	3,6	15,294 ± 1,068	0,314 ± 0,229	0,988
	11,0	13,562 ± 1,928	0,284 ± 0,571	0,930
BAC	2,0	11,230 ± 1,163	0,314 ± 0,329	0,972
	3,6	11,149 ± 0,964	0,298 ± 0,311	0,978
	11,0	9,869 ± 0,580	0,324 ± 0,181	0,990

Pela análise dos valores dos coeficientes de determinação (R^2), pode-se concluir que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o modelo de Langmuir.

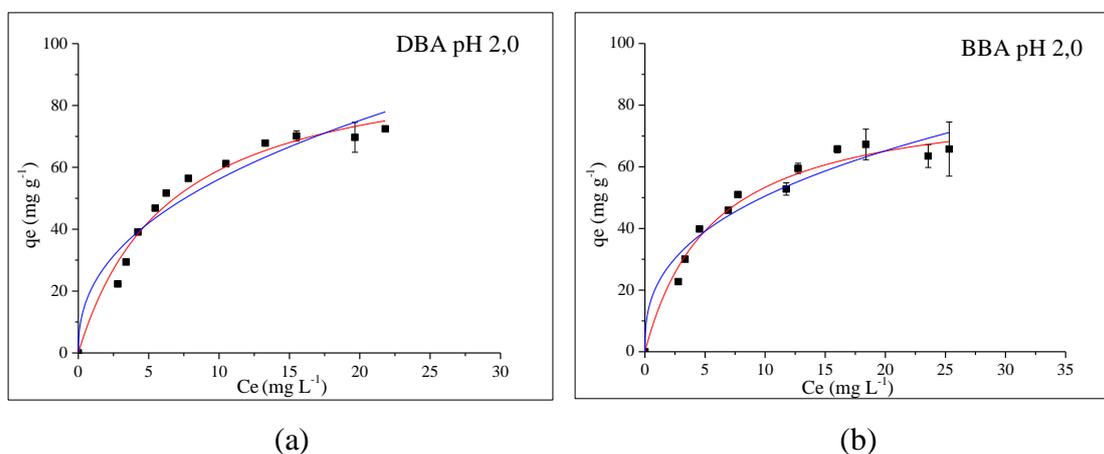
Os carvões ativados funcionalizados com ácido nítrico apresentaram capacidade de adsorção de paracetamol de 42,94 mg g⁻¹ em pH 2,0, 44,75 mg g⁻¹ em pH 3,6 e 34,86 mg g⁻¹ em pH 11,0 para o DAC e 33,58 mg g⁻¹ em pH 2,0, 31,74 mg g⁻¹ em pH 3,6 e 30,66 mg g⁻¹ em pH 11,0 para o BAC. Os valores estão próximos ao q_{max} de Langmuir, observa-se que as maiores quantidades adsorvidas em pH 3,6 para DAC e 2,0 para BAC. As capacidades máxima de adsorção dos funcionalizados com ácido nítrico foram menores quando comparados aos carvões ativados *in natura*. Isso se deve ao fato de maiores quantidade de grupos ácidos na superfície dos carvões, como mencionado nas cinéticas de adsorção. Wibowo *et al.* (2007) também verificaram menores valores para q_{max} de Langmuir em carvões tratados com ácido nítrico na adsorção de benzeno e atribui as menores quantidade de grupos básicos nesse carvão.

Para Guilarduci (2005), o carvão ativado com ácido sulfúrico (1 mol L⁻¹) têm um aumento do índice de heterogeneidade, indicando menores tamanhos de poros, o que dificulta a entrada de fenol nos microporos, confirmado pelo menos valores de quantidade máxima de adsorção para o modelo Langmuir-Freundlich.

Possivelmente, a adsorção tenha ocorrido com grande contribuição da fisissorção, já que na Tabela 7 observa-se maior volume total (V_{Total}) para o carvão DAC.

4.4.3. Isoterma de adsorção dos carvões ativados funcionalizados em NaOH

As isotermas utilizadas para descrever o comportamento da adsorção do paracetamol utilizando os carvões ativados com funcionalização em hidróxido de sódio, pode ser visto na Figura 22.



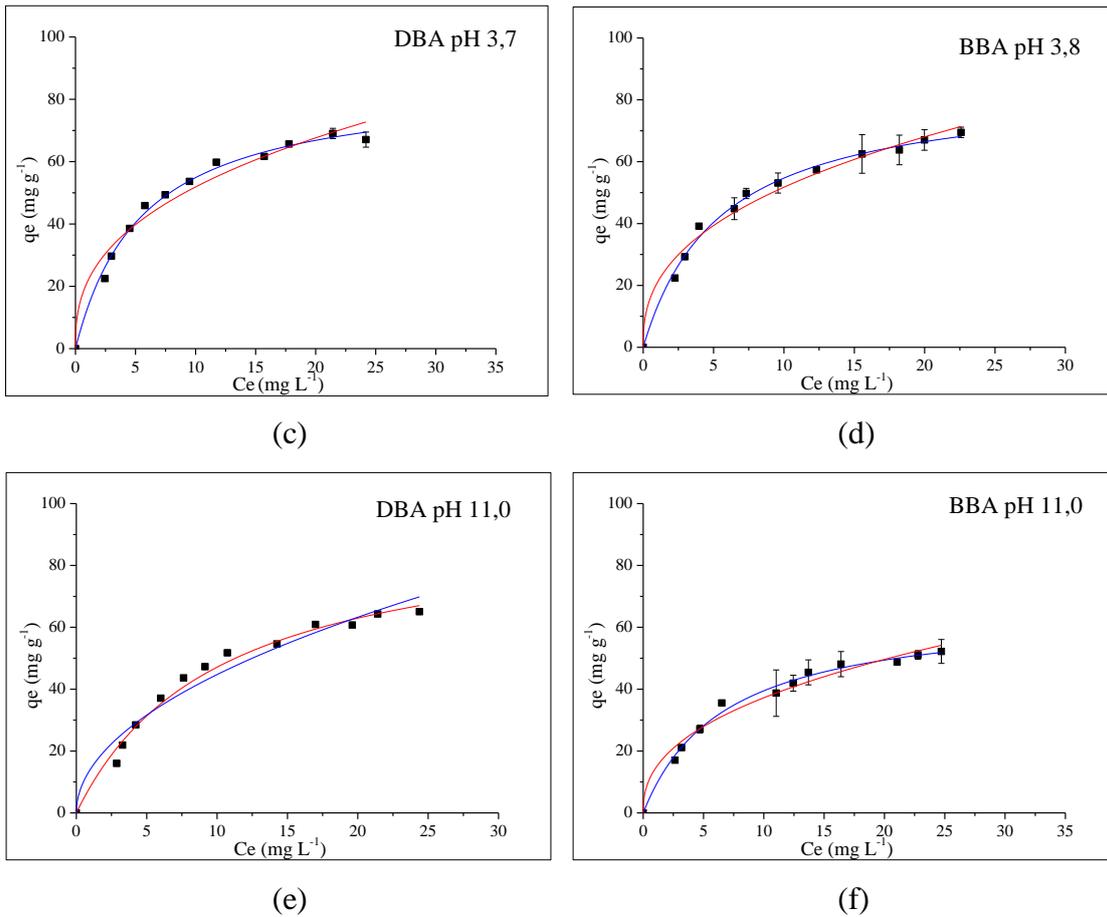


Figura 22 - Isoterma de adsorção do paracetamol em carvões ativados funcionalizados com NaOH diferentes valores de pH (— Langmuir, — Frenlich).

As isotermas podem ser classificadas como sendo do tipo L2, de acordo com Giles *et al.* (1960). O melhor ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção foi para o modelo de Langmuir. Salvador (2009), nos estudos da isoterma utilizando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio, observou que as curvas obtidas para a adsorção de íons cobre (II) se ajustaram melhor ao modelo proposto por Langmuir, mostrando um comportamento característico de adsorção em monocamada.

Os maiores valores de q_{max} para o DBA podendo estar correlacionado aos grupos ácidos e básicos, pois no carvão de dendê têm-se valores próximos nos dois grupos, enquanto que no carvão de babaçu funcionalizado com NaOH tem maiores quantidades de grupos ácidos. Ainda observa-se menores valores para em pH 11,0 para ambos os carvões DBA e BBA. Este comportamento está relacionado com a química superficial destes carvões e pKa do paracetamol.

Os dados experimentais de adsorção foram analisados segundo os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. Na Tabela 19, encontram-se representados os parâmetros com seus coeficientes de correlação (R^2).

Tabela 19 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich em carvões ativado funcionalizados com NaOH em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11,0.

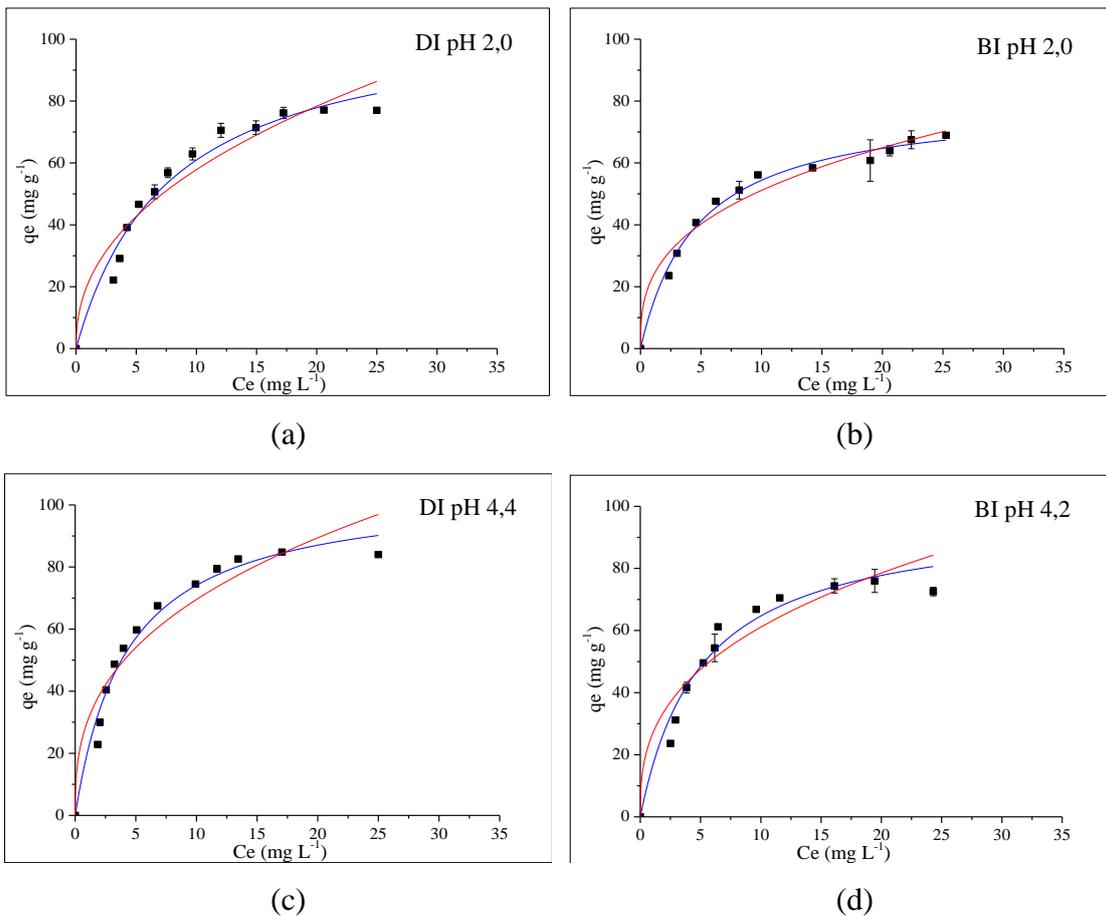
Amostra	pH	Langmuir		
		q_{max}	k_L	R^2
DBA	2,0	97,308 ± 5,421	0,155 ± 0,022	0,975
	3,7	87,420 ± 2,229	0,130 ± 0,014	0,993
	11,0	82,726 ± 4,263	0,105 ± 0,011	0,987
BBA	2,0	83,382 ± 3,889	0,187 ± 0,025	0,976
	3,8	84,722 ± 2,085	0,182 ± 0,013	0,994
	11,0	65,959 ± 2,05	0,149 ± 0,013	0,992
		Freundlich		
		k_F	$1/n$	R^2
DBA	2,0	21,364 ± 2,755	0,419 ± 0,292	0,976
	3,7	21,509 ± 2,000	0,382 ± 0,245	0,988
	11,0	14,576 ± 1,726	0,489 ± 0,184	0,930
BBA	2,0	21,577 ± 2,658	0,481 ± 0,341	0,972
	3,8	20,854 ± 1,525	0,394 ± 0,182	0,978
	11,0	14,315 ± 1,315	0,414 ± 0,196	0,990

As quantidades máximas retidas estimadas pelo modelo de Langmuir foram maiores que os valores obtidos experimentalmente, como pode ser observado comparando os dados da Tabela 19 com a Figura 23. Na verdade, não foi possível identificar, experimentalmente, o platô relativo à monocamada. Além disso, observara-se que os dados para DBA têm maiores valores de q_{max} , o que pode estar relacionado à maior quantidade de grupos básicos, uma vez que ambos os carvões possuem o mesmo valor de volume de microporos ($V_{\alpha Total}$) e volume de microporos mais largos ($V_{\alpha Super}$), ou seja, deve-se considerar a importância tanto da fisissorção e da quimissorção no processo de retenção do paracetamol.

O valor de k_L do modelo de Langmuir representa a afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, notando-se que em pH 11,0 obtêm-se menor afinidade do paracetamol com o adsorvente. Isto já era esperado, pois tal comportamento está relacionado com o pKa do fármaco em estudo e a química superficial destes carvões, contribuindo dessa forma para diminuição da quantidade máxima adsorvida. Almendra (2011) ao realizar adsorção em pH 4,5 , 6 e 8 de adsorção em carvão ativado verificou que o q_{max} diminui, sendo isto atribuído, também, ao pKa do ibuprofeno e características químicas do carvão.

4.4.4. Isoterma de adsorção dos carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte

As isotermas utilizadas para descrever o comportamento da adsorção do paracetamol utilizando os carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte, conforme pode ser visto na Figura 23.



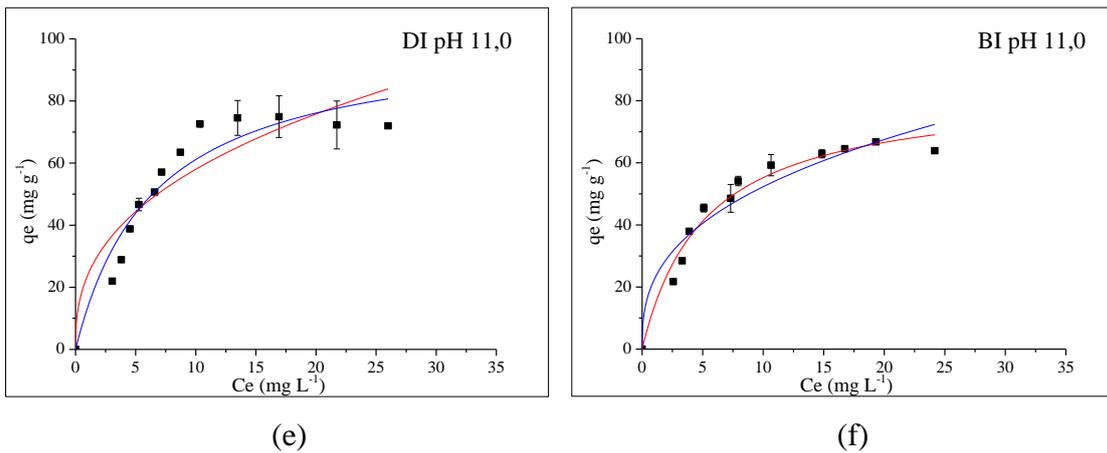


Figura 23 - Isotherma de adsorção do paracetamol em carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte diferentes valores de pH (— Langmuir, — Freundlich).

O comportamento das isothermas para todos os carvões em estudos é favorável classificada também como sendo do tipo L Giles *et al.* (1960).

A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) do paracetamol pelos carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte se mostrou superior a todos os outros carvões ativados. Tal fato pode ser atribuído aos grupos básicos contidos nos carvões. Observa-se que o DI têm valores q_{max} maiores que BI, devido ao fato que DI possui maiores quantidade de grupos básicos ($1,6824 \text{ mEq g}^{-1}$) comparado ao carvão BI ($1,0116 \text{ mEq g}^{-1}$), além de que DI possui levemente maior V_{Total} com $0,37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ comparados ao BI com $0,35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Dessa maneira o carvão DI pode atrair maiores quantidades de paracetamol.

O modelo de Langmuir foi o mais adequado para representar o comportamento expresso pelos dados experimentais, com maiores valores de coeficiente de correlação (R^2) e os baixos erros associados.

Os valores dos parâmetros calculados para a isoterma de Langmuir e Freundlich são apresenta dos na Tabela 20.

Tabela 20 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich em carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11,0.

Amostra	pH	Langmuir		
		q_{max}	k_L	R^2
DI	2,0	105,709 ± 6,609	0,230 ± 0,020	0,970
	4,4	107,419 ± 4,430	0,237 ± 0,028	0,977
	11,0	100,808 ± 9,345	0,154 ± 0,037	0,920
BI	2,0	89,885 ± 2,049	0,213 ± 0,018	0,991
	4,2	97,389 ± 6,693	0,198 ± 0,038	0,950
	11,0	83,794 ± 4,275	0,193 ± 0,029	0,972
		Freundlich		
		k_F	$1/n$	R^2
DI	2,0	21,118 ± 2,898	0,437 ± 0,277	0,927
	4,4	30,165 ± 3,367	0,362 ± 0,353	0,915
	11,0	23,822 ± 4,371	0,386 ± 0,483	0,849
BI	2,0	23,120 ± 2,011	0,345 ± 0,274	0,967
	4,2	26,543 ± 4,052	0,362 ± 0,470	0,886
	11,0	22,410 ± 2,877	0,368 ± 0,377	0,926

Novamente não foi alcançado o valor de q_{max} estimado por Langmuir por limitações dps ajustes. Comparando os desempenhos dos carvões, observa-s que isotermas obtidas com DI têm maiores valores de q_{max} e k_L . Tais parâmetros podem estar relacionados à maior quantidade de grupos básicos, uma vez que ambos possuem o mesmo valor de volume de microporos ($V_{\alpha Total}$) e volume de microporos, como no caso anterior.

A eficiência de remoção do paracetamol parece estar diretamente relacionada à química da superfície, pois os maiores valores de q_{max} estão presentes no carvão funcionalizado em atmosfera inerte que contém os maiores concentrações de grupos básicos, além de possuir os maiores volumes de microporos. Daniel (2009) também verificou que a diferença na eficiência de remoção do fenol depende das propriedades químicas da superfície do carvão. As amostras cuja superfície é básica removeram cerca de 80% de fenol da solução. As amostras que apresentam características ácidas têm menor capacidade de adsorção do fenol. Os grupos ácidos

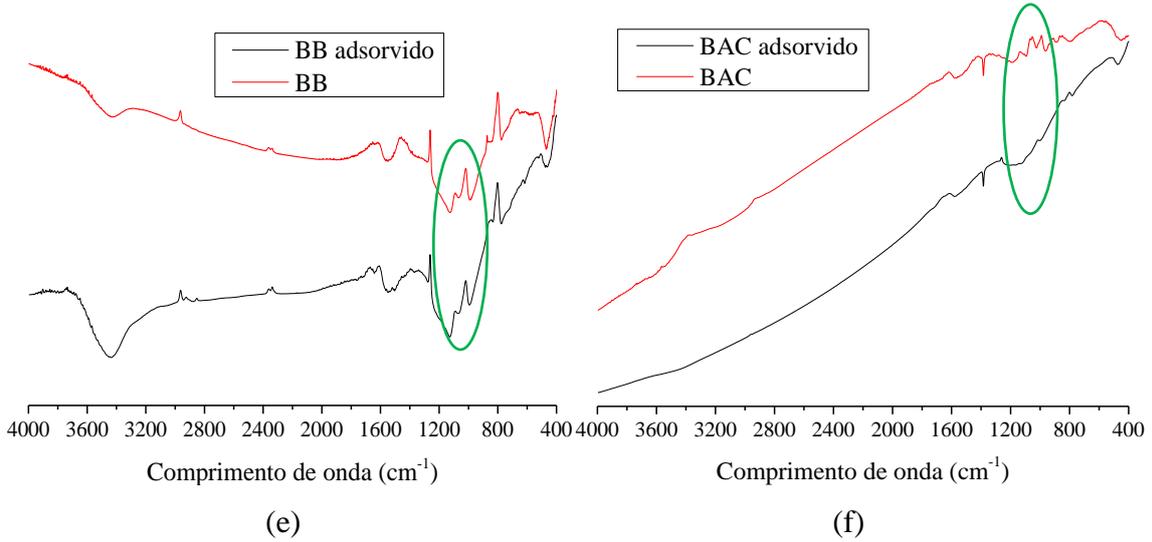
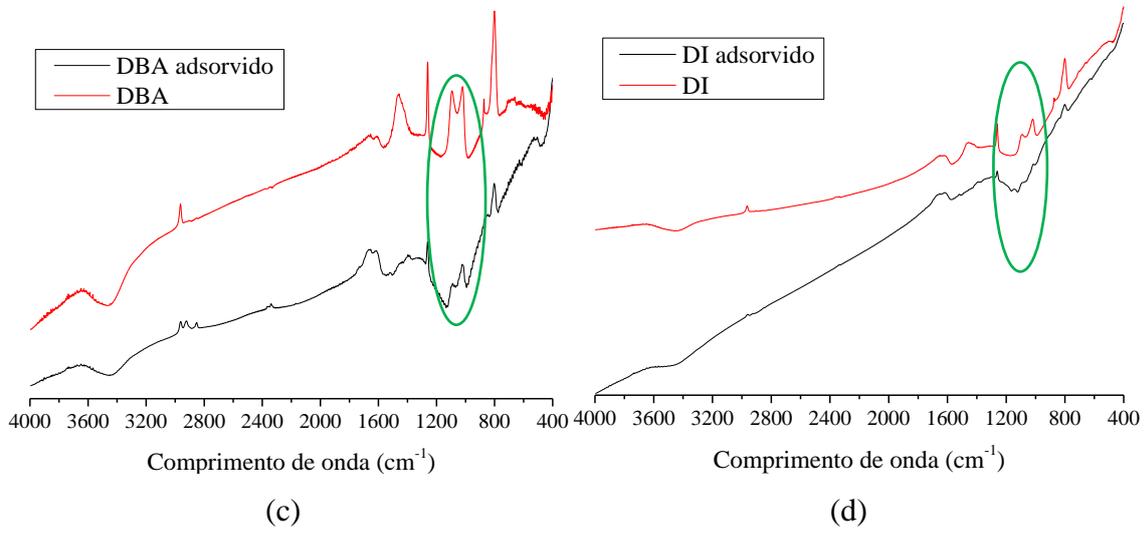
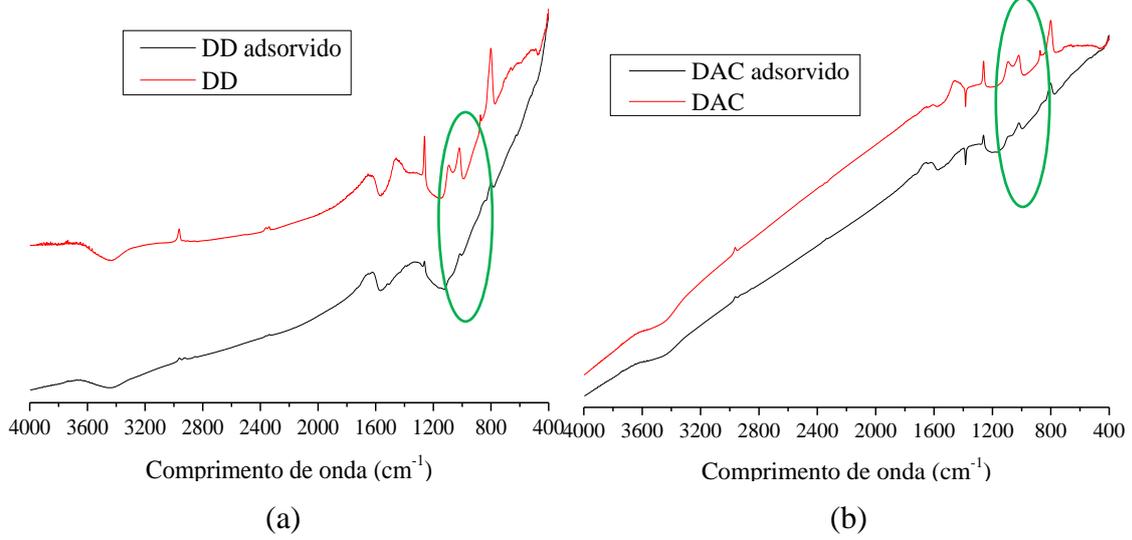
do carvão tornam as amostras mais hidrofílicas, adsorvendo preferencialmente moléculas de água.

4.4.5. Mecanismo de adsorção

Como visto, a adsorção de paracetamol está relacionada tanto com a quimissorção quanto à fisissorção. Em muitos trabalhos observa-se que a fisissorção têm grande importância (CABRITA *et al.* 2010; RUIZ *et al.* 2010; GALHETAS *et al.* 2014b), uma vez que a molécula de paracetamol tem dimensões pequenas (Figura 9) e consegue penetrar principalmente os microporos. No entanto, no trabalho de Couto Jr. (2014), ao realizar a dessorção do paracetamol em carvões ativados, foi observado que os agentes regenerantes ali investigados (a saber Água deionizada, NaOH 2,5 mol/L, Metanol 50 % v/v, Etanol 50 % v/v e Etanol 94 % v/v) não conseguiram remover todo o fármaco adsorvido, indicando que o processo de dessorção está associado ao fato de estarem presentes interações fortes, características de quimissorção do paracetamol em sítios superficiais do carvão ativado. Desta forma, os agentes regenerantes não foram capazes de romper essas interações fortes, ocasionando uma baixa capacidade de dessorção.

Além disso, pode-se perceber neste trabalho que em valores de pH básicos (11,0) a adsorção tende a diminuir, pois as moléculas de paracetamol têm uma densidade de carga muito maior, que é repelida pela superfície carregada negativamente da amostra sólida, podendo ser o caso de uma fisissorção. E, a superfície carregada positivamente (em valores de pH 2,0 e neutro) do adsorvente pode atrair as densidades eletrônicas mais elevadas da molécula de paracetamol localizadas no grupo C=O, ocasionando uma quimissorção.

Os espectros no infravermelho das amostras dos carvões ativados e dos adsorventes saturados com paracetamol (antes e após o processo de adsorção) foram registrados no intervalo de 4000-400 cm^{-1} e são demonstrados na Figura 24.



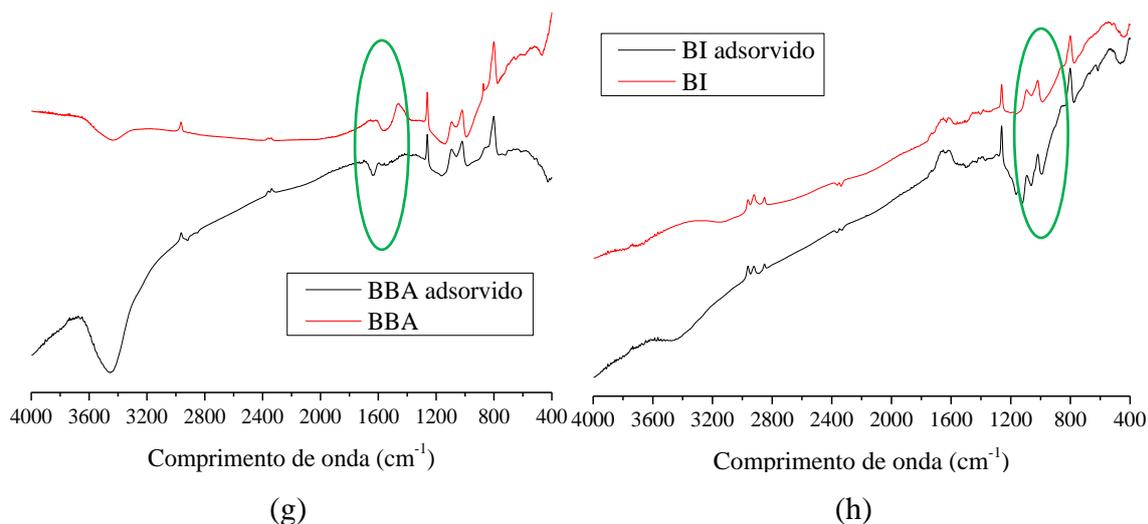


Figura 24 - Espectroscopia no infravermelho antes e após a adsorção de paracetamol.

Por fim, os carvões adsorvidos apresentaram diferenças quanto aos carvões ativados puros principalmente no grupos C–O ($1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$). Assim, no BBA a banda 1650 cm^{-1} referente ao grupo pirona se tornou mais intensa, provavelmente, são essas estruturas que puderam interagir com o paracetamol.

As interações desses grupos possivelmente ocorreram por meio de complexos doadores-receptores de elétrons com o grupo carbonila, presentes na estrutura do fármaco. A presença de anéis aromáticos em ambas as estruturas também pode favorecer a existência de interações do tipo $\pi\text{-}\pi$ entre o paracetamol e os carvões ativados.

A principal modificação observadas nos espectros é devido aos grupos C–O, que estão presentes em éteres e hidroxilas, além de grupos pironas. A Figura 25 é proposta para um possível mecanismo que pode estar ocorrendo entre estes grupos superficiais dos adsorventes e o paracetamol. Na Figura 26, não se considerou a presença da água do meio.

No mecanismo (I) os carbonos ligados ao éter possuem uma carga parcialmente positiva interagindo com o grupo carbonila do paracetamol, que possui carga parcialmente negativa em pH neutro, como demonstrado na Figura 9. No mecanismo (II) o grupo pirona considerado grupamento básico, possui carga parcial positiva fazendo interação com o grupo carbonila do paracetamol. No mecanismo (III) mostra os anéis aromáticos que em ambas as estruturas também podem

favorecer a existência de interações do tipo π - π entre o paracetamol e os carvões ativados.

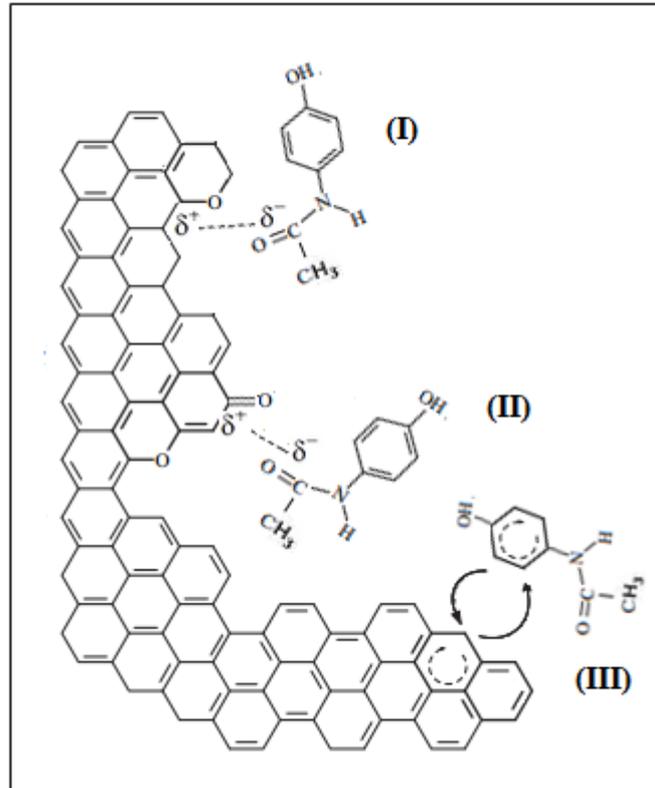


Figura 25 - Mecanismo de adsorção do paracetamol com os grupos dos carvões ativados.

Castilla (2004) também verificou o mecanismo de formação de complexos doadores-receptores de elétrons entre os compostos aromáticos adsorvidos em carvões.

Radovic (1997) estudou o efeito dos grupos da superfície na adsorção de compostos aromáticos em solução. O autor concluiu que, com a oxidação da superfície do carvão ativado, a densidade do elétron π nas camadas grafênicas diminui e, assim, reduz o potencial dispersivo de adsorção do carvão. A adsorção de fenol em carvão ativado ocorreu por interações dispersivas, entre os elétrons π no anel aromático do adsorbato e os elétrons π no carvão. A presença dos grupos funcionais básicos na superfície do carvão aumenta a densidade eletrônica π nas camadas de grafeno dos carvões ativados e esta interação dispersiva entre os elétrons π - π torna-se mais forte, aumentando desta forma a adsorção de fenol.

Desta maneira, pode-se entender que para os carvões DI e BI que possuem maiores quantidades de grupos básicos (Tabela 8), também ocorra maior adsorção de paracetamol, uma vez que grupos básicos interagem entre os elétrons π - π no anel aromático do paracetamol e os elétrons no carvão. Para os carvões DAC e BAC encontram-se as menores quantidades adsorvidas de paracetamol, devido aos grupos ácidos contidos na estrutura do carvão. Para a Ania *et al.* (2002) presença de grupos funcionais ácidos na superfície impede a adsorção de compostos fenólicos nos carvões ativados. A retenção de alguns compostos orgânicos é menor em carvões ácidos do que em carvões de natureza básica, até mesmo quando sua área específica é maior.

Antunes *et al.* (2012) elucidou um possível mecanismo de adsorção de diclofenaco em bagaço de uva, sendo que o adsorvente apresentou estruturas que podem ser capazes de interagir fisicamente com o diclofenaco, tais como grupos -NH_2 , C-O-C , C=O . Esses grupos possivelmente poderão interagir por meio de forças do tipo dipolo-dipolo ou por ligações de hidrogênio com os grupos -NH e -COO presentes na estrutura do fármaco.

4.5. Termodinâmica do processo de adsorção

Como os valores de q_{max} estimados pela isoterma Langmuir não foram atingidos na temperatura de 25 °C acredita-se que o aumento de temperatura possa contribuir para a elevação deste valor, uma vez que a quimissorção é promovida nesta situação. Realmente, em muitos casos, o aumento da adsorção é favorecida com o aumento da temperatura, fato este constatado por Silva (2012), na adsorção dos antibióticos amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina em carvão ativado.

A partir da quantidade máxima adsorvida experimentalmente para cada carvão ativado foi realizado a termodinâmica por meio dos gráficos de isoterma da Figura 23. Para as amostras de DBA e BAC o pH utilizado foi de 2,0, para as outras DD, DAC, DI, BB, BBA, e BI $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PCZ}}$. Com o aumento da temperatura espera-se que maiores quantidades de fármaco possam ser adsorvidas atingindo os valores de quantidade máxima de adsorção para o modelo de Langmuir.

A adsorção de paracetamol nos carvões ativados de dendê com e sem funcionalização nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C são apresentadas nas Figura 26.

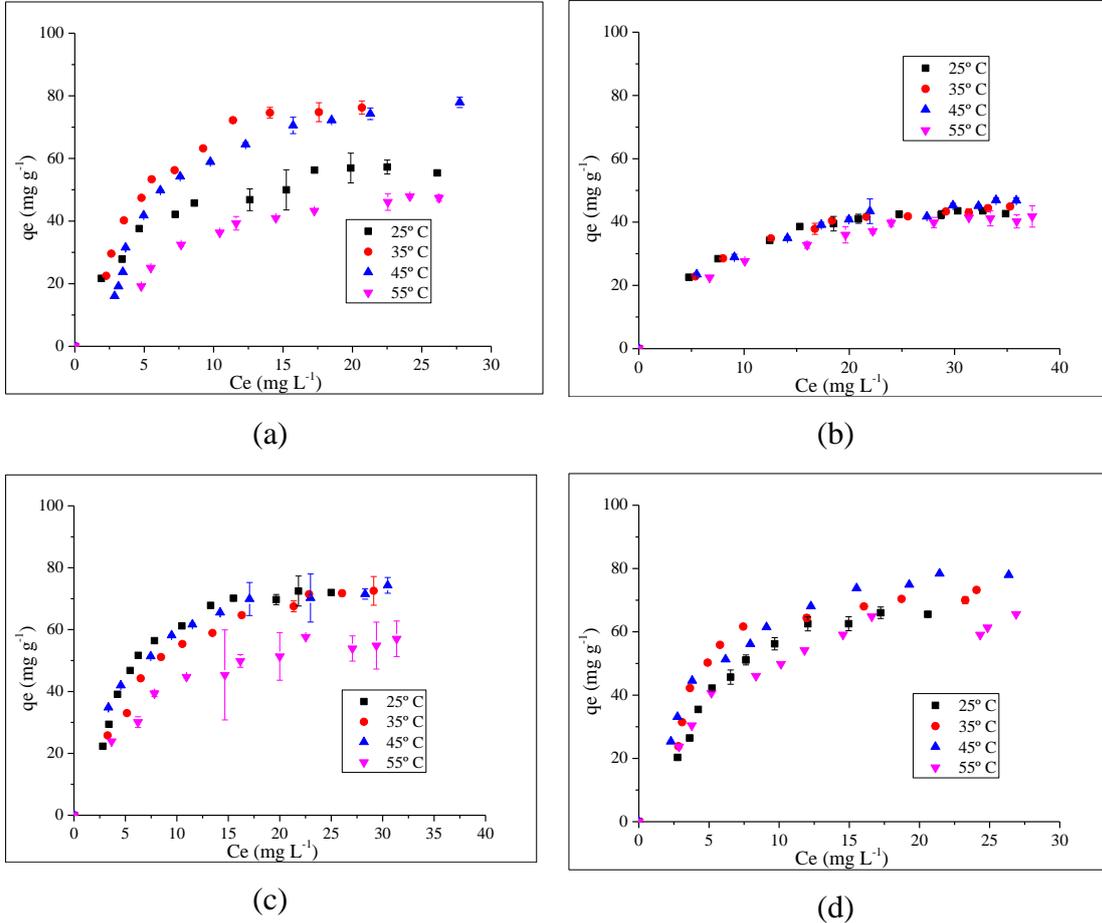


Figura 26 - Isotermas de adsorção (a) dendê *in natura*; (b) dendê ácido; (c) dendê básico e (d) dendê inerte.

Observa-se (Figura 26) que a temperatura provoca aumento na quantidade de paracetamol adsorvido até temperatura de 45 °C. O aumento da temperatura de 45 para 55 °C promove uma diminuição na adsorção do paracetamol. Possivelmente esta diminuição esteja relacionada à parcela cada vez maior de moléculas que seria atraída apenas por fisissorção. Como é sabido, o aumento de temperatura promove diminuição da fisissorção. Até então, de 25 para 45 °C, esta diminuição não havia sido percebida devido ao aumento significativo da quimissorção. De 45 para 55 °C o aumento da quimissorção pode ter sido desprezível.

Antunes *et al.* (2012), ao avaliar o efeito da temperatura na adsorção de diclofenaco em bagaço de uva, verificou, dentre outros fatores, que a aumento de

energia no processo é muito importante. Talvez a diminuição da quantidade adsorvida esteja relacionada exatamente à fisissorção.

É interessante notar a pouca influência da temperatura para a isoterma com o carvão DAC (Figura 27 b). Neste caso, tal fato pode ter sido ocasionado pelo bloqueio dos poros ocasionado da funcionalização ácida, como já mencionado anteriormente.

As isotermas foram ajustadas ao modelo de Langmuir, uma vez que, em todos os casos anteriores, (seções de 4.4.1 a 4.4.4.) este modelo gerou os melhores resultados.

Tabela 21 - Parâmetros das isotermas de Langmuir em carvões ativados de dendê com e sem funcionalização em temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C.

Amostra	pH	Langmuir			
		q_{exp}	q_{max}	k_L	R^2
DD	25 °C	74,310± 1,228	90,813 ± 3,073	0,187 ± 0,019	0,984
	35 °C	76,257± 2,129	99,244 ± 4,731	0,173 ± 0,021	0,983
	45 °C	77,914± 1,648	100,920 ± 8,613	0,106 ± 0,019	0,958
	55 °C	47,189± 0,474	64,607 ± 3,021	0,117 ± 0,015	0,986
DAC	25 °C	43,556± 0,087	51,769 ± 0,860	0,167 ± 0,011	0,996
	35 °C	44,905± 0,041	53,784 ± 0,786	0,144 ± 0,008	0,997
	45 °C	46,970± 0,636	57,751 ± 1,480	0,117 ± 0,010	0,993
	55 °C	41,768± 3,377	51,946 ± 1,113	0,114 ± 0,009	0,995
DBA	25 °C	72,000± 0,339	94,110 ± 4,542	0,166 ± 0,022	0,974
	35 °C	72,527± 4,634	94,412 ± 2,823	0,126 ± 0,011	0,992
	45 °C	74,311± 2,543	100,004 ± 1,109	0,185 ± 0,009	0,988
	55 °C	57,035± 5,740	69,669 ± 2,598	0,146 ± 0,015	0,984
DI	25 °C	84,482± 0,357	105,419 ± 4,430	0,237 ± 0,028	0,977
	35 °C	89,997± 1,131	101,223 ± 4,542	0,249 ± 0,035	0,966
	45 °C	88,414± 0,031	105,128 ± 3,524	0,240 ± 0,026	0,982
	55 °C	65,558± 1,003	78,109 ± 3,454	0,182 ± 0,026	0,976

Os valores experimentais foram próximos aos valores obtidos pelo q_{max} das isotermas. Além disso, o modelo se ajustou bem, com valores de R^2 próximos à

unidade e baixos desvios para os parâmetros ajustados. Os valores de k_L em sua maioria diminuem com o aumento da temperatura. Tal parâmetro está relacionado à energia de adsorção. Portanto, a diminuição deste valor indica um enfraquecimento da adsorção, seja pela maior dificuldade da molécula ser adsorvida nos sítios específicos (diminuição das forças eletrostáticas – complexos doadores-receptores de elétrons), seja pela diminuição da fisissorção (GUILARDUCI, 2005).

A adsorção de paracetamol nos carvões ativados de babaçu com e sem funcionalização nas temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C são apresentadas nas Figura 27.

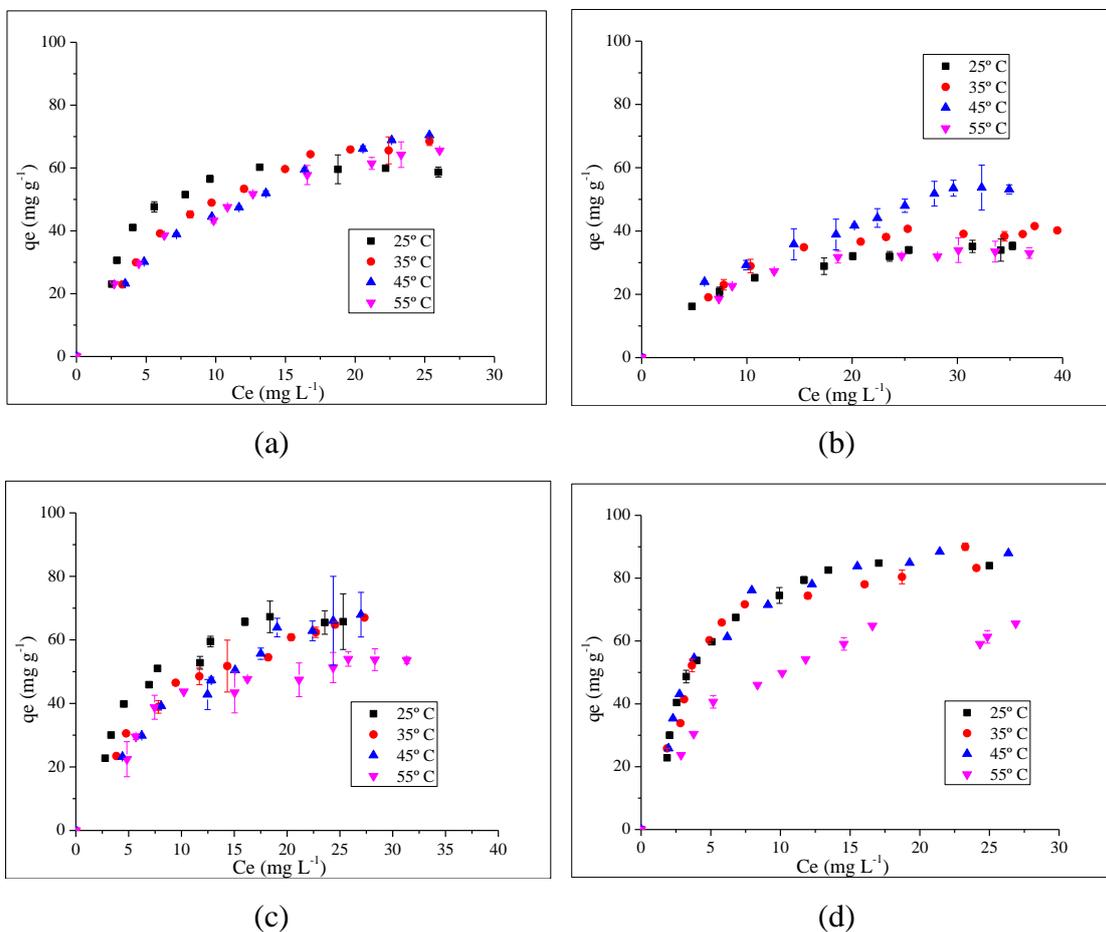


Figura 27 - Isothermas de adsorção (a) babaçu *in natura*; (b) babaçu ácido; (c) babaçu básico; e (d) babaçu inerte.

Assim como no carvão de dendê, o aumento na temperatura levou a um aumento da adsorção de paracetamol até a temperatura de 45° C. O aumento na temperatura pode ocasionado um aumento de energia cinética e na mobilidade das moléculas do adsorvato e, provocando um aumento na adsorção (JIMENEZ et al.,

2004). O mesmo fenômeno de diminuição da adsorção foi observado neste caso, possivelmente, também pelo mesmo motivo que o ocorrido no carvão ativado de dendê.

No gráfico (b) da Figura 27 referente ao BAC, obteve maior quantidade adsorvida para 45°C, tendo um efeito diferente do carvão DAC que mantiveram q_{max} próximos. Isso pode estar relacionado ao valor k_L , com menor afinidade.

Assim como o carvão ativado de dendê os dados experimentais foram ajustadas ao modelo de Langmuir.

Tabela 22 - Parâmetros das isotermas de Langmuir em carvões ativados de babaçu com e sem funcionalização em temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C.

Amostra	pH	Langmuir			
		q_{exp}	q_{max}	k_L	R^2
BB	25 °C	58,692±1,570	71,397 ± 3,568	0,293 ± 0,052	0,961
	35 °C	68,522 1,365	94,826 ± 2,753	0,011 ± 0,008	0,995
	45 °C	70,467 0,006	107,854 ± 4,153	0,074 ± 0,006	0,995
	55 °C	65,524 0,178	86,102 ± 2,549	0, 119 ± 0,009	0,994
BAC	25 °C	35,297±1,189	43,208 ± 0,897	0,128 ± 0,009	0,996
	35 °C	40,197±0,009	50,126 ± 1,958	0,121 ± 0,017	0,978
	45 °C	53,15 ± 1,437	82,321 ± 5,404	0,055 ± 0,029	0,972
	55 °C	33,02 ± 1,672	41,171 ± 1,628	0,138 ± 0,020	0,985
BBA	25 °C	69,480±3,252	84,722 ± 2,085	0,182 ± 0,013	0,994
	35 °C	67,009±0,140	89,862 ± 3,112	0,100 ± 0,009	0,993
	45 °C	70,943 7,041	101,954 ± 8,309	0,096 ± 0,009	0,985
	55 °C	31,33 3,589	66,181 ± 3,234	0,147 ± 0,024	0,971
BI	25 °C	76,51 1,375	97,386 ± 6,693	0,198 ± 0,038	0,950
	35 °C	77,07 ± 0,286	90,343 ± 2,396	0,183 ± 0,016	0,991
	45 °C	74,909±1,916	92,766 ± 2,474	0,143 ± 0,011	0,993
	55 °C	71,659±2,073	84,894 ± 2,887	0,155 ± 0,017	0,987

O modelo de Langmuir obteve bom ajuste, sendo que os valores experimentais foram próximos aos valores obtidos pelo q_{max} das isotermas, com altos valores de R^2 e baixo desvio padrão, sugerindo a contribuição em de uma interação forte entre adsorvente e adsorvato. Os valores de k_L em sua maioria diminui com o

aumento da temperatura, podendo estar relacionado à maior solubilidade do paracetamol, como mencionado.

A Tabela 23 apresenta os parâmetros termodinâmicos estimados pelas equações de Van't Hoff. Observa-se que em 55 °C a adsorção torna-se menos favorável, provavelmente apontando para a formação de multicamadas o que pode justificar o decréscimo no valor de ΔG° (Tabela 23).

Tabela 23 - Valores dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção do paracetamol nos carvões ativados.

Amostra (pH)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)			
			25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
DD	8,617	35,754	-2,038	-2,395	-2,753	-2,530
DAC	2,565	10,302	-0,505	-0,608	-0,711	-0,601
DBA	11,440	45,176	-2,022	-2,474	-2,926	-2,633
DI	13,577	53,482	-2,361	-2,896	-3,431	-3,222
BB	5,787	26,451	-2,095	-2,360	-2,624	-2,498
BAC	0,792	2,688	-0,009	-0,036	-0,062	-0,051
BBA	12,583	49,238	-2,090	-2,582	-3,074	-2,226
BI	16,212	60,415	-1,791	-2,395	-3,000	-2,812

De acordo com os resultados da Tabela 23 é observado que para todos os carvões ativados os valores para ΔG° foram negativos, indicando que o processo de adsorção é um processo espontâneo e favorável.

No trabalho de Silva (2013a) na adsorção de corante em lã, a autora verificou que o aumento da temperatura de 70 para 80 °C favoreceu a adsorção do corante, contudo, aumentando a temperatura de 80 para 90 °C houve redução na quantidade de corante adsorvido. A mudança do caráter de adsorção de endotérmico, em $T < 80$ °C, para exotérmico, em $T > 80$ °C, deve-se ao rompimento de ligações presentes na estrutura da lã em temperaturas elevadas, o que pode ter levado à diminuição da quantidade de corante adsorvida pela fibra. Tal fenômeno também foi encontrados por Das et al. (2008), para o tingimento da lã com o corante natural *Rheum emodi*. Conclui-se, portanto, que há a possibilidade de alteração do tipo de adsorção com o aumento de temperatura. Apesar de serem moléculas diferentes, os fenômenos podem ser parecidos.

Os valores positivos de ΔS° sugerem o aumento da desordem na interface sólido/fluido durante a adsorção dos paracetamol sobre o carvão ativado. Valores positivos de ΔH° implicam natureza endotérmica quando ocorre um aumento na quantidade adsorvida de paracetamol com o aumento da temperatura. Resultados semelhantes foram encontrados por Galhetas *et al.* (2014a) ao avaliar a adsorção de paracetamol em carvão de pino ativado com K_2CO_3 . Segundo os autores, tal fato é devido ao aumento na energia de vibração das moléculas favorecendo a acessibilidade das espécies principalmente aos microporos.

Um dos poucos trabalhos em que os valores de ΔG° , ΔH° e ΔS° foram calculados para a adsorção de fármacos foi o de Önal *et al.* (2007), que avaliaram a adsorção do naproxeno pelo carvão ativado produzido a partir de resíduos de damasco. Estes autores verificaram que o processo é espontâneo, com diminuição de ΔG° com o aumento da temperatura, indicando que a natureza espontânea da adsorção de naproxeno sódico é inversamente proporcional à temperatura. Os valores positivos de ΔH° indicam a natureza do processo endotérmico. Além disso, a variação de entalpia padrão é menor do que o valor de 40 kJ mol^{-1} , indicando que a adsorção é natureza física. Aliás, os valores de ΔH° para os sistemas avaliados neste estudo possuem todos valores também inferiores a 40 kJ mol^{-1} . No entanto, acredita-se que a adsorção não é meramente física e sim, que haja contribuição também da quimissorção. Nem sempre os valores, portanto, são conclusivos por si só. Os valores de ΔS° reportados em Önal *et al.* (2007) refletem a afinidade do material adsorvente para com naproxeno sódico, aumentando a desordem do sistema, como ocorrido para os carvões de dendê e babaçu.

Por fim, vale destacar que a influência da temperatura na adsorção de fármacos ainda é muito pouco estudada. O mecanismo de retenção do paracetamol pode obter outros resultados em outros adsorventes, uma vez que diversos fatores, tais como o pH e a solubilidade, bem como as próprias características texturais e químicas da superfície do adsorvente, são influenciadas pela temperatura.

Mas mesmo assim, avaliando todos os resultados aqui apresentados, é possível afirmar que o carvão mais eficiente para a retenção de paracetamol é o carvão ativado de dendê funcionalizado em atmosfera inerte, obtendo as maiores quantidades adsorvidas e maior quantidade máxima de adsorção pelo modelo de Langmuir. Como mencionado anteriormente, esses resultados são devido aos maiores

concentração de grupos básicos ($1,6824 \text{ mEq g}^{-1}$), que podem levar à quimissorção da molécula de paracetamol.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

É possível concluir que a caracterização textural dos carvões ativados demonstrou que estes são sólidos essencialmente microporosos.

Os carvões tal como foram fornecidos apresentam química superficial neutra para dendê e ácida para o carvão de babaçu. Após as amostras serem funcionalizadas com HNO_3 , houve um leve decréscimo da área e, tal como era esperado uma aumento na quantidade de grupos ácidos. As amostras funcionalizadas com NaOH , demonstram que a funcionalização agiu de forma diferente no babaçu e no dendê, pois para DBA houve diminuição da área e volume de microporos, enquanto que para BBA houve aumento. Na funcionalização em atmosfera inerte, foi possível notar um aumento nos grupos básicos.

A absorvância máxima corresponde ao comprimento de onda de 245 nm. A molécula de paracetamol têm forma neutra na faixa de pH 2,0-10,0, e em pH acima de 10,0, a predominância é da forma aniônica, com alta densidade eletrônica, devido à dissociação do ácido localizado do grupo fenólico.

Os espectros no infravermelho indicam presença da banda 1580 cm^{-1} , que aparece na amostra original e é oxidada principalmente no tratamento ácido, pode estar associada a estiramentos das ligações $\text{C}=\text{O}$. Esta banda ainda fez aparecer um pico em 1385 cm^{-1} , correspondente às vibrações das bandas de $-\text{NO}_2$, devido à formação de vários grupos de superfície de oxigênio e das estruturas que contêm ligações $\text{N}-\text{O}$ (-nitro grupos e complexos de nitrato). Na faixa de $1200-1000\text{ cm}^{-1}$, as bandas indicam presença de grupos $\text{C}-\text{O}$ que são características de grupos éteres, fenóis e hidroxilas.

A espectroscopia Raman caracterizou os materiais como amorfo. A intensidade Raman têm contribuição indireta dos grupos funcionais, pode-se verificar que as amostras DAC e BB apresentaram maiores quantidades de grupos funcionais, desse modo maiores intensidades na espectroscopia Raman.

As isotermas é favorável para os carvões estudados. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem e de Langmuir foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais em todas as amostras, indicando a ocorrência da quimissorção em

monocamada. Em valores de pH 2,0 e pH_{PCZ} obteve maior quantidade adsorvida para todos os carvões o que não ocorre para pH 11,0. Em pH 11,0 as amostras apresentam carga superficial negativa ($pH < pH_{PCZ}$), ocorrendo repulsão eletrostática entre o paracetamol (forma aniônica) e os adsorventes. Em $pH > pH_{PCZ}$ a carga é positiva no adsorvente e neutra para o paracetamol, podendo ocorrer atração entre os grupos básicos e a carbonila do paracetamol.

Para ambos os carvões a funcionalização com HNO_3 diminui a quantidade adsorvida, indicando desta forma que os grupos ácidos diminuem a eficiência de remoção do paracetamol.

Na fucionalização com NaOH e atmosfera inerte houve aumento da quantidade adsorvida devido a maior quantidade de grupos básicos, que podem estar relacionado ao aparecimento de grupo pirona, após as funcionalizações, nas amostras DI e BI. Os grupos básico podem ser atribuídos ao grupo pirona, mas também aos grupos amônia que atuam como a base de Lewis. Ou seja, a quimissorção apresenta contribuição significativa neste processo.

O mecanismo proposto entre a adsorção do paracetamol com os carvões ativados foi entre carbonos ligados ao éter com carga parcialmente positiva, interagindo com o grupo carbonila do paracetamol, com carga parcialmente negativa em pH ácido. O grupo pirona considerado grupamento básico, possui carga parcial positiva fazendo interação com o grupo carbonila do paracetamol. E os anéis aromáticos que também podem favorecer a existência de interações do tipo π - π entre o paracetamol e os carvões ativados em ambas as estruturas.

O estudo termodinâmico demonstrou aumento na quantidade adsorvida de paracetamol até 45 °C, significativo da quimissorção. O aumento da temperatura de 45 para 55 °C promove diminuição na adsorção do paracetamol, possivelmente devido à parcela cada vez maior de moléculas que seriam atraídas apenas por fisissorção. Os valores para ΔG^0 foram negativos indicando que o processo é espontâneo e favorável. Os valores positivos de ΔS^0 e ΔH^0 sugerem aumento da desordem na interface sólido/fluido e a natureza endotérmica.

O melhor adsorvente para retenção do paracetamol é o carvão ativado de dendê funcionalizado em atmosfera inerte, em pH 2 e pH_{PCZ} o q_t ($mg\ g^{-1}$) foi de 76,399 e 73,383, respectivamente. Tal resultado é devido aos maiores valores de grupos básicos que interagem com a molécula de paracetamol, obtendo-se assim, maiores quantidades adsorvidas e maior q_{max} de adsorção pelo modelo de Langmuir.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIA

ABDALLAH, M. A. M. The potential of different bio adsorbents for removing phenol from its aqueous solution. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 6495–6503, 2013.

ABDEL-NASSER, E. A.; ALEXANDER, A. J.; ANDREWS, R. J.; FORREST, G. Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, p. 272–278, 2008.

ABOLLINO, O.; ACETO, M.; MALANDRINO, M., “Adsorption of heavy metals on Namontmorillonite. Effect of pH and organic substances”, **Water Research**, v. 37, p. 1619-1627, 2003.

AL-DEGS, Y ; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile. **Water research**, v. 34, p. 927–935, 2000.

ALMENDRA, A. R. P. **The effect of water inorganic matrix in ibuprofen adsorption onto activated carbon for water and wastewater**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa , Portugal, p. 130, 2011.

AMÉRICO, H. J. P.; ISIQUE, W. D.; MINILLO, A.; CARVALHO, S. L. TORRES, N. H. Fármacos em Uma Estação de Tratamento de Esgoto na Região Centro-Oeste do Brasil e os Riscos aos Recursos Hídricos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 17, n. 2010, p. 61–67, 2012.

ANGELO, L. C. **Estudo de rotas de funcionalização de finos de carvão vegetal para desenvolvimento de condicionador orgânico de solos**. Tese de doutorado em Química - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, p.141, 2014.

ANIA,C.O.; PARRA, J.B.; PIS, J.J. Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive Capacities of Activated Carbons for Phenolic Compounds Removal, **Fuel Processing Technology**, 77-78, 337-343, 2002.

ANTUNES, M.; ESTEVES, V. I.; GUÉGAN, R.; CRESPO, J. S.; FERNANDES, A. N.; GIOVANELA, M. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 114–121, 2012.

ANVISA. Medicamento Anvisa - Paracetamol. 2009.

ASHTON, D.; HILTON, M.; THOMAS, K. V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. **The Science of the Total Environment**, v. 333, p. 167–184, 2004.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, p. 219–243, 2003.

BACCAR, R. SARRÀ, M. BOUZID, J. FEKI, M. BLÁNQUEZ, P. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. **Chemical Engineering Journal**, v. 211-212, n. 2012, p. 310–317, 2012.

BANSAL, R. C.; DONNET, J. B.; STOECKLI, F. **Active Carbon**. New York: Marcel Dekker, Inc., v. 11, p. 482, 1988.

BARTON, S. S.; EVANS, M. J. B.; HALLIOP, E.; MACDONALD, J. A.F. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. **Carbon**, v. 35, p. 1361-1366, 1997.

BAUMAN, R. P. **Introdução ao Equilíbrio Termodinâmico**. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA., p. 140, 1972.

BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCÍA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; VEGAS FERNÁNDEZ, F. J. Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 6246–6250, 2005.

BEDNER, M.; MACCREHAN, W. A. Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. **Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 516–522, 2006.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145–149, fev. 2002.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759–769, 1994.

BONI, H. T. **Aplicação de biomassa na redução do teor de óleos e graxas presentes em efluentes aquosos**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, p. 121, 2012.

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L. DA; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. DE. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1048–1052, 2008.

CABRITA, I. RUIZ, B.; MESTRE, A. S.; FONSECA, I. M.; CARVALHO, A. P.; ANIA, C.O. Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban

and industrial residues. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 249–255, 2010.

CABRITA, I. R. C. **Carvões activados para a remoção de compostos farmacêuticos em meio aquoso**. Dissertação de Mestrado em Química Tecnológica. Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.

CARVALHO, D. S. D. E. **Estudo da dessorção seletiva do corante reativo em carvão ativado**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, 2013.

CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R.; POMATI, F.; CALAMARI, A.; ZUCCATO, E. Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 1, p. 357–363, 2006.

CASTILLA, M. C. Eliminación de Contaminantes Orgânicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón. Tese de doutorado em Química Inorgânica-Universidade de Granada, España, 2004.

CECHINEL, M. A. P.; ULSON DE SOUZA, S. M. A. G.; ULSON DE SOUZA, A. A. Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 342-349, 2014.

CHANG, F.; ZHOU, J.; CHEN, P.; CHEN, Y.; JIA, H.; SAAD, S. M. I.; GAO, Y.; CAO, X.; ZHENG, T. Microporous and mesoporous materials for gas storage and separation: a review. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 8, p. 258–261, 2013.

CHEREMISINOFF, P. S.; ELLERBUSCH, F. **Carbon Adsorption Handbook**. Michigan, USA: Ann Arbor Science, p. 1054, 1978.

CHOI, K. J.; KIM, S. G.; KIM, C. W.; PARK, J. K. Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 3, p. 399–408, 2006.

CIOLA, R., **Fundamentos da catálise**, São Paulo: Ed. Moderna, Cap. IV: Adsorção, p. 29-72, 1981.

CLAUDINO, A.; SOARES, J. L.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Adsorption equilibrium and breakthrough analysis for NO adsorption on activated carbons at low temperatures. **Carbon**, v. 42, p. 1483–1490, 2004.

CLARK, H. M.; ALVES, C. C.C.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L.S. Evaluation of the performance of an agricultural residue-based activated carbon aiming at removal of phenylalanine from aqueous solutions. **LWT - Food Science and Technology**, v.49, p.155-131, 2012.

COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. USA : Lewis Publishers, 1999.

COUTO JUNIOR, O. M. **Adsorção De Ibuprofeno E Paracetamol Em Carvão Ativado Funcionalizado**. Tese de doutorado em Engenharia Química- Universidade Estadual De Maringá, Maringá, Paraná, 2014.

COUTO JUNIOR, O. M.; MATOS, I.; DA FONSECA, I. M.; ARROYO, P. A.; DA SILVA, E. A.; DE BARROS, M. A. S. D. Effect of solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, n. 1, p. 68–77, 2015.

DAI, M. Mechanism of Adsorption for Dyes on Activated Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 198, n. 1, p. 6–10, 1998.

DANIEL, C. I. L. **Remoção do Fenol em Solução Aquosa por Adsorção em Carvão Ativado**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica - Universidade de Nova Lisboa, Lisboa, Portugal, 2009.

DAS, D.; MAULIK, S.R.; BHATTACHARYA, S.C. Colouration of wool and silk with Rheum emodi. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, India, v. 33, p. 163-170, 2008.

EL-HENDAWI, A.A.; ALEXANDER, A.J.; ANDREWS, R.J.; FORREST, G., Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 82, p. 272-278, 2008.

ERBA, C. M.; TANGERINO, E. P.; CARVALHO, S. L.; ISIQUE, W. D. Remoção de diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno e paracetamol em filtro ecológico seguido por filtro de carvão granular biologicamente ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, n. 2, p. 137–142, 2012.

FENT, K.; WESTON, A. A; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)**, v. 76, n. 2, p. 122–59, 2006.

FERNANDES, F. L. **Carvão de ndocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d’água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. Tese de doutorado em Química - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 2008.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2005.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FILHO, R. W. R.; BARREIRO, J. C.; VIEIRA, E. M.; CASS, Q. B. Fármacos, ETEs e corpos hídricos. **Revista Ambiente & Água**, v. 2, n. 3, p. 54–61, 2007.

FLOREY, K. **Analytical Profiles of Drug Substances**. In: Volume 3. Academic Press. New York and London. v. 3, p. 1–109. 1974.

FOUST, S. A. et al. **Princípios de Operações Unitárias**. 2^o edição ed. Rio de Janeiro, RJ.: LTC - Livros Técnicos e Científicos, p. 670, 1982.

FRISCH, M.J., TRUCKS, G.W.; H.B. SCHLEGEL, G.E. SCUSERIA, M.A. ROBB, J.R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, B. MENNUCCI, G.A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, CARICATO, X. LI, H.P. HRATCHIAN, A.F. IZMAYLOV, J. BLOINO, G. ZHENG, J.L. SONNENBERG, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, T. VREVEN, J. A. JR. MONTGOMERY, J. E. PERALTA, F. OGLIARO, M. BEARPARK, J.J. HEYD, E. BROTHERS, K.N. KUDIN, V.N. STAROVEROV, R. KOBAYASHI, J. NORMAND, K. RAGHAVACHARI, A. RENDELL, J. C. BURANT, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, M. COSSI, N. REGA, J.M. MILLAM, M. KLENE, J.E. KNOX, J.B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERTS, R.E. STRATMANN, O. YAZYEV, A.J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J.W. OCHTERSKI, R.L. MARTIN, K. MOROKUMA, V.G. ZAKRZEWSKI, G.A. VOTH, P. SALVADOR, J.J. DANNENBERG, S. DAPPRICH, A.D. DANIELS, O. FARKAS, J.B. FORESMAN, J.V. ORTIZ, J. CIOSLOWSKI, D.J. FOX, **Gaussian Inc**, Wallingford CT, 2009.

FUENTE, E.; MENÉNDEZ, J. A.; DÍEZ, M. A.; SUÁREZ, D.; MONTES-MORÁN, M. A. Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 107, p. 6350-6359, 2003.

GALHETAS, M.; MESTRE, A. S. PINTO, M. L.; GULYURTLU, I.; LOPES, H.; CARVALHO, A. P.. Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 344–351, mar. 2014a.

GALHETAS, M.; MESTRE, A. S.; PINTO, M. L.; GULYURTLU, I.; LOPES, H.; CARVALHO, A. P. Chars from gasification of coal and pine activated with K₂CO₃: acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions. **Journal of colloid and interface science**, v. 433, p. 94–103, 2014b.

GHISELLI, G; JARDIM W.F. interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **J. Chem. Soc.**, p. 3973–3993, 1960.

GÓMEZ-PACHECO, C.V.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; LÓPEZ-PENALVER, J.J. Tetracycline degradation in aqueous phase by ultraviolet radiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 89–95, 2012.

GÓMEZ-SERRANO, V.; ACEDO-RAMOS, M.; LÓPEZ-PEINADO, A.J.; VALENZUELA- CALAHORRO, C. Mass and surface changes of activated carbon treated with nitric acid. Thermal behavior of the samples. **Thermochimica Acta**, v. 291, p. 109–115, 1997.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. São Paulo: Ed. do Autor, 1988.

GREGG, S. J.; SING., K. S. W. **Adsorption Surface Area and Porosity**. 2^o ed. ed. London: [s.n.]. p. 371

GREGG, S. J.; SING., K. S. W. **Adsorption Surface Area and Porosity**. 2^o ed. ed. London. p. 371. 1982.

GUEDIDI, H.; REINERT, L.; LÉVÊQUE, J.; SONEDA, Y.; BELLAKHAL, N.; DUCLAUX, L. The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen. **Carbon**, v. 54, p. 432–443, 2013.

GUILARDUCI, V. V. DA S. **Estudo da adsorção de fenol em carvão ativado**. Dissertação de Mestrado em Pós-Graduação Multidisciplinar em Física, Química e Neurociências - Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, Minas Gerais, 2005.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, n. 1-2, p. 5–17, 2002.

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HO, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681–689, 2006.

HUANG, C. P.; STUMM, W. Specific Adsorption of Cations onto Hydrous g-Al₂SO₃ Surface. **Journal Colloud & Interface Science**, v.43, n. 2, p. 409-420, 1973.

HUANG, L.; WANG, M.; SHI, C.; HUANG, J.; ZHANG, B.. Adsorption of tetracycline and ciprofloxacin on activated carbon prepared from lignin with H₃PO₄ activation. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 13-15, p. 2678–2687, 2014.

IMS HEALTH. **Pharmerging markets - Picking a pathway to success**. New Jersey, USA. 2013.

IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, **Recommendations**. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A., Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita - influência da

temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

JULIEN, F.; BAUDU, M.; MAZET, M. Relationship Between Chemical and Physical Surface Properties of Activated Carbon. **Water Research.**, v. 32, n. 11, p. 3414–3424, 1998.

KHALILI, N. R.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAS, J. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge. I. Effect of zinc chloride activation. **Carbon**, v. 38, p. 1905–1915, 2000.

KILIC, M.; APAYDIN-VAROL, E.; PÜTÜN, A. E. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 1-2, p. 397–403, 15 maio 2011.

KIMURA, K.; TOSHIMA, S.; AMY, G.; WATANABE, Y. Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 245, n. 1-2, p. 71–78, dez. 2004.

KOROISHI, É. T.; BONAN, A. A.; ANDRADE, C. B. DE.; SILVA, A. F. DA.; SANTOS, W. L. F. DOS.; SILVA, C. F. DA. Determinação de isotermas de adsorção de corante têxtil em carvão ativo, serragem e algas marinhas arribadas. **Acta Scientiarum**, v. 22, n. 5, p. 1185–1188, 2000.

KOROISHI, É. T.; BONAN, A. A.; ANDRADE, C. B. DE.; SILVA, A. F. DA.; SANTOS, W. L. F. DOS.; SILVA, C. F. DA. Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 53, n. 3, p. 244–249, 1 mar. 2007.

KOSUTIC, K.; DOLAR, D.; ASPERGER, D.; KUNST, B. Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 53, n. 3, p. 244–249, 1 mar. 2007.

LAGERGREN S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. **Kungl. Svenska vetenskapsakademiens, Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

KURODA, E. K.; ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C.; TROFINO, J. C.; BERNARDO, L., Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas, In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande. **Anais**: Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, v. 23, 2005.

LIU, G.; MA, J.; LI, X.; QIN, Q. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. **Journal of Hazardous Materials**. v.164, n 2-3, p. 1275–1280, 2009.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American chemical Society**, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

LEÓN, Y.; LEÓN, C. A.; RADOVIC, L. R. Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces. **Chemistry and Physics of Carbon**, v. 24, p.213-310, 1994.

LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; CORAT, E. J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, p. 98–103, 2005.

LOPES, A. S. DA C.; CARVALHO, S. M. L. DE; BRASIL, D. DO S. B.; MENDES, R. DE A.; LIMA, M. O. Surface Modification of Commercial Activated Carbon (CAG) for the Adsorption of Benzene and Toluene. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 6, p. 528–538, 2015.

LOPEZ-RAMON, M. V.; STOECKLI, F.; MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARIN, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, v. 37, p. 1215–1221, 1999.

LORPHENSRI, O.; INTRAVIJIT, J.; SABATINI, D. A.; KIBBEY, T. C. G.; OSATHAPHAN, K; SAIWAN, C. Sorption of acetaminophen, 17 α -ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina, and a hydrophobic medium. **Water Research**, v. 40, p. 1481–1491, 2006.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; PETER, H. **Unit Operations Of Chemical Engineering**. 5^o ed. Editora McGraw-Hill International, p. 1154, 1993.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

MESTRE, A.S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J.M.F.; CARVALHO, A.P.. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. **Carbon**, v. 45, n. 10, p. 1979–1988, 2007.

MESTRE, A. S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J. M. F.; PARRA, J. B.; CARVALHO, A. P.; ANIA, C. O. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: role of surface chemistry and pore structure. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1720–1726, 2009.

MONTES-MORAN, M. A.; MENENDEZ, J. A.; FUENTE, E.; SUAREZ, D. Contribution of the Basal Planes to Carbon Basicity: An Ab Initio Study of the H₃O⁺ - π Interaction in Cluster Models. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 102, p. 5595–5601, 1998.

MONTES-MORÁN, M.A.; SUÁREZ, D.; MENÉNDEZ, J.A.; FUENTE, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. **Carbon**, v. 42, p. 1219-1225, 2004.

MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARÍN, F.; MALDONADO-HÓDAR, F.J.; RIVERA-UTRILLA, J.. Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. **Carbon**, v. 36, n. 1-2, p. 145–151, 1998.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83–94, jan. 2004.

MUIR, N.; NICHOLS, J. D.; STILLINGS, M. R.; SYKES, J. Comparative bioavailability of aspirin and paracetamol following single dose administration of soluble and plain tablets. **Current Medical Research and Opinion**, v. 13, n. 9, p. 491–500, 1997.

NABAIS, J. V.; CARROTT, P.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L.; LUZ, V.; ORTIZ, A. L. Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7224-7231, 2008.

NAIYA, T. K. et al. Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 1, p. 68–79, maio 2009.

NAM, S.; JO, B.; YOON, Y.; ZOH, K. Occurrence and removal of selected micropollutants in a water treatment plant. **Chemosphere**, v. 95, p. 156–165, 2014.

OCAMPO-PÉREZ, R.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; LÓPEZ-PEÑALVER, J.J.; LEYVA-RAMOS, R. Degradation of antineoplastic cytarabine in aqueous solution by gamma radiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 1–8, 2011.

OLIVEIRA, L. M. D. E. **ADSORÇÃO DE CROMO VI EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR**. Trabalho de Conclusão de Curso em Química Industrial - Universidade Estadual De Goiás, Anápolis, Goiás, 2011.

ÖNAL, Y.; AKMIL-BAŞAR, C.; SARICI-ÖZDEMİR, Ç. Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 727–734, 2007.

ONESIOS, K. M.; YU, J. T.; BOUWER, E. J. Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: A review. **Biodegradation**, v. 20, p. 441–466, 2009.

PAIVA, F. V.; SOUZA, N. C. DE; HAANDEL, A. C. VAN. Identificação de compostos orgânicos e farmacêuticos em esgoto hospitalar utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, p. 37–44, 2011.

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, p. 239–252, 1995.

PEREIRA, A. M. P. T.; SILVA, L. J. G.; MEISEL, L. M.; LINO, C. M.; PENA, A. Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters:

geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment. **Environmental Research**, v. 136, p. 108–119, jan. 2015.

RADJENović, J.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. **Water Research**, v. 43, p. 831–841, 2009.

RADOVIC, L.R.; SILVA, I. F.; UME, J.I.; MENÉNDEZ, J.A.; LEONY, L. C.A.; SCARONI, A.W. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. **Carbon** 35, 1339–1348, 2007.

RAJI, C.; ANIRUDHAN, T. S., Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide - grafted sawdust: Kinetics and thermodynamics. **Water Research**. v. 32, n. 12, p. 3772-3780, 1998.

RAJORIYA, R. K.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; WASEWAR, K L. Adsorption of Benzaldehyde on Granular Activated Carbon: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamic. **Chemical Biochemical Engineering**, v. 21, n. 3, p. 219–226, 2007.

RAO, R. N.; NARASARAJU, A. Rapid separation and determination of process-related substances of paracetamol using reversed-phase HPLC with photo diode array as a detector. **Analytical Sciences : the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 287–92, 2006.

REY-MAFULL, C. A.; TACORONTE, J. E.; GARCIA, R.; TOBELLA, J.; LLÓPIZ, J. C.; IGLESIAS, A.; HOTZA, D. Comparative study of the adsorption of acetaminophen on activated carbons in simulated gastric fluid. **SpringerPlus**, v. 3, p. 48, 2014.

RIBEIRO, A. V. F. N.; BELISÁRIO, M.; GALAZZI, R. M.; BALTHAZAR, D. C.; PEREIRA, M. G.; RIBEIRO, J. N. Evaluation of two bioadsorbents for removing paracetamol from aqueous media. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 14, n. 6, p. 1–10, 2011.

RIBEIRO-SOARES, J.; CANÇADO, L. G.; FALCÃO, N. P. S.; MARTINS FERREIRA, E. H.; ACHETE, C. A.; JORIO, A. The use of Raman spectroscopy to characterize the carbon materials found in Amazonian anthrosoils. **Journal Raman Spectroscopy**. v. 44, p. 183-289, 2013.

RIVA, F.; ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S. Prioritization and analysis of pharmaceuticals for human use contaminating the aquatic ecosystem in Italy. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 106, p. 71-78, 2014.

ROBERTS, P. H.; THOMAS, K. V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. **The Science of the total environment**, v. 356, n. 1-3, p. 143–153, 1 mar. 2006.

RODRIGUES, C. R. B. **Aspectos legais e ambientais do descarte de resíduos de medicamentos**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, 2009.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76-77, p. 271–294, 1998.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, L.; SING, K.S. **Adsorption by Powders and Porous Solids Principles: Methodology and Applications**, Academic Press, San Diego, 1999.

RUIZ, B.; CABRITA, I.; MESTRE, A. S.; PARRA, J. B.; PIRES, J.; CARVALHO, A. P.; ANIA, C.O. Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 5171–5175, 2010.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Editora John Wiley .USA. 1984.

SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 2, p. 307–312, 2003.

SALVADOR, G. **Estudo da adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio**. Relatório de Estágio Supervisionado em Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2009.

SANTANA, R. I. O. M. **Resíduos de bambu (*bambusa vulgaris* Schard.) Para a produção de carvão ativado**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira - Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, 2014.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **SEPARATION PROCESS PRINCIPLES: Chemical and Biochemical Operations**. 3 ed. Editora John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 849.

SHIM, J. W.; PARK, S. J.; RYU, S. K. Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. **Carbon**, v. 39, p. 1635–1642, 2001.

SILVA, M. G. DA. **Tingimento de seda e lã com corante natural eucalipto**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Universidade Estadual De Maringá, Maringá, Paraná, 2013a.

SILVA, N. C. DA. **Remoção de Antibióticos da Água Por Meio do Processo de Adsorção em Carvão Ativado**. Dissertação de Mestrado em Química de Materiais - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, São Paulo, 2012.

SILVA, F. A. E.; SINTRA, T.; VENTURA, S. P.M.; COUTINHO, JOÃO A.P. Recovery of paracetamol from pharmaceutical wastes. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 315–322, fev. 2014.

SILVA, M. F. G. **Remoção de compostos farmacêuticos de águas residuais por carvões activados**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2013b.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. John Wiley & Sons, 2005.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEW, T. IUPAC Recommendations - Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603–619, 1985.

SNYDER, S., ADHAM, S., REDDING, A., CANNON, F., DeCAROLIS, J., OPPENHEIMER, J., WERT, E. e YOON, Y. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**. v.202: p.156-181, 2007.

SOARES, Á. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. Dissertação de Doutorado em Física “Gleb Wataghin” - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2001.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Japan: Elsevier, 1990. p. 275

TABAK, A.; EREN, E.; AFSIN, B.; CAGLAR, B. Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions. **Journal of hazardous materials**, v. 161, n. 2-3, p. 1087–94, 30 jan. 2009.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. Tese de Doutorado em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina 2008.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.

TERZYK, A. The Impact of Carbon Surface Composition on the Diffusion and Adsorption of Paracetamol at Different Temperatures and at Neutral pH. **Journal of colloid and interface science**, v. 230, n. 1, p. 219–222, 1 out. 2000.

TERZYK, A. P.; GAUDEN, P. A.; ZIELIŃSKI, W.; FURMANIAK, S.; WESOŁOWSKI, R. P.; KLIMEK, K. K. First Molecular Dynamics simulation insight into the mechanism of organics adsorption from aqueous solutions on microporous carbons. **Chemical Physics Letters**, v. 515, n. 1-3, p. 102–108, out. 2011.

TESSMER, C.H., VIDIC, R.D., URANOWSKI, L.I. Impact of oxygen-containing surface functional groups on activated carbon adsorption of phenols. **Environmental Science & Technology**, v. 31, 1872–1878, 1997.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; GARCIA, C. A.; MORAES, J. C. G.; NOGAMI, E. M.; LENZI, E.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. C. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 178-184, 2011.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A.S.; CHAVES, J. A. P.; DE MELO, J. C. P.; DA SILVA FILHO, E. C. AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272–1278, 2009.

VIEIRA, M. G. A.; NETO, A. F. A.; GIMENES, M. L.; DA SILVA, M. G. C. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 362–371, 2010.

VIENO, N.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation. **Environmental technology**, v. 27, n. 2, p. 183–192, 2006.

VILLAESCUSA, I.; FIOL, N.; POCH, J.; BIANCHI, A.; BAZZICALUPI, C. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Desalination**, v. 270, n. 1-3, p. 135–142, 2011.

VON SPERLING, M. **Wastewater characteristics, treatment and disposal**. London, UK: IWA Publishing, v. 45, p. 289, 2008.

WEBER, W. J., **Physicochemical Processes for Water Quality Control**, Wiley Interscience, 1972.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated carbon adsorption: the state of the art. **Studies in Environmental Science**, v. 29, p. 455–492, 1986.

WIBOWO, N.; SETYADHI, L.; WIBOWO, D.; SETIAWAN, J.; ISMADJI, S.. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 237–242, 2007.

WINDHOLZ, M. **The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals and Drugs**. 9th Editio. Editora Merck, 1976. p. 10482

WU, S.; ZHANG, L.; CHEN, J. Paracetamol in the environment and its degradation by microorganisms. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 96, n. 4, p. 875–84, nov. 2012.

WU, Z.; WEBLEY, P. A.; ZHAO, D. Comprehensive study of pore evolution, mesostructural stability, and simultaneous surface functionalization of ordered mesoporous carbon (FDU-15) by wet oxidation as a promising adsorbent. **Langmuir**, v. 26, n. 13, p. 10277–10286, 2010.

YIN, C.; AROUA, M.; DAUD, W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 3, p. 403–415, jan. 2007.

ZHANG, D.; GERSBERG, R. M.; NG, W. J. TAN, S. K. Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: a review. **Environmental Pollution**, v. 184, p. 620–39, jan. 2014.