

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

ADSORÇÃO DE CAFEÍNA E PARACETAMOL EM CARVÃO ATIVADO FUNCIONALIZADO

Osorio Moreira Couto Junior
Engenheiro Químico, UEM, 2009
Mestre em Engenharia Química, UEM, 2011

Orientadora: Prof. Dr^a. Maria Angélica Simões Dornellas de Barros
Coorientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Coorientador: Prof. Dr. Edson Antônio da Silva

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá, 2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE DOUTORADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão preliminar da Tese de Doutorado apresentado por Osorio Moreira Couto Junior perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 28 de Novembro de 2014.

COMISSÃO JULGADORA


Profª Drª Maria Angélica Simões Dornella de Barros
Orientadora / Presidente


Profª Drª Melissa Gurgel Adeodato Vieira
Membro


Profª Drª Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante
Membro


Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida
Membro


Prof. Dr. Marcelino Luiz Gímenes
Membro

AGRADECIMENTOS

A *DEUS*, pela minha vida, por tudo que tem me ensinado e proporcionado a cada dia.

À minha família, pela força, pelo carinho, e amor incondicional, por estarem sempre ao meu lado e por me ensinarem a nunca desistir dos meus sonhos.

À Prof^a Dr^a Maria Angélica Simões Dornellas de Barros, muita gratidão, não somente pela brilhante orientação deste trabalho, mas também pela amizade, pelos conselhos e pela força em todos os momentos. Os bons exemplos sempre ficam.

À Prof^a Dr^a Isabel Fonseca e Prof^a Dr^a Inês Matos, obrigado pela oportunidade e pelo aprendizado, os quais irei levar para sempre comigo, e por cada momento impar de crescimento pessoal e profissional vividos em Portugal.

Aos Prof Dr Pedro Augusto Arroyo e Prof Dr Edson Antônio Silva pela orientação deste trabalho, amizade, incentivo, apoio e paciência.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela contribuição na formação de Doutor em Engenharia Química.

À aluna de Iniciação Científica Taila, que colaborou com a execução da parte experimental.

Aos meus amigos do LATI, Jozi, Leo, Paola, Monique e Regiane, que continuam correndo atrás dos seus objetivos. Obrigado pela amizade e experiências trocadas.

Aos amigos que me acompanharam e acompanham, obrigada a todos pela amizade, conselhos e apoio.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, pela oportunidade.

Ao CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro.

E a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

A todos o meu MUITO OBRIGADO!

*“Nas grandes batalhas da vida,
o primeiro passo para a vitória é o desejo de vencer.”*
(Mahatma Gandhi)

ADSORÇÃO DE CAFEÍNA E PARACETAMOL EM CARVÃO ATIVADO FUNCIONALIZADO

AUTOR: OSORIO MOREIRA COUTO JUNIOR

ORIENTADORES: MARIA ANGÉLICA SIMÕES DORNELLAS DE BARROS

COORIENTADORES: PEDRO AUGUSTO ARROYO

EDSON ANTONIO DA SILVA

Tese de doutorado; Programa de Pós-graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL. E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil.

RESUMO

Devido aos grandes avanços tecnológicos e conseqüentemente à geração de resíduos de descarte contaminando o solo, água e ar no planeta, fez-se necessário linhas de pesquisa para o tratamento destes resíduos. Uma das linhas de pesquisa é a adsorção, processo usado como uma alternativa para o tratamento de efluentes contaminados com fármacos.

O presente trabalho consistiu no estudo da remoção de cafeína e paracetamol em soluções aquosas por adsorção em carvões ativados, sem funcionalização, com funcionalizações em ácido nítrico e em atmosfera inerte. Os carvões preparados laboratorialmente a partir de coco de babaçu e dendê e o carvão ativado comercial, Norit, mostraram que os carvões podem ser considerados como alternativas para tratamentos de águas.

As caracterizações realizadas foram ponto de carga zero, adsorção/dessorção de N₂, e microanálise elementar. A capacidade de adsorção desses carvões foram avaliadas, sendo que entre os carvões de origem vegetal, o carvão ativado de babaçu funcionalizado em atmosfera inerte, foi o que apresentou a maior capacidade, de aproximadamente 102 mg/g e 187 mg/g para paracetamol e cafeína, respectivamente.

As cinéticas de adsorção da cafeína e paracetamol apresentaram um melhor ajuste à equação cinética de pseudo-segunda ordem, sendo que também se avaliou o modelo de pseudo-primeira ordem, indicando que a difusão das moléculas através da camada limite é a etapa limitante e que a adsorção por ocorrer por quimissorção. Os dados de equilíbrio de um modo geral apresentaram um melhor ajuste ao modelo de Freundlich e Langmuir e permitiram confirmar os resultados obtidos nos ensaios cinéticos.

Para a análise das isotermas foram aplicadas equações e modelos utilizados em sistemas de adsorção em fase líquida. Realizou-se ajustes não lineares tentando, avaliado por funções de erro, de forma a normalizar os graus de liberdade e permitir comparar os resultados obtidos pelos vários ajustes.

O estudo da influência da dureza da água na adsorção da cafeína e paracetamol, em carvões ativados em atmosfera inerte, mostraram uma interferência significativa dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} no processo de adsorção, diminuindo a eficiência e aumentando a velocidade de remoção.

A fim de verificar a capacidade de dessorção do paracetamol, os parâmetros avaliados na dessorção do paracetamol foram o tempo de contato e concentração inicial dos regenerantes, sendo os produtos utilizados para realizar a dessorção a água, NaOH, álcool metílico, e álcool etílico.

Para representar a dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo foi utilizado o modelo de Silva (2001) em que foram consideradas como etapas controladoras da transferência de massa a difusão no filme externo e a difusão nas partículas. Os resultados mostraram que o modelo representou satisfatoriamente a dinâmica de troca iônica em todos os casos investigados.

Palavras-chaves: Carvões Ativados, Cafeína, Paracetamol, Adsorção, Dureza da Água, Tratamento de Águas.

ADSORPTION OF CAFFEINE AND PARACETAMOL ONTO FUNCTIONALIZED ACTIVATED CARBON

AUTHOR: OSORIO MOREIRA COUTO JUNIOR

SUPERVISORS: MARIA ANGÉLICA SIMÕES DORNELLAS DE BARROS

PEDRO AUGUSTO ARROYO

EDSON ANTONIO DA SILVA

Doctorate Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá;
Av. Colombo, 5790, BL. E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil.

ABSTRACT

Due to great technological advances and to the resulting generation of residues contaminating the soil, water and air of our planet, it has become necessary to develop innovative lines of research for the treatment of industrial pollutants. One such line of research is adsorption, a process that has been used as an alternative for the treatment of effluents containing drugs.

The present work was focused on the removal of caffeine and paracetamol in aqueous solutions by adsorption on activated carbon, without functionalization, functionalization in nitric acid and inert atmosphere. The lab-made carbons prepared from babassu and dendê coco and commercially available activate carbon, indicating that the laboratory carbons can be considered as alternatives for water treatment.

The characterizations were carried point of zero charge, adsorption/desorption of N₂ and elemental analysis. The adsorption capacity of these activated carbons was evaluated, and among vegetal carbons, the babassu functionalization in inert atmosphere was the the most capacity of approximately 102 mg/g and 187 mg/g for paracetamol e cafeína, caffeine and paracetamol, respectively.

The adsorption kinetics of caffeine and paracetamol presented a better adjustment to the pseudo-second order kinetic equation, the pseudo-first order was also evaluated. Indicating that diffusion of molecules through the boundary layer is the rate limiting step for adsorption and chemisorption occur. The equilibrium results presented a better adjustment to the Freundlich and Langmuir model and allow to confirm the results obtained in the kinetic assays.

In the analysis of various isotherms were applied different equations by non-linear adjustments. Error functions were evaluated in order to standardize the degrees of freedom, allowing comparing the results obtained by the models.

The study of the influence of water hardness in the adsorption caffeine and paracetamol, functionalized carbons in an inert atmosphere, showed a significant interference of the ions Ca^{+2} e Mg^{+2} in the adsorption process, decreasing the efficiency and increasing the rate of removal.

To verify the ability of the paracetamol desorption, the parameters evaluated in the desorption of the paracetamol were contact time, and initial concentration of regenerants, and products used to perform the desorption water, NaOH, methyl alcohol, and ethyl alcohol.

For the representation of the dynamic of adsorption in fixed bed column, was used Silva (2001) model that considered the diffusion in external film, and diffusion particles as controller steps of mass transfer. The results showed the model represented properly the dynamic of adsorption in all of the cases investigated.

Keys-word: Activated Carbons, Caffeine, Paracetamol, Adsorption, Water Hardness, Water Treatment.

Sumário

| | |
|---|----|
| <i>CAPÍTULO 1</i> | 1 |
| <i>INTRODUÇÃO</i> | 1 |
| <i>Objetivos</i> | 3 |
| <i>CAPÍTULO 2</i> | 4 |
| <i>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i> | 4 |
| 2.1. <i>Fármacos</i> | 4 |
| 2.1.2. <i>Ocorrência dos fármacos no ambiente e possíveis efeitos</i> | 6 |
| 2.2. <i>Cafeína</i> | 8 |
| 2.2.1. <i>Contaminação da água com a cafeína</i> | 10 |
| 2.3. <i>Paracetamol</i> | 12 |
| 2.3.1. <i>Contaminação das águas com paracetamol</i> | 14 |
| 2.4. <i>Adsorção</i> | 15 |
| 2.4.1. <i>Fatores que influenciam no processo de adsorção</i> | 15 |
| 2.4.2. <i>Efeito da dureza da água na adsorção</i> | 17 |
| 2.5. <i>Carvão Ativado</i> | 18 |
| 2.5.1. <i>Características de sorção do carvão ativado</i> | 19 |
| 2.5.2. <i>Funcionalização do carvão ativado por agentes oxidantes</i> | 22 |
| 2.6. <i>Cinética de adsorção</i> | 23 |
| 2.6.1. <i>Modelo de pseudo-primeira ordem</i> | 25 |
| 2.6.2. <i>Modelo de pseudo-segunda ordem</i> | 26 |
| 2.7. <i>Isotermas</i> | 27 |
| 2.7.1. <i>Isoterma de Langmuir</i> | 30 |
| 2.7.2. <i>Isoterma de Freundlich</i> | 30 |
| 2.7.3. <i>Isoterma de Temkin</i> | 31 |
| 2.7.4. <i>Isoterma de Sips</i> | 32 |
| 2.7.5. <i>Isoterma de Tóth</i> | 32 |
| 2.7.6. <i>Isoterma de Redlich-Peterson</i> | 32 |
| 2.8. <i>Dessorção</i> | 33 |
| 2.8.1. <i>Cinética de dessorção</i> | 35 |
| 2.8.1.1. <i>Modelo cinético de dessorção de pseudo-primeira ordem</i> | 35 |
| 2.8.1.2. <i>Modelo cinético de dessorção de pseudo-segunda ordem</i> | 36 |

| | | |
|----------------------------------|---|----|
| 2.9. | <i>Adsorção em Leito Fixo</i> | 36 |
| 2.9.1. | <i>Estimativa dos parâmetros da transferência de massa</i> | 39 |
| 2.10. | <i>Aplicação do processo de adsorção na remoção de fármacos</i> | 42 |
| CAPÍTULO 3 | | 50 |
| MATERIAIS E MÉTODOS | | 50 |
| 3.1. | <i>Estratégia da Pesquisa</i> | 50 |
| 3.2. | <i>Materiais</i> | 50 |
| 3.2.1. | <i>Cafeína</i> | 50 |
| 3.2.2. | <i>Paracetamol</i> | 51 |
| 3.2.3. | <i>Adsorventes</i> | 51 |
| 3.3. | <i>Procedimento Experimental</i> | 51 |
| 3.3.1. | <i>Métodos Analíticos</i> | 51 |
| 3.3.1.1. | <i>Determinação do pH</i> | 51 |
| 3.3.1.2. | <i>Espectroscopia por absorção eletrônica no UV-Vis</i> | 52 |
| 3.3.2. | <i>Pré-tratamento dos Carvões Ativados (CA)</i> | 52 |
| 3.3.3. | <i>Classificação Granulométrica</i> | 52 |
| 3.3.4. | <i>Funcionalização do carvão ativado utilizando HNO₃ concentrado</i> | 53 |
| 3.3.5. | <i>Funcionalização do carvão ativado em atmosfera inerte</i> | 54 |
| 3.3.6. | <i>Caracterização Química e Textural dos Adsorventes</i> | 55 |
| 3.3.6.1. | <i>Fissorção de N₂</i> | 55 |
| 3.3.6.2. | <i>Ponto de Carga Zero</i> | 55 |
| 3.3.6.3. | <i>Microanálise Elementar</i> | 56 |
| 3.3.6.4. | <i>Espectroscopia no infravermelho (FTIR)</i> | 56 |
| 3.4. | <i>Cinética de adsorção</i> | 57 |
| 3.4.1. | <i>Procedimento Geral</i> | 57 |
| 3.4.2. | <i>Ensaio Cinéticos</i> | 57 |
| 3.4.3. | <i>Determinação do tempo de equilíbrio</i> | 58 |
| 3.4.4. | <i>Isotermas de adsorção</i> | 58 |
| 3.5. | <i>Influência da dureza da água no processo de adsorção</i> | 60 |
| 3.5.1. | <i>Determinação da solubilidade</i> | 61 |
| 3.6. | <i>Dessorção</i> | 61 |
| 3.6.1. | <i>Preparação do carvão ativado saturado</i> | 61 |

| | | |
|-------------------------------------|--|-----|
| 3.6.2. | <i>Cinética de dessorção</i> | 62 |
| 3.6.3. | <i>Efeito da concentração inicial do agente regenerante</i> | 63 |
| 3.6.4. | <i>Estudo de equilíbrio de dessorção</i> | 63 |
| 3.6.5. | <i>Cálculo do coeficiente de difusão efetivo no processo de adsorção/dessorção</i> | 64 |
| 3.6.6. | <i>Ciclos de adsorção/dessorção em batelada</i> | 65 |
| 3.7. | <i>Ensaio em Leito Fixo</i> | 66 |
| 3.7.1. | <i>Obtenção das Curvas de Ruptura</i> | 67 |
| 3.7.2. | <i>Estudo da Influência da Vazão</i> | 67 |
| CAPÍTULO 4 | | 69 |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO | | 69 |
| 4.1. | <i>Caracterização dos carvões ativados</i> | 69 |
| 4.2. | <i>Adsorção do paracetamol</i> | 74 |
| 4.2.1. | <i>Determinação do tempo de equilíbrio e efeito do pH da solução</i> | 74 |
| 4.2.2. | <i>Cinética de adsorção dos carvões ativados sem funcionalização</i> | 81 |
| 4.2.3. | <i>Cinética de adsorção dos carvões ativados com funcionalização em HNO₃</i> . 87 | |
| 4.2.4. | <i>Cinética de adsorção dos carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte</i> | 92 |
| 4.3. | <i>Isoterma de adsorção paracetamol</i> | 97 |
| 4.3.1. | <i>Isoterma de adsorção para os carvões ativados sem funcionalização</i> | 97 |
| 4.3.2. | <i>Isoterma de adsorção para os carvões ativados com funcionalização em HNO₃</i> | 106 |
| 4.3.3. | <i>Isoterma de adsorção dos carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte</i> | 115 |
| 4.4. | <i>Influência da dureza da água no processo de adsorção do paracetamol</i> | 124 |
| 4.4.1. | <i>Estudo da cinética de adsorção do paracetamol para diferentes durezas de água</i> | 124 |
| 4.4.2. | <i>Estudo da isoterma do paracetamol para diferentes durezas de água</i> | 131 |
| 4.5. | <i>Dessorção do paracetamol</i> | 136 |
| 4.5.1. | <i>Cinética de dessorção do paracetamol</i> | 138 |
| 4.5.2. | <i>Isotermas de dessorção do paracetamol</i> | 139 |
| 4.5.3. | <i>Cálculo do Coeficiente de Difusão Efetivo</i> | 141 |
| 4.5.4. | <i>Ciclos de adsorção e dessorção do paracetamol</i> | 143 |

| | | |
|--------------------------|---|-----|
| 4.5.5. | <i>Estudo cinético de adsorção do paracetamol após tratamento em atmosfera inerte do carvão regenerado</i> | 147 |
| 4.5.6. | <i>Estudo da isoterma de adsorção do paracetamol após tratamento em atmosfera inerte do carvão regenerado</i> | 150 |
| 4.6. | <i>Ensaaios em coluna de leito fixo</i> | 151 |
| 4.6.1. | <i>Avaliação da concentração ótima em água sem dureza</i> | 151 |
| 4.6.2. | <i>Avaliação da concentração ótima em água dura</i> | 153 |
| 4.6.3. | <i>Avaliação do modelo proposto por Silva (2001)</i> | 155 |
| 4.7. | <i>Adsorção da cafeína</i> | 158 |
| 4.7.1. | <i>Determinação do tempo de equilíbrio e efeito do pH da solução</i> | 158 |
| 4.7.2. | <i>Cinética de adsorção dos carvões ativados sem funcionalização</i> | 166 |
| 4.7.3. | <i>Cinética de adsorção dos carvões ativados com funcionalização em HNO₃</i> | 172 |
| 4.7.4. | <i>Cinética de adsorção dos carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte</i> | 178 |
| 4.8. | <i>Isoterma de adsorção cafeína</i> | 184 |
| 4.8.1. | <i>Isoterma de adsorção para os carvões ativados sem funcionalização</i> | 184 |
| 4.8.2. | <i>Isoterma de adsorção para os carvões ativados com funcionalização em HNO₃</i> | 193 |
| 4.8.3. | <i>Isoterma de adsorção dos carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte</i> | 201 |
| 4.9. | <i>Influência da dureza da água no processo de adsorção da cafeína</i> | 211 |
| 4.9.1. | <i>Estudo da cinética de adsorção da cafeína para diferentes durezas de água</i> | 211 |
| 4.9.2. | <i>Estudo da isoterma da cafeína para diferentes durezas de água</i> | 217 |
| 4.10. | <i>Ensaaios em colunas de leito fixo</i> | 221 |
| 4.10.1. | <i>Avaliação da concentração ótima em água sem dureza</i> | 221 |
| 4.10.2. | <i>Avaliação da concentração ótima em água dura</i> | 222 |
| 4.10.3. | <i>Avaliação do modelo proposto por Silva (2001)</i> | 224 |
| CAPÍTULO 5 | | 227 |
| CONCLUSÕES | | 227 |
| CAPÍTULO 6 | | 231 |
| REFERÊNCIAS | | 231 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Rotas de exposição de fármacos no ambiente..... | 5 |
| Figura 2.2. Estrutura da cafeína..... | 9 |
| Figura 2.3. Estrutura do paracetamol | 12 |
| Figura 2.4. Principais grupos funcionais que podem ser encontrados na superfície dos carvões ativados..... | 21 |
| Figura 2.5. Representação esquemática dos seis tipos de isotermas de adsorção | 28 |
| Figura 2.6. Classificação das isotermas (C, L, H, S), segundo Giles et al. (1960), em que C representa a concentração de soluto em solução e q representa a quantidade adsorvida por quantidade de adsorvente..... | 29 |
| Figura 2.7. Curvas de ruptura para leito fixo ($C/C_0 \times t$), sendo Ht altura total do leito, PE o ponto de exaustão e PR o ponto de ruptura | 38 |
| Figura 2.8. Modelo de transferência de massa, em que: C' é a concentração do adsorbato em solução; C^* a concentração do adsorbato no filme na interface da partícula; q^* a concentração do adsorbato na superfície da partícula; q a concentração no interior da partícula..... | 42 |
| Figura 2.9. Efeito do tempo de contato sobre a adsorção de fármacos sobre Norit® (1 g/L) 830 GAC (\square Acetaminofeno, \blacksquare cetoprofeno, \diamond naproxeno, \blacktriangle sulfametoxazol, Δ trimetoprima)..... | 43 |
| Figura 2.10. Ensaio cinéticos de adsorção da cafeína em solução aquosa nos carvões GAC 830 na forma granular e em pó, a 30 °C..... | 44 |
| Figura 2.11. Curvas cinéticas para a adsorção de ibuprofeno a 30 °C, em que símbolos vazios e cheios são utilizados para CPAC e CAC, respectivamente | 45 |
| Figura 2.12. Correlação entre os valores de ibuprofeno adsorvidos, em que q_e refere-se aos dados experimentais e $q_{eq, calc}$ refere-se ao valor calculado usando os modelos de pseudo-primeira ordem (\blacklozenge) e de pseudo-segunda ordem(\diamond) | 47 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.1. Forno tubular usado no procedimento para funcionalizar o carvão ativado em atmosfera inerte (FCT/UNL) | 54 |
| Figura 3.2. Representação esquemática da coluna | 66 |
| Figura 3.3. Módulo experimental de sorção em coluna de leito fixo | 67 |
| Figura 4.1. Distribuição dos tamanhos dos poros para os carvões ativados sem funcionalização0 | 71 |
| Figura 4.2. Distribuição dos tamanhos dos poros para os carvões ativados funcionalizados em ácido nítrico | 72 |
| Figura 4.3. Distribuição dos tamanhos dos poros para os carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte. | 72 |
| Figura 4.4. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão BB, diferentes pH | 75 |
| Figura 4.5. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão, DD, em diferentes pH..... | 75 |
| Figura 4.6. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão, NO, em diferentes pH..... | 76 |
| Figura 4.7. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão, BA, em diferentes pH..... | 77 |
| Figura 4.8. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão, DA, em diferentes pH..... | 77 |
| Figura 4.9. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão, NA, em diferentes pH..... | 78 |
| Figura 4.10. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão, BI, em diferentes pH | 79 |
| Figura 4.11. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão, DI, em diferentes pH | 79 |
| Figura 4.12. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão, NI, em diferentes pH | 80 |
| Figura 4.13. Cinética de adsorção do paracetamol em carvões ativados sem funcionalização a 23 °C, em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental)..... | 82 |
| Figura 4.14. Cinética de adsorção do paracetamol em carvões ativados com funcionalização em HNO ₃ a 23 °C, em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental) | 88 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.15. Cinética de adsorção do paracetamol em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte a 23 °C, em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental)..... | 93 |
| Figura 4.16. Isoterma de adsorção do paracetamol em carvões ativados sem funcionalização a 23 °C, em diferentes valores de pH..... | 98 |
| Figura 4.17. Isoterma de adsorção do paracetamol em carvões ativados com funcionalização em HNO ₃ a 23 °C, em diferentes valores de pH..... | 107 |
| Figura 4.18. Isoterma de adsorção do paracetamol em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte, a 23 °C, em diferentes valores de pH..... | 116 |
| Figura 4.19. Resultados cinéticos da adsorção do paracetamol para os carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte, a 23 °C, em pH igual a 3, em águas de diferentes durezas | 125 |
| Figura 4.20. Cinética de adsorção do paracetamol em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte a 23 °C, em diferentes valores de dureza (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental)..... | 127 |
| Figura 4.21. Isoterma de adsorção do paracetamol para os carvões ativados, BI, DI e NI, a 23 °C, em pH igual a 3 | 132 |
| Figura 4.22. Isoterma de adsorção do paracetamol em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte, a 23 °C, em águas moderadamente dura (W80) e água dura (W200) (— equação de Freundlich, — equação de Langmuir, ■ experimental)..... | 135 |
| Figura 4.23. Cinética de dessorção do paracetamol em carvão ativado de babaçu a 23 °C, em pH real (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental) | 138 |
| Figura 4.24. Isoterma de dessorção do paracetamol em carvões ativados sem funcionalização, BB, a 23 °C, em pH igual a 3 (— equação de Freundlich, — equação de Langmuir, ■ experimental)..... | 140 |
| Figura 4.25. Cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado de babaçu a 23 °C, em pH igual a 3 (— modelo da difusão, ■ experimental)..... | 142 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.26. Cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado de babaçu a 23 °C, em pH igual a 3 (— modelo da difusão, ■ experimental) | 142 |
| Figura 4.27. Ciclos de adsorção e dessorção do paracetamol em carvão ativado de babaçu utilizando o regenerante, etanol (94% v/v)..... | 144 |
| Figura 4.28. Espectroscopia no infravermelho do carvão ativado de babaçu, (a) dessorvido com o regenerante, álcool etílico; (b) saturado com paracetamol e (c) in natura..... | 146 |
| Figura 4.29. Resultados cinéticos da adsorção do paracetamol em pH igual a 3, a temperatura de 23 °C em carvões ativados de babaçu, BB e BBI | 148 |
| Figura 4.30. Isoterma de adsorção do paracetamol em carvões ativados BB e BBI, a 23 °C, em pH igual a 3 (— equação de Freundlich, — equação de Langmuir, ■ experimental para BB, ● experimental para BBI) | 150 |
| Figura 4.31. Curvas de ruptura nas diferentes concentrações para o paracetamol em leito fixo de carvão ativado de babaçu, BB, em água sem dureza | 152 |
| Figura 4.32. Curvas de ruptura nas diferentes concentrações para o paracetamol em leito fixo de carvão ativado de babaçu, BB, em água com dureza..... | 154 |
| Figura 4.33. Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo nas diferentes concentrações de alimentação de paracetamol, (■, dados experimentais, — modelo de Silva (2001)) , (a) 20 mg/L, sem dureza (b) 20 mg/L, com dureza (c) 40 mg/L, sem dureza (d) 40 mg/L, com dureza (e) 50 mg/L, sem dureza e (f) 50 mg/L, com dureza..... | 156 |
| Figura 4.34. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, BB, em diferentes pH | 159 |
| Figura 4.35. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, DD, em diferentes pH..... | 160 |
| Figura 4.36. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, NO, em diferentes pH..... | 160 |
| Figura 4.37. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, BA, em diferentes pH | 162 |
| Figura 4.38. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, DA, em diferentes pH..... | 162 |
| Figura 4.39. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, NA em diferentes pH..... | 163 |
| Figura 4.40. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, BI, em diferentes pH..... | 164 |
| Figura 4.41. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, DI, em diferentes pH | 164 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.42. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, NI, em diferentes pH | 165 |
| Figura 4.43. Cinética de adsorção da cafeína em carvões ativados sem funcionalização a 23°C, em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental) | 167 |
| Figura 4.44. Comparação da eficiência de remoção na adsorção do paracetamol e cafeína nos carvões ativados sem funcionalização, BB, DD e NO em (a) pH igual a 3, (b) pH real, e (c) pH igual a 10 | 172 |
| Figura 4.45. Cinética de adsorção cafeína em carvões ativados com funcionalização em HNO ₃ a 23 °C, em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental) | 173 |
| Figura 4.46. Comparação da eficiência de remoção na adsorção do paracetamol e cafeína nos carvões ativados sem funcionalização, BB, DD e NO e com funcionalização em HNO ₃ , BA, DA e NA, em (a) pH igual a 3, (b) pH real, e (c) pH igual a 10 | 178 |
| Figura 4.47. Cinética de adsorção da cafeína em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte a 23 °C, em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental). | 179 |
| Figura 4.48. Comparação da eficiência de remoção na adsorção do paracetamol e cafeína nos carvões ativados sem funcionalização, BB, DD e NO, com funcionalização em HNO ₃ , BA, DA e NA, e com funcionalização em atmosfera inerte, BI, DI e NI, em (a) pH igual a 3, (b) pH real, e (c) pH igual a 10 | 183 |
| Figura 4.49. Isoterma de adsorção da cafeína em carvões ativados sem funcionalização a 23 °C, em diferentes valores de pH. | 184 |
| Figura 4.50. Isoterma de adsorção da cafeína em carvões ativados com funcionalização em HNO ₃ a 23 °C, em diferentes valores de pH..... | 193 |
| Figura 4.51. Isoterma de adsorção da cafeína em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte, a 23 °C, em diferentes valores de pH (— equação de Freundlich, — equação de Langmuir, ■ experimental) | 202 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.52. Resultados cinéticos da adsorção da cafeína para os carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte, a 23 °C, em pH igual a 3, em águas de diferentes durezas | 211 |
| Figura 4.53. Cinética de adsorção da cafeína em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte a 23 °C, em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental) | 213 |
| Figura 4.54. Isoterma de adsorção da cafeína para os carvões ativados, BI, DI e NI, a 23 °C, em pH igual a 3..... | 217 |
| Figura 4.55. Isoterma de adsorção da cafeína em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte, a 23 °C, em águas moderadamente dura (W80) e água dura (W200) (— equação de Freundlich, — equação de Langmuir, ■ experimental)..... | 220 |
| Figura 4.56. Curvas de ruptura nas diferentes concentrações para a cafeína em leito fixo de carvão ativado de babaçu, BB, em água sem dureza..... | 221 |
| Figura 4.57. Curvas de ruptura nas diferentes concentrações para a cafeína em leito fixo de carvão ativado de babaçu, BB, em água com dureza | 223 |
| Figura 4.58. Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo nas diferentes concentrações de alimentação de cafeína, (■ dados experimentais, — modelo de Silva (2001)), (a) 50 mg/L, sem dureza (b) 50 mg/L, com dureza (c) 75 mg/L, sem dureza (d) 75 mg/L, com dureza (e) 100 mg/L, sem dureza e (f) 100 mg/L, com dureza..... | 225 |

LISTA DE TABELA

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1. Principais classes de fármacos com potencial de dano para organismos aquáticos | 5 |
| Tabela 2.2. Propriedades da Cafeína | 9 |
| Tabela 2.3. Propriedades do Paracetamol..... | 13 |
| Tabela 2.4. Graus de dureza da água (adaptado de Weiner (2000))..... | 18 |
| Tabela 2.5. Parâmetros cinéticos de adsorção de fármacos sobre Norit ® 830 CAG | 26 |
| Tabela 2.6. Parâmetros calculados do modelo de pseudo-segunda ordem na adsorção do ibuprofeno para as amostras CAC e CPAC, a 30 °C..... | 45 |
| Tabela 2.7. Valores dos parâmetros de adsorção de Langmuir e de Freundlich | 48 |
| Tabela 3.3. Faixa de absorção das ligações no infravermelho | 57 |
| Tabela 3.4. Condições que foram usadas para obter os dados da isoterma do fármaco..... | 59 |
| Tabela 3.5. Massas necessárias para a preparação das águas sintéticas | 60 |
| Tabela 4.1. Propriedades texturais dos carvões ativados estudados e valores de pH no ponto de carga zero | 69 |
| Tabela 4.2. Análise elementar dos carvões ativados | 73 |
| Tabela 4.3. Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado sem funcionalização, BB, DD e NO em pH iguais a 3, Real e 10. Em que, q_{eq} , é a quantidade de paracetamol adsorvida | 83 |
| Tabela 4.4. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção do paracetamol para as amostras de carvões ativados sem funcionalização..... | 85 |
| Tabela 4.5. Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado com funcionalização em HNO ₃ , BA, DA e NA em pH iguais a 3, Real e 10. Em que, q_{eq} , é a quantidade de paracetamol adsorvida..... | 89 |
| Tabela 4.6. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção do paracetamol para as amostras de carvões ativados com funcionalização em HNO ₃ | 91 |
| Tabela 4.7. Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado com funcionalização em atmosfera inerte, BI, DI e NI em pH iguais a 3, Real e 10. Em que, q_{eq} , é a quantidade de paracetamol adsorvida | 94 |
| Tabela 4.8. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção do paracetamol para as amostras de carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte | 95 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.9. Parâmetros das isotermas de Freundlich, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização | 99 |
| Tabela 4.10. Parâmetros das isotermas de Langmuir, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização | 100 |
| Tabela 4.11. Parâmetros das isotermas de Temkin, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização | 102 |
| Tabela 4.12. Parâmetros das isotermas de Sips, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização | 103 |
| Tabela 4.13. Parâmetros das isotermas de Tóth, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização | 104 |
| Tabela 4.14. Parâmetros das isotermas de Redlich-Peterson, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização | 105 |
| Tabela 4.15. Parâmetros das isotermas de Freundlich, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO ₃ | 108 |
| Tabela 4.16. Parâmetros das isotermas de Langmuir, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO ₃ | 109 |
| Tabela 4.17. Parâmetros das isotermas de Temkin, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO ₃ | 111 |
| Tabela 4.18. Parâmetros das isotermas de Sips, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO ₃ | 112 |
| Tabela 4.19. Parâmetros das isotermas de Tóth, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO ₃ | 113 |
| Tabela 4.20. Parâmetros das isotermas de Redlich-Peterson, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO ₃ | 114 |
| Tabela 4.21. Parâmetros das isotermas de Freundlich, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte | 117 |
| Tabela 4.22. Parâmetros das isotermas de Langmuir, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inert..... | 118 |
| Tabela 4.23. Parâmetros das isotermas de Temkin, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte | 120 |
| Tabela 4.24. Parâmetros das isotermas de Sips, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte | 121 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.25. Parâmetros das isotermas de Tóth, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte | 122 |
| Tabela 4. 26. Parâmetros das isotermas de Redlich-Peterson, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte .. | 123 |
| Tabela 4.27. Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado com funcionalização em atmosfera inerte, BI, DI e NI em pH igual a 3, a 23 °C, em diferentes graus de dureza | 128 |
| Tabela 4.28. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção do paracetamol para as amostras de carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte, em diferentes graus de dureza | 129 |
| Tabela 4. 29. Solubilidade do paracetamol em água em diferentes graus de dureza | 131 |
| Tabela 4.30. Parâmetros das isotermas de Freundlich em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte, em diferentes graus de dureza | 133 |
| Tabela 4.31. Parâmetros das isotermas de Langmuir, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte, em diferentes graus de dureza | 134 |
| Tabela 4.32. Valores do percentual de remoção e concentração no equilíbrio após o processo de dessorção do paracetamol | 137 |
| Tabela 4.33. Valores dos parâmetros dos ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de dessorção..... | 139 |
| Tabela 4.34. Parâmetros dos modelos de isoterma de dessorção para o carvão ativado babaçu sem funcionalização, BB | 141 |
| Tabela 4.35. Coeficiente de difusão efetivo em relação ao carvão ativado, BB, para os processos de adsorção e dessorção do paracetamol..... | 143 |
| Tabela 4.36. Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado, BB, e BBI em pH igual a 3 | 149 |
| Tabela 4.37. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção do paracetamol para as amostras de carvão ativado de babaçu, BB e BBI..... | 149 |
| Tabela 4.38. Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção para o carvão ativado de babaçu, BB e BBI | 151 |
| Tabela 4.39. Valores dos parâmetros de transferência de massa calculados para a remoção de paracetamol pelo carvão ativado de babaçu, BB, em água sem dureza | 152 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.40. Valores dos parâmetros de transferência de massa calculados para a remoção de paracetamol pelo carvão ativado de babaçu, BB, em água com dureza | 154 |
| Tabela 4.41. Parâmetros de coeficiente de transferência de massa ajustados pelo modelo proposto por SILVA (2001) | 157 |
| Tabela 4.42. Parâmetros da cinética de adsorção da cafeína em carvão ativados sem funcionalização, BB, DD e NO em pH iguais a 3, Real e 10 | 168 |
| Tabela 4.43. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção da cafeína para as amostras de carvões ativados sem funcionalização..... | 170 |
| Tabela 4.44. Parâmetros da cinética de adsorção da cafeína em carvão ativados com funcionalização em HNO ₃ , BA, DA e NA em pH iguais a 3, Real e 10..... | 174 |
| Tabela 4.45. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção da cafeína para as amostras de carvões ativados com funcionalização em HNO ₃ | 175 |
| Tabela 4.46. Parâmetros da cinética de adsorção da cafeína em carvão ativados com funcionalização em atmosfera inerte, BI, DI e NI em pH iguais a 3, Real e 10..... | 180 |
| Tabela 4.47. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção da cafeína para as amostras de carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte | 181 |
| Tabela 4.48. Parâmetros das isotermas de Freundlich, em diferentes valores de pH, a 23°C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização | 186 |
| Tabela 4.49. Parâmetros das isotermas de Langmuir, em diferentes valores de pH, a 23°C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização | 186 |
| Tabela 4.50. Parâmetros das isotermas de Temkin, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização | 189 |
| Tabela 4.51. Parâmetros das isotermas de Sips, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização | 190 |
| Tabela 4.52. Parâmetros das isotermas de Tóth, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização | 191 |
| Tabela 4.53. Parâmetros das isotermas de Redlich-Peterson, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização | 192 |
| Tabela 4.54. Parâmetros das isotermas de Freundlich, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO ₃ | 194 |
| Tabela 4.55. Parâmetros das isotermas de Langmuir, em diferentes valores de pH, a 23°C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO ₃ | 195 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 4.56. Parâmetros das isotermas de Temkin, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO ₃ | 197 |
| Tabela 4.57. Parâmetros das isotermas de Sips, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO ₃ | 198 |
| Tabela 4.58. Parâmetros das isotermas de Tóth, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO ₃ | 199 |
| Tabela 4.59. Parâmetros das isotermas de Redlich-Peterson, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO ₃ | 200 |
| Tabela 4.60. Parâmetros das isotermas de Freundlich, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte | 203 |
| Tabela 4.61. Parâmetros das isotermas de Langmuir, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte | 204 |
| Tabela 4.62. Parâmetros das isotermas de Temkin, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte | 207 |
| Tabela 4.63. Parâmetros das isotermas de Sips, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte | 208 |
| Tabela 4.64. Parâmetros das isotermas de Tóth, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte | 209 |
| Tabela 4.65. Parâmetros das isotermas de Redlich-Peterson, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte .. | 210 |
| Tabela 4.66. Parâmetros da cinética de adsorção da cafeína em carvão ativado com funcionalização em atmosfera inerte, BI, DI e NI em pH igual a 3, a 23 °C, em diferentes graus de dureza | 214 |
| Tabela 4.67. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção da cafeína para as amostras de carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte, em diferentes graus de dureza | 215 |
| Tabela 4.68. Solubilidade da cafeína em água em diferentes graus de dureza..... | 216 |
| Tabela 4.69. Parâmetros das isotermas de Freundlich, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte, em diferentes graus de dureza..... | 218 |
| Tabela 4.70. Parâmetros das isotermas de Langmuir, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte, em diferentes graus de dureza..... | 219 |
| Tabela 4. 71. Valores dos parâmetros de transferência de massa calculados para a remoção da cafeína pelo carvão ativado de babaçu, BB, em água sem dureza..... | 222 |

Tabela 4.72. Valores dos parâmetros de transferência de massa calculados para a remoção da cafeína pelo carvão ativado de babaçu, BB, em água com dureza..... 223

Tabela 4.73. Valores dos parâmetros de transferência de massa calculados para a remoção da cafeína pelo carvão ativado de babaçu, BB, em água com dureza..... 226

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial para a vida dos ecossistemas da terra. Desde os primeiros relatos de contaminação de efluentes de águas residuais e de águas naturais por fármacos, que foram publicados nos Estados Unidos na década de setenta, a comunidade científica vem se preocupando com os efeitos dessa contaminação (SANTOS *et al.*, 2007).

Entre os fármacos mais utilizados pela população encontram-se os analgésicos e anti-inflamatórios, cujo uso indiscriminado contribui enormemente para sua presença em sistemas aquáticos (BILA & DEZOTTI, 2003).

O paracetamol é um analgésico e antitérmico presente no mercado nacional em várias especialidades farmacêuticas, em diversas apresentações: suspensão; solução; comprimido; cápsula; e mastigáveis. Este medicamento tem despertado muito interesse devido à baixa incidência de efeitos colaterais, quando administrado em doses terapêuticas (PESTANER *et al.*, 2004).

Alguns trabalhos avaliando a presença de resíduos de drogas humanas e veterinárias têm sido reportados em alguns compartimentos ambientais, incluindo efluentes de esgotos (TERNES, 1998), águas de rios (KOLPIN *et al.*, 2004), águas subterrâneas (SACHER *et al.*, 2001) e águas de mar (WEIGEL *et al.*, 2001). Desta forma, uma grande variedade de diferentes compostos tem sido identificada no ambiente. Esta tendência é ainda mais pronunciada para a cafeína que, atualmente, está sendo encontrada em todas as águas contaminadas por emissões domésticas humanas.

A cafeína vem sendo encontrada em efluentes de esgoto [0,07 – 126 µg/L (WEIGEL *et al.*, 2004)], em água de poços [1,7 µg/L (SWARTZ *et al.*, 2006)], em água subterrânea [0,23 µg L⁻¹ (SEILER *et al.*, 1999)] e em águas costeiras [0,14 – 1,6 µg/L; (SEIGENER *et al.*, 2002)]. Esses estudos indicam, portanto, que a cafeína pode ser facilmente encontrada nos sistemas aquáticos.

Embora as concentrações dos fármacos encontrados no ambiente são vestigiais, acredita-se que estes possam ser um risco mensurável, não abrangido pelas leis. Na verdade, os fármacos são projetados para causar respostas fisiológicas imediatas nos seres humanos,

ou seja, são biologicamente ativos, retendo sua estrutura química por um tempo suficiente para realizar sua ação terapêutica (CHATZITAKIS *et al.*, 2008; MÉNDEZ-ARRIAG *et al.*, 2008). Após cumprida esta função, há pouca preocupação com os efeitos deletérios dos efluentes contaminados. É, portanto, fundamental avaliar os riscos destes contaminantes emergentes, porque embora não existam efeitos tóxicos agudos, a introdução constante e a bioacumulação destes fármacos no ciclo da água podem ter efeitos crônicos à saúde humana (BOYD & FURLONG, 2002; FENT *et al.*, 2006), representando um risco a longo prazo (ALMENDRA, 2011).

A implementação de sistemas de tratamento eficientes é uma questão de interesse público, cujo principal objetivo é a remoção seletiva de compostos farmacêuticos (WEBB *et al.*, 2008). Em estações de tratamento de efluentes (ETEs) os produtos farmacêuticos são parcialmente removidas e retidas nos lodos. Porém, uma quantidade considerável pode permanecer em águas tratadas. Outros tratamentos para remoção de fármacos já foram aplicados com sucesso, tais como osmose reversa e bioreatores com membrana, para remoção de produtos farmacêuticos, mas devido aos custos elevados, não foram implementados (WEIGEL *et al.*, 2004).

Dessa forma, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias eficientes para remoção desses contaminantes de águas naturais e residuais. Dentre os processos de tratamento mais utilizados a adsorção se destaca por ser um método de remoção altamente eficaz e economicamente viável (BELISÁRIO *et al.*, 2009).

Um dos métodos para remoção de cafeína e paracetamol é adsorção em carvão ativado. Para para este fim é necessário, muitas vezes, que o mesmo tenha um tratamento posterior denominado de funcionalização, para aumento, eliminação ou geração de grupos funcionais específicos na superfície do adsorvente, que irão aumentar a capacidade de adsorção do carvão ativado tratado. De fato, os carvões ativados possuem, naturalmente, grupos oxigenados que são formados durante o processo de ativação, pela oxidação com vapor d'água ou com dióxido de carbono. No entanto, a concentração destes grupos oxigenados é normalmente muito baixa. Uma forma de produzir grupos superficiais oxigenados é a utilização de agentes oxidantes como o HNO₃, H₂O₂, KMnO₄ etc. (FIGUEIREDO *et al.*, 1999; HSU-HUI *et al.*, 2003; NASSER & EL-HENDAWY, 2003). Estes grupos oxigenados constituem os sítios ativos para a adsorção de fármacos (HSU-HUI *et al.*, 2003).

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi investigar o mecanismo de adsorção de paracetamol e de cafeína em carvão ativado de casca de coco de babaçu, de dendê e um carvão comercial norit® GAC 1240, funcionalizados com ácido e em atmosfera inerte, em condições de equilíbrio.

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

Objetivos Específicos

- Caracterizar física e quimicamente os adsorventes por meio das técnicas de adsorção de N₂, ponto de carga zero e microanálise elementar;
- Avaliar dois diferentes métodos de funcionalização dos carvões ativados, cujo os ensaios foram preparados em solução com diferentes valores de pH, a temperatura ambiente de 23 °C. Os métodos utilizados foram: funcionalização por meio de HNO₃ e atmosfera inerte. O primeiro método tem por objetivo aumentar as propriedades hidrofílicas e a acidez da superfície. O segundo método tem por objetivo deixar a superfície básica e hidrofóbica.
- Avaliar experimentalmente a forma como a funcionalização do carvão ativado pode afetar a adsorção da cafeína e paracetamol em baixas concentrações, em águas com presença e ausência de dureza, por meio de:
 - Estudos cinéticos;
 - Estudos em equilíbrio;
- Avaliação do efeito da concentração inicial de diferentes agentes regenerantes e a dos ciclos de adsorção/dessorção com o intuito de compreender o comportamento da dessorção do paracetamol no adsorvente em estudo;
- Avaliar os ensaios em coluna de leito fixo para os fármacos em estudo;
- Avaliar os modelos matemáticos existentes a fim de representar, de forma significativa, os dados experimentais.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fármacos

Os compostos farmacêuticos, ou fármacos, constituem um grande grupo de formulações medicinais (em torno de 3000 compostos ativos) (LI & RANDAK, 2009), com função terapêutica e que são produzidos para terem um efeito biológico, em determinadas concentrações. No entanto, os fármacos também são considerados micropoluentes prioritários em distintos ambientes aquáticos (DALRYMPLE *et al.*, 2007). Esses compostos químicos são moderadamente solúveis em água, lipofílicos e biologicamente ativos. O metabolismo dos seres vivos elimina as moléculas de droga em excesso, assim como outros compostos tóxicos xenobióticos, via uma série de biotransformações enzimáticas e os converte em compostos mais polares e hidrofílicos (IKEHATA *et al.*, 2006).

Há várias fontes possíveis e rotas para a ocorrência de fármacos no ambiente aquático. De acordo com Halling-Sørensen *et al.* (1998), as principais vias de exposição ao ambiente para os diferentes tipos de fármacos são mostrados na Figura 2.1.

Os fármacos de uso humano são parcialmente metabolizados e excretados na urina e fezes e vão para o sistema de coleta de esgoto (HEBERER, 2002). Para os fármacos de uso animal, após sua administração, parte significativa do fármaco original e seus metabólitos são excretados pela urina e fezes, podendo chegar aos esgotos sanitários e efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETEs) (KOLPIN *et al.*, 2002).

Algumas drogas não utilizadas, excedentes ou fora da validade, podem ser eliminadas em instalações sanitárias, embora este tipo de prática não seja recomendada atualmente. Efluentes de hospitais podem ser tratados separadamente ou combinados com efluentes municipais e, em seguida, tratados em ETEs (HEBERER, 2002).

Sendo assim, a entrada contínua de fármacos em águas residuárias e naturais pode levar a um aumento na concentração e promover efeitos adversos, os quais podem não ser facilmente percebidos nos organismos aquáticos (PETROVIC *et al.*, 2005). Na Tabela 2.1 são apresentadas as principais classes de fármacos com potencial de dano para organismos aquáticos (BOXALL, 2004; CUNNINGHAM *et al.*, 2006).

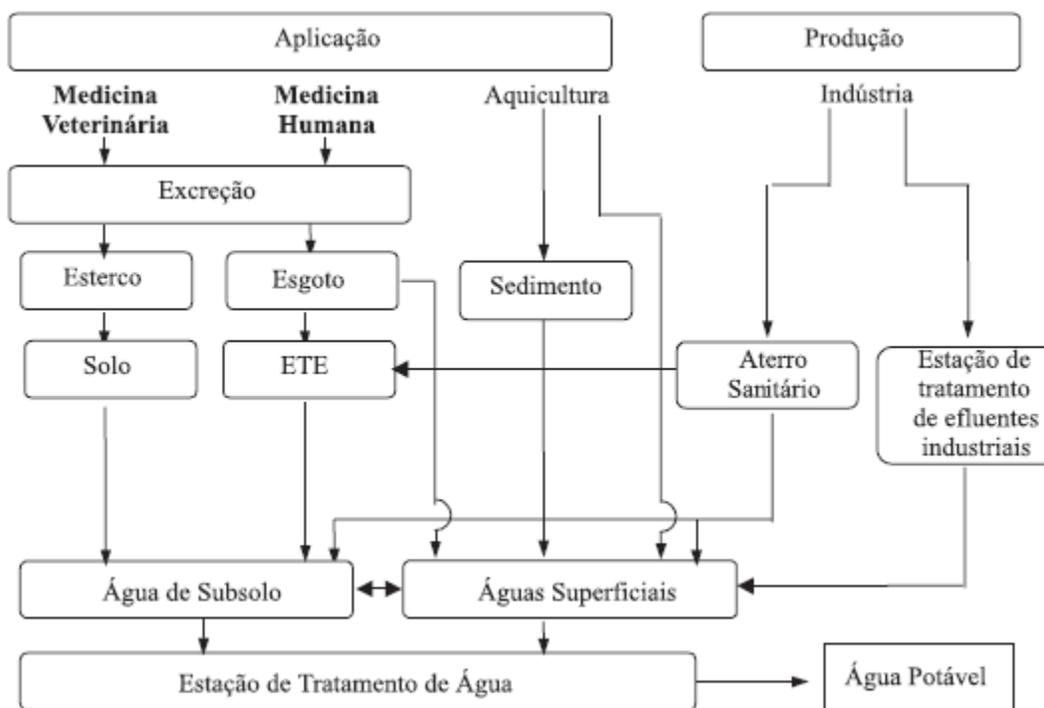


Figura 2.1. Rotas de exposição de fármacos no ambiente.

Fonte: (HALLING-SØRENSEN *et al.*, 1998).

Tabela 2.1. Principais classes de fármacos com potencial de dano para organismos aquáticos

| Fármacos | Uso Terapêutico |
|--|-------------------|
| Amoxicilina, tetraciclina, azitromicina, ciprofloxacina | Antibiótico |
| Diclofenaco, ibuprofeno | Anti-inflamatório |
| 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol, dietilbestrol | Hormônios |
| Reserpina | Anti-hipertensivo |
| Omeprazol, ranitidina | Antiulceroso |
| Paracetamol, dipirona sódica, codeína, ácido acetilsalicílico | Analgésico |
| Captopril, propranolol, diltiazem, verapamil, lisinipril | Cardiovascular |
| Diazepam, fluoxetina, citalopram | Antidepressivo |

Fonte: (ZUCCATO *et al.*, 2006).

Nos últimos anos, em especial depois da aplicação de tecnologias avançadas na quantificação analítica (análise laboratorial, HPLC, GC etc.), têm sido identificados e detectados no meio aquático muitos compostos farmacêuticos em baixas concentrações (FATTA *et al.*, 2007; HUA *et al.*, 2006). Infelizmente, é difícil quantificar a liberação no ambiente já que o consumo destes fármacos tem crescido bastante (KÜMMERER, 2010).

Em termos de periculosidade, esses grupos de compostos possuem uma série de agravantes:

1) muitos são persistentes, assim como seus produtos de degradação mesmo aqueles que possuem meia-vida curta, são passíveis de causar exposições crônicas devido à sua introdução contínua no ambiente;

2) os fármacos são desenvolvidos para desencadear efeitos fisiológicos e, conseqüentemente, a biota se torna mais suscetível a impactos desses compostos;

3) embora a concentração de alguns fármacos encontrados no ambiente seja baixa, a combinação destes pode ter efeitos pronunciados, devido ao mecanismo de ação sinérgica (REIS FILHO, 2007).

2.1.2. Ocorrência dos fármacos no ambiente e possíveis efeitos

As quantidades de fármacos que chegam às águas superficiais dependem de vários fatores, alguns teoricamente previsíveis, como metabolismo e degradação, e outros imprevisíveis, como a disposição imprópria. O monitoramento da contaminação do ambiente por fármacos é aconselhável por várias razões, incluindo uma avaliação confiável dos riscos para o ambiente e, a partir da cadeia alimentar, para o homem. Entretanto, um monitoramento completo é difícil devido ao excessivo número de fármacos e metabólitos, com diferentes estruturas químicas e propriedades físico-químicas (CASTIGLIONI *et al.*, 2004). Neste contexto, milhares de moléculas ativas diferentes são usadas para tratar ou prevenir doenças. Além disso, centenas de novas moléculas são sintetizadas anualmente para substituir os fármacos menos eficientes (GÖBEL *et al.*, 2005; ZUCCATO *et al.*, 2005).

O destino e comportamento dos compostos farmacêuticos no ambiente e nas ETEs são influenciados por suas propriedades físico-químicas, as quais regem a partição na água, no solo ou na biota. Compostos com baixa solubilidade e alto coeficiente de partição

octanol/água (K_{ow}), geralmente, estão presentes em tecidos gordurosos da biota, o que promove a bioacumulação na cadeia alimentar. O K_{ow} também pode determinar a sorção efetiva e a afinidade dessas substâncias pela matéria orgânica. São verificados dois mecanismos de sorção: a absorção, que trata de interações hidrofóbicas caracterizadas pelo valor de K_{ow} ; e a adsorção, que está relacionada com interações eletrostáticas e a tendência da substância de se dissociar no meio aquoso, a qual é caracterizada pela sua constante de dissociação (pKa).

Para serem facilmente transportados pelos corpos d'água os contaminantes devem apresentar alta solubilidade em água.

De acordo com essas propriedades, os contaminantes podem ser divididos em três grandes grupos: os lipofílicos, com alto valor de K_{ow} ; os básicos ou não iônicos; e os compostos ácidos, que apresentam hidrofiliicidade e são iônicos. A cafeína e o paracetamol são exemplos de compostos básicos, com valores de pKa elevados, acima de 9, e $\log K_{ow}$ entre 0,01 e 0,5, que apresentam alta solubilidade em água. Portanto, o paracetamol e a cafeína dificilmente se bioacumulam, pois apresentam baixa afinidade com tecidos gordurosos.

Estrogênios naturais e sintéticos, bem como o paracetamol e a cafeína, surgem no ambiente devido, principalmente, às deficiências no serviço de água e esgoto, seja pela falta de coleta, seja pela ineficiência do método de tratamento (TERNES *et al.*, 1999).

No estudo de Sang *et al.* (2007), a ocorrência de fármacos foi investigada em águas superficiais coreanas, incluindo vários lagos e rios. As amostras coletadas do Rio Han, do Rio Nakdong e do Rio Youngsan mostraram detecção frequente de vários fármacos com altas concentrações em vários pontos e essas concentrações foram cerca de 44% em todos os locais de amostragem. Por exemplo, as concentrações de cafeína e iopromida foram na faixa de concentração de 20-361 e 10-194 ng/L, respectivamente. Os compostos farmacêuticos que apresentaram mais ocorrência (>80%) são a iopromida, paracetamol, naproxeno, ibuprofeno, carbamazepina e cafeína.

O paracetamol é comumente encontrado em afluentes de estações de tratamento de esgoto e, em menor concentração, em águas superficiais de diversos países (TERNES, 1998). Segundo Sanderson *et al.* (2003), o paracetamol é encontrado em águas da Europa e Norte

da América, em concentrações de 0,014 µg/L. Ginebreda *et al.* (2009) publicaram um estudo acerca da presença de vários fármacos no rio Llobregat, na Espanha. Neste mesmo estudo, o paracetamol foi detectado com uma frequência de 90% em amostras provenientes de rios do Mediterrâneo. Segundo Jones *et al.* (2001), são prescritos 10,4 milhões de medicamentos (sob diversas formulações, como cápsulas, comprimidos ou saquetas) com paracetamol nos Estados Unidos anualmente, sendo que a concentração máxima de paracetamol encontrada em estações de tratamentos de águas (ETAs) foi de 6000 ng/L.

Um dos primeiros trabalhos elaborados com o objetivo de elucidar o destino no ambiente da cafeína excretada por humanos foi realizado por Ogunseitán (1996). Neste estudo, bactérias *Pseudomonas putida*, envolvidas no metabolismo da cafeína no tratamento de esgoto doméstico, foram isoladas e parcialmente caracterizadas. A taxa inicial (nos primeiros 3 dias) de degradação de cafeína no esgoto foi de 0,0029 mg/L dia. Esse resultado demonstrou que, aparentemente, os processos de tratamento de esgoto (com duração de tratamento de 6 horas), dependentes do metabolismo bacteriano, não são capazes de eliminar toda a cafeína do esgoto (OGUNSEITAN, 1996). Os resultados encontrados neste trabalho corroboram com os resultados encontrados em estudos que determinaram a presença de cafeína em efluentes de estações de tratamento de esgoto (BENDZ *et al.*, 2005; BENOTTI *et al.*, 2007; BUERGE *et al.*, 2003; SEILER *et al.*, 1999; WEIGEL *et al.*, 2004).

2.2. Cafeína

A cafeína é um composto orgânico identificado como 1,3,7-trimetilxantina, cuja estrutura contém um esqueleto de purina heterocíclica, conforme pode ser visto na Figura 2.2. Sua fórmula molecular é representada por C₈H₁₀N₄O₂, cuja massa molar é 194,19 g/gmol (DE MARIA & MOREIRA, 2007; PEELER, 2004).

Este fármaco foi isolado em 1820, mas a estrutura correta da metilxantina foi estabelecida na última década do século XIX. Os efeitos não foram claramente reconhecidos até 1981, quando o bloqueio de receptores adenosina foi correlacionado às propriedades estimulantes da cafeína e de seus análogos (DALY, 2007).

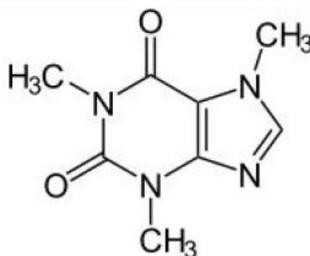


Figura 2.2. Estrutura da cafeína

Fonte: PEELER (2004).

A cafeína é a droga psicoativa mais popular do mundo, existindo na natureza em cerca de 60 espécies de plantas. A razão para esta popularidade encontra-se nas suas propriedades estimulantes associadas a uma ausência de efeitos secundários negativos claramente documentados (FISONE, 2004; REID, 2005). Caracteriza-se por ser um pó branco, inodoro, cristalino, com sabor muito amargo. Na Tabela 2.2 são apresentadas algumas das propriedades químicas da cafeína.

A cafeína é amplamente utilizada na composição de fármacos para o tratamento de tosse, gripes e dores de cabeça. É também utilizada como estimulante cardíaco, cerebral e respiratório, além de possuir efeito diurético (BUERGE *et al.*, 2003). É provavelmente a droga mais consumida no mundo, embora uma parcela pequena da população consuma cafeína na forma de fármacos, já que grande parte deste alcalóide é ingerida na forma de bebidas e outros itens alimentares (DE MARIA; MOREIRA, 2007).

Clinicamente, a cafeína é utilizada como estimulante do sistema nervoso central, sendo indicada para tratar apneia em neonatos prematuros (SCHMIDT *et al.*, 2006). Neste caso, é utilizada por via venosa na forma de citrato de cafeína. Outra formulação é a de cafeína com benzoato de sódio, utilizada como estimulante ou para tratamento da cefaleia após anestesia subaracnóideia. É encontrada, também, associada aos anti-inflamatórios e aos analgésicos em diversos medicamentos para tratamento de cefaleia (GOLDSTEIN *et al.*, 2006).

As propriedades estimulantes da cafeína devem-se à sua capacidade de alcançar a corrente sanguínea e, deste modo, atingir o córtex cerebral exercendo os seus efeitos por meio da interação com neurotransmissores (FREDHOLM *et al.*, 1999) (DAVIS *et al.*, 2003).

Tabela 2.2. Propriedades da Cafeína

CAFEÍNA

| | |
|-------------------------------------|--|
| Nomes comerciais / Companhia / País | Autonic® - Acusan – Alemanha; Cafeína Larjan® - Veifar – Argentina; Caffedrine® - Thompson – Estados Unidos; Benegrip (Dipirona sódica + Cafeína + Maleato de Clorfeniramina); Dorflex® (Citrato de orfenadrina + Dipirona sódica + Cafeína anidra). |
|-------------------------------------|--|

| | |
|---|--|
| Fórmula Molar | C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂ |
| Número CAS | 58-08-2 |
| Massa Molar (g/mol) | 194,19 |
| Ponto de Fusão (°C) | 238 |
| Ponto de Ebulição (°C) | 178 |
| Solubilidade em água (g/L) | 21,7 |
| Tempo de meia-vida (h) | 4-5 |
| Densidade (g/cm ³) _{21 °C} | 1,23 |
| pK _a | 8,3 |
| Metabólitos | Paraxantina Teobromina Teofinlina |

Fonte: (WHO 1991 *apud* BUERGE *et al.*, 2003; BRADLEY *et al.*, 2007).

2.2.1. Contaminação da água com a cafeína

Diversos estudos têm sido publicados determinando cafeína em diferentes compartimentos ambientais, como indicador de contaminação por esgoto doméstico (BENDZ *et al.*, 2005; BENOTTI & BROWNAWELL, 2007, ELLIS, 2006; FERREIRA, 2005; GARDINALI & ZHAO, 2002; GODFREY *et al.*, 2007; GOMEZ *et al.*, 2007; KIM *et al.*, 2007; KOLPIN *et al.*, 2002; KOLPIN *et al.*, 2004; LISHMAN *et al.*, 2006; PEELER,

2004; POIGER *et al.*, 2003; RICHARDSON, B. J. *et al.*, 2005; RICHARDSON & TERNES, 2005; SANKARARAMAKRISHNAN & GUO, 2005; SEIGENER & CHEN, 2002; SOLÀ, 2006; STACKELBERG *et al.*, 2004; SWARTZ *et al.*, 2006; WEIGEL *et al.*, 2004;; WEIGEL *et al.*, 2002).

Um dos primeiros trabalhos utilizando a cafeína como indicador de esgoto doméstico foi realizado por Seiler *et al.* (1999), em que os autores analisaram amostras de dois compartimentos: água subterrânea; e efluentes de ETEs. Foram determinadas as concentrações de cafeína e nitrato, a fim de comparar esses dois parâmetros indicadores de esgoto. No poço onde a mais alta concentração de cafeína foi encontrada (230 ng/L), obteve-se também a maior concentração de nitrato (30 mg/L). Contudo, em duas amostras, uma de efluente de ETE e outra de um poço, em que não foi encontrado nitrato, foi determinada a presença de cafeína. Neste caso, concluem os autores, a presença da cafeína indica a entrada de esgoto doméstico, mesmo quando não é encontrada a presença de nitrato.

No estudo feito por Papadopoulou-Mourkidou *et al.* (2001), os autores demonstraram que a ocorrência e a concentração de cafeína em aquíferos de água subterrânea decresce conforme a profundidade do poço aumenta. Neste estudo foram avaliados também, poços existentes em áreas desabitadas, onde foi detectada a presença de cafeína, o que demonstra a mobilidade desta substância no aquífero.

Diferentemente dos resultados encontrados por Papadopoulou-Mourkidou *et al.* (2001), as concentrações de cafeína encontradas por Swartz *et al.* (2006) em amostras de poços mais superficiais foram mais baixas que nas amostras de poços de profundidade maior. Como era esperado, as concentrações de cafeína e de paraxantina no tanque séptico foram muito maiores que as presentes nos poços. Para a cafeína, os valores variaram de 17.300 a 22.900 ng/L e 12 a 1.710 ng/L, e para a paraxantina, os valores no sistema séptico e nos poços variaram de 54.900 a 65.100 ng/L e 180 a 1.730 ng/L, respectivamente. Baseados nestes resultados, os autores sugeriram que uma remoção substancial de ambos os compostos ocorreu de forma similar no trajeto entre o tanque séptico e os poços e mais acentuadamente nas profundidades.

A quantificação de cafeína em águas superficiais no Brasil é reportada nos trabalhos realizados por Ferreira (2005) e Ghiselli (2006). Ferreira (2005) determinou cafeína em alguns pontos na Baía de Guanabara e os valores de cafeína encontrados estiveram entre

34.000 e 47.000 ng/L. Esses resultados foram comparados a indicadores microbiológicos de poluição fecal (*C. perfringens*, *Enterococcus faecalis*, *E. coli*, coliformes termotolerantes e coliformes totais), cujas concentrações altas demonstram a qualidade ambiental precária encontrada na Bacia. Ghiselli (2006) determinou a presença de vários PPCPs (*Pharmaceuticals and Personal Care Products as Pollutants*) e de Interferentes Endócrinos em águas destinadas ao abastecimento público e esgoto na região de Campinas/ SP. As concentrações de cafeína encontradas nas águas superficiais variaram de 1000 – 17.000 ng/L. A taxa de remoção de 9% de cafeína na ETE, apresentado por Ghiselli (2006), é similar às taxas encontradas por Kim *et al.* (2007) e Bendz *et al.* (2005), de 99% e 94%, respectivamente, enquanto aquelas encontradas no afluente e no efluente de ETE foram de 294.000 e 1.320 ng/L.

2.3. Paracetamol

O paracetamol, ou acetaminofeno, conforme a estrutura apresentada na Figura 2.3, tem como nome IUPAC o N-(4 hidroxifenil)acetamida e é um fármaco com propriedades analgésicas, mas sem propriedades anti-inflamatórias clinicamente significativas. É comercializado na forma de cápsulas, comprimidos, gotas, xaropes e injetáveis (KOLPIN *et al.*, 2002).

O paracetamol foi inicialmente empregado na medicina em 1893 por VON MERING, mas só se tornou popular a partir de 1949, quando foi reconhecido como principal metabólito ativo tanto da acetanilida quanto da fenacetina (GILMAN *et al.*, 1991).

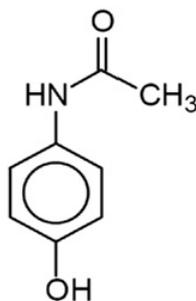


Figura 2.3. Estrutura do paracetamol

Fonte: (LORPHENSRI *et al.*, 2006).

O paracetamol é um pó cristalino branco, inodoro e amargo, sendo solúvel em éter, acetona, pouco solúvel em benzeno e altamente solúvel em água (KUMMER, 2001), além de apresentar grande estabilidade em solução aquosa em pH 6-7 (CONNORS *et al.*, 1986). As propriedades físico-químicas do paracetamol são apresentados na Tabela 2.3.

A ação do paracetamol é similar à da aspirina, além de ser uma alternativa apropriada para pacientes que são sensíveis ao ácido acetilsalicílico (QUINTINO *et al.*, 2002). Comparando seus efeitos tóxicos com os de outros analgésicos, como o ácido acetilsalicílico, admite-se que o paracetamol seja a melhor alternativa, particularmente na terapêutica infantil (CLISSOLD, 1986). Atualmente, é um dos analgésicos mais utilizados, por ser bastante seguro e não interagir com a maioria dos medicamentos. Este fármaco é metabolizado principalmente no fígado, onde grande quantidade desta substância se converte em composto inativo, sendo posteriormente excretado pelos rins (KOLPIN *et al.*, 2002).

A ingestão de doses excessivas deste fármaco pode levar à acumulação de metabólitos tóxicos nos quais podem causar severas e algumas vezes hepatotoxicidade letal e nefrotoxicidade (MARTIN *et al.*, 1998; MUGFORD & TARLOFF, 1997).

No mercado nacional, o paracetamol encontra-se sob várias apresentações, como soluções, elixires, comprimidos (revestidos ou não), cápsulas e supositórios. Além disso, pode ser adquirido no comércio sem prescrição médica, o que o torna um fármaco de crescente uso doméstico, favorecendo a automedicação. Esta é, de fato, uma das principais preocupações da ANVISA (2012).

Tabela 2.3. Propriedades do Paracetamol

| PARACETAMOL | |
|--------------------|--|
| | Acetamida |
| | <i>N</i> -(4-hidroxifenil) |
| Nomes genéricos | <i>N</i> -acetil- <i>p</i> -aminophenol, <i>p</i> acetamidofenol acetaminofen. |
| | Paracetamol Basics® / Bayer / Alemanha |

| | |
|---|--|
| Nomes comerciais / Companhia / País | Aceta® / Century / Estados Unidos Acetofen® / Medley / Brasil Atralidon® /Atral / Portugal |
| Fórmula Molar | C ₈ H ₉ NO ₂ |
| Número CAS | 103-92-2 |
| Massa Molar (g/mol) | 151,17 |
| Ponto de Fusão (°C) | 169-171 |
| Ponto de Ebulição (°C) | > 500 |
| Solubilidade em água (g/L) | 14 |
| Tempo de meia-vida (h) | 1 – 4 |
| Densidade (g/cm ³) _{21 °C} | 1,293 |
| pK _a | 9,71-9,84 |
| Metabólitos | N-acetil- <i>p</i> -benzoquinona 3-metoxiglucoronato |

Fonte: (ROMERO & RHODES, 1993; MARTINDALE, 2002).

2.3.1. Contaminação das águas com paracetamol

O paracetamol é um dos contaminantes mais frequentemente encontrados e em maiores concentrações em diferentes corpos de águas. Vários estudos relatam a sua presença em efluentes de hospitais, estações de tratamento de efluentes (ETEs), rios e lodos de ETEs (BOUND & VOULVOULIS, 2006; GOMEZ *et al.*, 2006; KINNEY *et al.*, 2006; THOMAS *et al.*, 2007; SANG *et al.*, 2007; AL- RIFAI *et al.*, 2007).

Estudos realizados em efluentes nos Estados Unidos nos anos de 1999 e 2000 revelaram que o paracetamol é um dos 30 contaminantes orgânicos que são detectados com maior frequência (NADEEM, 2006).

Na França, este composto tem um grande consumo, cerca de 2294 ton/ano. Estudo realizado por RABIET *et al.* (2006) em águas de abastecimento mostram que o paracetamol foi detectado em quase todos os pontos de amostragem, com concentrações variáveis 8,3 ng/L a 211 ng/L. Dessa forma, faz-se necessário o desenvolvimento de um método eficiente e economicamente viável para a remoção deste contaminante. Sugere-se, para este fim, a

adsorção, por ser um processo de remoção vantajoso no quesito eficiência e economia (RAMESH *et al.*, 2005). No entanto, são encontrados na literatura poucos trabalhos que abordam o estudo do processo de adsorção de fármacos utilizando carvão ativado (ALMENDRA, 2012; MESTRE *et al.*, 2007)

2.4. Adsorção

A adsorção ocorre por meio da transferência de massa seletiva de um soluto (adsorvato) da fase fluida para a superfície do sólido (adsorvente). Devido o contato entre as duas fases, o adsorvato se desloca por difusão do seio da fase fluida até a interface líquido-sólido, devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Após atingir a superfície, o soluto difunde-se pelos poros do adsorvente e, finalmente, é adsorvido nos sítios ativos. A capacidade de remoção do soluto está relacionada com a área específica disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorvato (McCABE *et al.*, 2001), dentre outros fatores.

Dessa forma, a adsorção é um processo de separação adequado quando há a necessidade de descontaminação de águas, cuja concentração do contaminante é considerada pequena (TERNES *et al.*, 2005). Este é exatamente o caso dos fármacos, quando estão presentes em efluentes, geralmente, em quantidades muito pequenas. A contaminação de paracetamol ou de cafeína atinge níveis de mg/L, µg/L ng/L, condição em que a aplicação de processos de adsorção é viável (SNYDER *et al.*, 2006)

Estudos mostram que o processo de adsorção de compostos orgânicos é considerado superior a outras técnicas de remoção. Isto é atribuído ao seu baixo custo, disponibilidade de adsorvente?, simplicidade de projeto, eficiência elevada, facilidade de operação e biodegradabilidade (SANCHEZ-MARTIN *et al.*, 2008; TABAK *et al.*, 2008; OZDEMIR *et al.*, 2007).

2.4.1. Fatores que influenciam no processo de adsorção

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção, tais como a área específica, as propriedades do adsorvente e do

adsorvato, a temperatura do sistema e o pH do meio. A influência de cada fator é descrita a seguir:

• **área específica:** a intensidade da adsorção é proporcional à área específica, já que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é maior e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR *et al.*, 2004);

• **propriedades do adsorvente:** a natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, já que a capacidade e a velocidade de adsorção dependem da área específica, porosidade, volume de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (BARROS, 1997; DOMINGUES, 2005);

• **propriedades do adsorvato:** o tamanho da molécula é sempre importante quando a velocidade de adsorção é dependente do transporte intrapartícula. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, já que um soluto polar terá mais afinidade com o solvente ou com o adsorvente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005);

• **temperatura:** em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta principalmente a velocidade específica de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das moléculas do adsorvato e, ainda, provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ *et al.*, 2004). Segundo Khattri (2000), o aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção;

• **pH:** afeta a adsorção na medida em que determina o grau de ionização de compostos ácidos ou básicos. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Para valores de pH inferiores ao (pH_{PCZ}), a

carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida e para valores de pH superiores ao (pH_{PCZ}) a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (AL-DEGS, 2000; APEEL *et al.*, 2003).

Além das condições operacionais, fatores inerentes à própria natureza da adsorção possuem grande influência no mecanismo de retenção do adsorvato. Por exemplo, o carvão ativado, cuja superfície é fracamente polar, tem preferência por solutos com baixa polaridade. Por esse motivo, a adsorção de solutos de baixa polaridade, ao invés de água (solvente polar), é preferível (GEANKOPLIS, 1993). Desta forma, acredita-se que a elevada utilização do carvão ativado como adsorvente de matéria orgânica inicialmente em meio aquoso se deva exatamente a estas propriedades de similaridade.

2.4.2. Efeito da dureza da água na adsorção

Sabe-se que a dureza da água pode afetar a adsorção de contaminantes quando se utiliza carvão ativado. Isto é devido ao fato de que a solubilidade do contaminante orgânico depende da concentração de sais presentes no meio (Breslow & Guo, 1990; Xie *et al.*, 1997), pois quando a concentração dos sais aumenta, pode haver uma diminuição (fenômeno *salting-out*), ou um aumento (fenômeno *salting-in*), na solubilidade do contaminante orgânico. Outro fator que também é afetado pela dureza da água é a força iônica do solvente. Esta força controla as interações electrostáticas atrativas ou repulsivas entre o adsorvente e adsorvato, podendo ser reduzida quando se adicionam sais (ou seja, quando se altera a dureza da água), produzindo assim um efeito de blindagem da carga superficial.

A dureza da água para consumo humano é geralmente expressa quantitativamente como uma concentração equivalente de carbonato de cálcio, $CaCO_3$. No entanto, a dureza é uma propriedade dos cátions Ca^{+2} e Mg^{+2} . É usual definir a dureza total como a soma das concentrações dos íons cálcio e magnésio em mg/L, ambas expressas como equivalentes de carbonato de cálcio. A dureza da água é normalmente calculada a partir de medições independentes de cálcio e magnésio. As concentrações de íons de cálcio e magnésio são convertidos em concentrações equivalentes de $CaCO_3$, conforme a relação (WEINER, 2000):

$$\text{Dureza total CaCO}_3 \text{ (mg/L)} = 2.497 [\text{Ca}^{+2}, \text{mg/L}] + 4.118 [\text{Mg}^{+2}, \text{mg/L}] \quad (2.1)$$

O objetivo nas estações de tratamento de água é obter uma água com dureza total de 70 a 90 mg/L, a fim de reduzir os custos com compostos químicos e a produção de lodos da precipitação de Ca^{+2} e Mg^{+2} (WEINER, 2000). As águas podem ser classificadas de acordo com o seu grau de dureza tal como se apresenta na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Graus de dureza da água (adaptado de Weiner (2000))

| Grau de dureza | mg/L CaCO ₃ |
|--------------------|------------------------|
| Mole | <75 |
| Moderadamente dura | 75-120 |
| Dura | 120-200 |
| Muito dura | >200 |

O processo de adsorção pode ocorrer em águas com diferentes graus de dureza, ou seja, terá influências dos cátions Ca^{+2} e Mg^{+2} , que podem ser adsorvidos pelo carvão ativado, competindo, dessa forma, com as moléculas de fármacos presente na solução. Os carvões ativados que passaram por diferentes processos de funcionalização apresentam diferentes grupos funcionais, o que poderá ocasionar, na presença Ca^{+2} e Mg^{+2} e das moléculas dos fármacos, comportamentos distintos de adsorção (WEINER, 2000).

2.5. Carvão Ativado

Carvão ativado (CA) é um sólido amorfo essencialmente constituído de carbono e caracterizado pela sua estrutura física, que inclui área específica elevada, volume de poros e distribuição de tamanho de poros (MESTRE *et al.*, 2007).

A característica incomparável do carvão é área interna à partícula elevada, relacionada à rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de sorção tomará lugar e cujo tamanho e forma dos poros também influenciam na seletividade da sorção, pelo efeito de peneira molecular (RODRIGUEZ-REINOSO & SABIO-MOLINA, 1998).

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

Como resultado das interações hidrofóbicas, a adsorção por carvão ativado remove de forma eficiente a maioria dos compostos orgânicos apolares (ou seja, os compostos com $\log K_{ow} > 2$) com maior eficiência de remoção para compostos com $4 \geq \log K_{ow} \geq 7,8$. Segundo SACHER *et al.* (2000), a capacidade de remoção dos compostos da água por filtração com carvão ativado depende da força das interações polares.

Snyder *et al.* (2007) verificaram que o carvão ativado é altamente seletivo na remoção de fármacos. Os compostos altamente solúveis em água (hidrofílicos) são menos adsorvidos e os compostos hidrofóbicos são mais adsorvidos em carvão ativado. Também foi observado que a presença de matéria orgânica natural diminui a capacidade de adsorção de fármacos, as quais competem pelos sítios ativos e podem bloquear os poros dentro da estrutura de carvão ativado.

Westerhoff *et al.* (2005) realizaram uma série de ensaios em bancada para simular os processos de tratamento de água na remoção de fármacos, utilizando carvão ativado como adsorvente. Foi verificado que a adição de 5 mg/L de carvão ativado em pó, com tempo de contato de 4 horas, removeu 44% do diclofenaco e até 97% de etinilestradiol e estradion. Os autores afirmaram que a remoção de fármacos por carvão ativado pode ser influenciada por diversos fatores, tais como dosagem, tempo de contato, estrutura molecular do fármaco e compostos que competem pelos sítios no carvão.

2.5.1. Características de sorção do carvão ativado

O caráter apolar da superfície do carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares, por um mecanismo não específico. Isto pode ser incrementado pela modificação adequada da natureza química da superfície do carvão, como, por exemplo, a oxidação, desde que produza um incremento na interação superfície-adsorvato (YING *et al.*, 2007).

A maior parte dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade, com área específica variando entre 10 e 15 m²/g. No decorrer da ativação a área específica aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área específica acima de 800 m²/g (HAGER, 1976).

As propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície, sendo que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004). Na Figura 2.4 podem ser visualizados os principais grupos funcionais que podem estar presentes na superfície dos carvões ativados (CA).

Os grupos mostrados na Figura 2.4 são formados nas fronteiras das camadas de grafeno do CA. Desta forma, os átomos de carbono das fronteiras podem se ligar a diferentes heteroátomos, sendo os mais comuns o oxigênio, o nitrogênio, o fósforo e o enxofre (PURI, 1970 e LEON & RADOVIC, 1992). A presença desses átomos na estrutura dos carvões ativados torna a superfície desse material mais heterogênea, o que altera a deslocalização eletrônica, em função da diferença de eletronegatividade relativa entre o carbono e os heteroátomos (BRENNAN *et al.*, 2001). Dessa forma, a presença de heteroátomos diminui o caráter hidrofóbico do carvão ativado, caracterizado por sua estrutura gráfica.

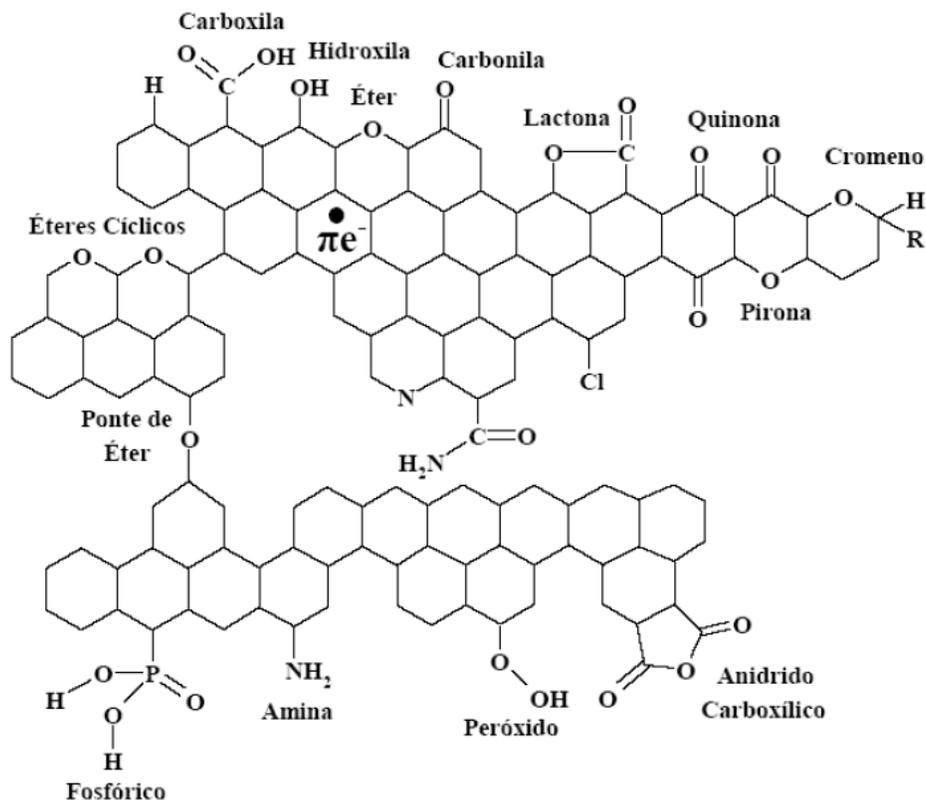


Figura 2.4. Principais grupos funcionais que podem ser encontrados na superfície dos carvões ativados

Fonte: (MESQUITA *et al.*, 2006)

Segundo Chingombe *et al.* (2005), o comportamento eletrocinético do carvão ativado em solução é uma das propriedades mais importantes na caracterização deste material, considerando-se que os carvões ativados tem caráter anfótero, devido aos vários grupos funcionais na sua superfície e à presença do elétron π .

Os carvões ativados naturalmente possuem grupos oxigenados que são formados durante o processo de ativação, pela oxidação com vapor de H_2O ou CO_2 . No entanto, a concentração destes grupos oxigenados e nitrogenados são normalmente muito baixas. 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 , o H_2O_2 , ou o $KMnO_4$. Assim, vários trabalhos descritos na literatura relatam a introdução de grupos oxigenados na superfície do carvão ativado, por meio da oxidação do carvão com ácidos inorgânicos, como, por exemplo, o ácido nítrico (PIORT *et al.*, 2008; ADRIÁN *et al.*, 2009; JARAMILOA *et*

al., 2009). Por outro lado, para produzir grupos superficiais nitrogenados pode ser utilizado a funcionalização em meio básico, que é a utilização de agentes como o NaOH e NH₄OH.

2.5.2. Funcionalização do carvão ativado por agentes oxidantes

Os átomos de carbono localizados na superfície e nas bordas dos cristalitos de carbono apresentam valências residuais, que fazem com que esses átomos atuem como sítios ativos. Estes mostram uma alta tendência em quimisorver outros elementos como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, cloretos, brometos, iodetos e sulfúricos, aumentando a relação não estequiométrica de compostos em sua superfície, chamados de complexos superficiais (BOEM, 1966; DONNET *et al.*, 1962). Entre esses complexos, os oxigenados são os mais comuns e mais importantes e são os responsáveis por muitas propriedades físico-químicas da superfície do carbono.

Análises de difração de raio X (DRX) em carbono mostram que os átomos de oxigênio são ligados, sobretudo, nas bordas das moléculas gigantes que formam as folhas aromáticas (PURI, 1966). Desde que essas bordas constituam as principais superfícies de adsorção, existe uma ideia de que os oxigênios e hidrogênios ligados exerçam uma influência significativa nas características superficiais, tais como acidez (BOEM, 1966; DONNET *et al.*, 1962; PURI, 1966), capacidade de troca catiônica (SHINHA & WALKER, 1972; DOBROWOLSKI *et al.*, 1986) e adsorção de vapores, gases polares e gases apolares (DONNET *et al.*, 1962).

Grupos superficiais oxigenados são formados em carbonos quando estes são tratados com agentes oxidantes por diferentes métodos. Os tratamentos induzem três tipos de complexos oxigenados em sua superfície, quais sejam: ácidos; básicos; e neutros (PURI, 1988; BASAL *et al.*, 1988). Os grupos ácidos característicos são os carboxílicos, os hidroxílicos, os fenólicos, as lactonas e as quinonas. A fixação de grupos ácidos na superfície dos carbonos torna esta mais hidrofílica e, também, afeta suas área específica e porosidade, diminuindo o pH do potencial de carga zero (pH_{PCZ}), com um conseqüente aumento da densidade de carga superficial (WEN & SUN, 1985; LAU *et al.*, 1986; KINOSHITA, 1986; FUERSTENAU *et al.*, 1988; SOLAR *et al.*, 1990; LEON *et al.*, 1994; MORENO-

CASTILLA *et al.*, 1995; MORENO-CASTILLA *et al.*, 1997; MORENO-CASTILLA *et al.*, 1998; CARRASCO-MARIN *et al.*, 1988; LOPEZ-RAMO *et al.*, 1989).

Tratamentos de carbonos com ácido fosfórico, também, podem causar um aumento na área específica e porosidade (TOLES *et al.*, 1996; TOLES *et al.*, 1997; GIRGIS & ISHAK, 1999).

Oxidação de carbonos por solução aquosa de peróxido de hidrogênio aumenta a quantidade de grupos hidróxidos (-OH), quando o pH da solução não é controlado (GÓMEZ-SERRANO *et al.*, 1994). No entanto, quando o pH da solução é fixado em 2,5 ou 11,5 os grupos hidróxidos diminuem, ao passo que outros grupos, tais como carbonílicos e carboxílicos, aumentam (GÓMEZ-SERRANO *et al.*, 1994).

Tratamentos com ácido nítrico aumentam a quantidade de grupos funcionais ácidos e vários grupos superficiais oxigenados com estruturas contendo ligações N-O são formadas (ARANA *et al.*, 1998).

Ao mesmo tempo, a basicidade da superfície diminui, sugerindo que os sítios superficiais básicos são essencialmente do tipo de Lewis, associados com as regiões π ricas em elétrons nos planos basais. Então, um aumento na quantidade de oxigênio diminui a densidade eletrônica nos planos basais, conseqüentemente, reduzindo a basicidade da superfície (PURI, 1988, STUDEBAKER, 1957; FABISH & SCHLEIFER, 1984; LEON Y LEON *et al.*, 1992; MENENDEZ *et al.*, 1996; BARTON *et al.*, 1997; MONTES-MORAN *et al.*, 1998).

Portanto, a mudança na superfície química dos carbonos devido à formação de grupos ácidos oxigenados afetará o comportamento das amostras, quando estas são utilizadas como adsorventes ou como catalisadores (LEON Y LEON & RADOVIC, 1994; SOLAR *et al.*, 1990).

2.6. Cinética de adsorção

Vários modelos têm sido usados para descrever os mecanismos de difusão de espécies adsorventes. Cada um destes diferentes modelos leva em conta uma cinética de processo, controlada seja pela difusão intrapartícula, seja pela difusão externa, ou uma combinação destes dois fatores (HO *et al.*, 2000).

A cinética do processo de adsorção depende da competição entre as velocidades de adsorção nas seguintes quatro etapas sucessivas (WEBER & SMITH, 1987):

1) Transporte do adsorvato do seio da solução para a camada limite de líquido existente adjacente à partícula sólida do adsorvente;

2) Transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente referente à difusão externa;

3) Transporte do adsorvato pelos poros da partícula, por efeitos de difusão molecular no líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente, referentes à difusão interna;

4) Adsorção do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente; pode envolver vários mecanismos tais como: adsorção física, adsorção química, precipitação ou complexação. A dessorção ocorre no sentido inverso dessas quatro etapas.

Os modelos mais utilizados, os quais consideram que a cinética de adsorção é controlada pela difusão intrapartícula, são: modelo de Weber e Morris; modelo de Urano e Tachikawa; e o modelo de Crank (FEBRIANTO *et al.*, 2009). Estes modelos consideram que a taxa de agitação é suficientemente alta de modo que a difusão é somente controlada pela transferência de massa intraparticular (LEE *et al.*, 1999). Há modelos que consideram que a cinética de adsorção seja principalmente controlada pela difusão externa: modelo de Spahn e Schlünder; modelo de Furusawa e Smith; modelo de Lagergren (pseudo-primeira-ordem); modelo de Ho & McKay (pseudo-segunda-ordem) (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

Cada modelo cinético de adsorção tem sua própria limitação e é originado de certas condições iniciais baseadas em experimentos específicos e de suposições teóricas. Em seguida, serão detalhados os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, de modo a analisar o comportamento de difusão da cinética de adsorção das moléculas do paracetamol e cafeína.

2.6.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

Uma forma simples de analisar a cinética de adsorção é utilizando a equação de *pseudo-primeira ordem*, ou relação de Lagergren, na forma (LAGERGREN 1898, apud AKZU, 2004):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (2.2)$$

em que k_1 (g/mg.min) é a velocidade específica de adsorção *pseudo-primeira ordem*, q_{eq} (mg/g) é a quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio, e q_t (mg/g) a quantidade de íons adsorvidos em um tempo t (min).

Integrando a Equação (2.2), com a condição de $t = 0$ a $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, a equação pode ser rearranjada na forma não linear como:

$$q_t = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.3)$$

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 & MCKAY, 1998; BANAT *et al.*, 2007; NCIBI *et al.*, 2008). Além disso, para a adsorção em um sistema líquido/sólido este modelo é baseado na capacidade do sólido (HO & MCKAY, 1999, OZTURK & KAVAC, 2005).

Tambosi (2008) realizou um estudo cinético utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem para a adsorção de fármacos em carvão ativado comercial Norit ® 830 CAG. Os valores obtidos de k_1 , q_e ajustados e o coeficiente de correlação são apresentados na Tabela 2.5. A partir dos valores apresentados na Tabela 2.5 pode-se verificar que o coeficiente de correlação (R^2) é baixo, variando de 0,9481 a 0,9703. Além disso, os valores de $q_{eq,exp}$ experimentais não concordam com os q_e calculados. Isto mostra que a adsorção de compostos farmacêuticos em Norit ®CAP 830 não segue o modelo de pseudo-primeira ordem. Na maioria dos casos da literatura, o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajusta aos dados cinéticos e, geralmente, subestima q_{eq} , que corresponde à quantidade máxima adsorvida, q_{max} (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006).

Tabela 2.5. Parâmetros cinéticos de adsorção de fármacos sobre Norit® 830 CAG

| Parâmetros | Fármaco | | | | |
|---------------------------------|---------------|-------------|-----------|----------------|--------------|
| | Acetaminofeno | Cetoprofeno | Naproxeno | Sulfametoxazol | Trimetoprima |
| $q_{eq, exp}$ (mg/g) | 9,43 | 9,66 | 0,92 | 9,66 | 9,48 |
| Modelo de pseudo-primeira ordem | | | | | |
| q_{eq} (mg/g) | 6,23 | 16,71 | 1,48 | 12,89 | 15,51 |
| k_1 (h^{-1}) | 0,93 | 1,00 | 0,74 | 1,11 | 1,09 |
| R^2 | 0,9481 | 0,9643 | 0,9703 | 0,9503 | 0,9580 |

Fonte: (TAMBOSI, 2008).

2.6.2. Modelo de pseudo-segunda ordem

Foi também proposto por Ho & McKay, em 1999, um modelo de equação pseudo-segunda ordem baseado na capacidade de adsorção no equilíbrio, expressa na por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{eq} - q_t)^2 \quad (2.4)$$

Integrando a Equação (2.5) e aplicando as condições iniciais, tem-se

$$q_t = \frac{tq_{eq}^2 k_2}{1 + tk_2 q_{eq}} \quad (2.5)$$

em que k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g/mg.min), q_{eq} e q_t são as quantidades do soluto adsorvido (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min).

Neste caso k_2 e q_{eq} podem ser obtidos pelo gráfico q_t em função de t , com ajuste não linear.

A regressão linear é frequentemente usada para determinar o modelo cinético que melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos. Desta forma, a maioria dos estudos de adsorção determinam os valores dos parâmetros cinéticos a partir da forma linear do modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Entretanto, estimar os parâmetros cinéticos apenas com o modelo que apresentou um maior valor de coeficiente de correlação é considerado uma técnica inapropriada (MESTRE *et al.*, 2007).

Para otimizar o custo e o desempenho da tecnologia de adsorção no campo farmacêutico tem que se levar em consideração, além do custo dos adsorventes a serem utilizados, a eficiência do processo de adsorção (Ho et al., 2000). Portanto, é de extrema importância a caracterização do processo de adsorção de fármacos a partir de estudos cinéticos e de equilíbrio (isotermas de adsorção).

2.7. Isotermas

Para um sistema fechado, quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida q_e e a concentração da fase fluida C_{eq} , a uma dada temperatura, é chamada de *Isoterma de Adsorção*.

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.

O exame de numerosos resultados experimentais permitiu a classificação das isotermas de adsorção em seis tipos característicos, representados na Figura 2.5 (IUPAC, 1985).

A isoterma tipo **I** é característica de sólidos microporoso. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando $p/p_0 \rightarrow 1$, dependente do volume de microporos. A isoterma tipo **II** é característica de sólidos macroporosos ou não porosos, correspondente a adsorção em camadas múltiplas sobrepostas. A isoterma tipo **III** ocorre quando a interação adsorbato-adsorvente é baixa. A isoterma tipo **IV** é característica de sólidos mesoporosos nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares no estado líquido. A isoterma tipo **V**, igualmente a isoterma tipo **III**, é característica de interações adsorbato-adsorvente fracas. Ocorre histerese associada à condensação capilar em estruturas mesoporosas. A isoterma tipo **VI** é pouco frequente. Este tipo de adsorção em degrau ocorre

somente em sólidos com uma superfície não porosa quase uniforme. Com esta classificação fica claro que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção (RUTHVEN, 1984).

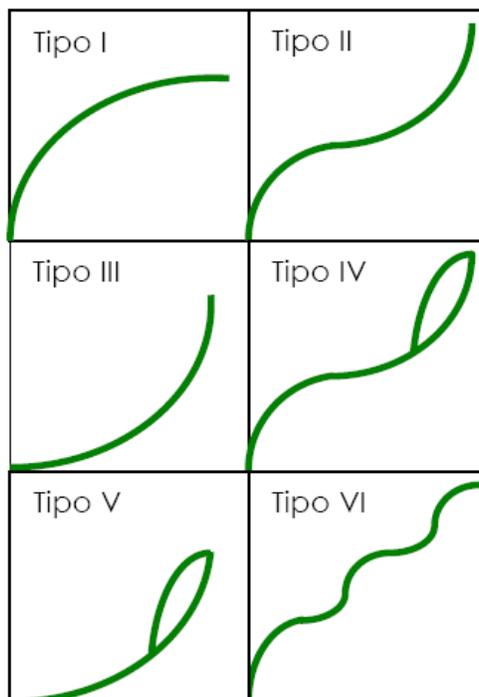


Figura 2.5. Representação esquemática dos seis tipos de isotermas de adsorção

Fonte: (IUPAC, 1985).

Giles *et al.* (1960) propuseram um sistema de classificação de isotermas para adsorção em fase líquida, conforme mostrado na Figura 2.6, de acordo com a inclinação inicial, e cada classe é baseada na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (*Spherical*), L (*Langmuir*), H (*High affinity*) e C (*Constant partition*), em que:

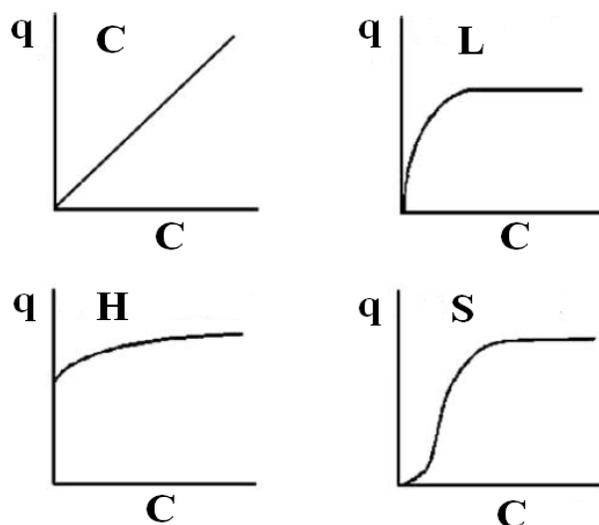


Figura 2.6. Classificação das isothermas (C, L, H, S), segundo Giles et al. (1960), em que C representa a concentração de soluto em solução e q representa a quantidade adsorvida por quantidade de adsorvente

Fonte: adaptado de MORENO & CASTILLA (2004).

- **Isotermas do tipo C:** Corresponde a uma participação constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto. As isotermas do tipo C e L são frequentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo.
- **Isoterma do tipo L:** A forma L possui inclinação não linear e côncava em relação à abcissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.
- **Isoterma do tipo H:** Trata-se de uma curva especial do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.
- **Isoterma do tipo S:** Este tipo de isoterma tem inclinação linear e convexa em relação à abcissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas chamadas de adsorção cooperativa.

Para estimar a capacidade de adsorção de uma dado adsorvente é essencial ter informações do equilíbrio de adsorção. As isotermas de Langmuir e de Freundlich são os modelos matemáticos frequentemente utilizados para descrever o comportamento de adsorção em fase líquida, sendo portanto aplicado à fármacos (MESTRE *et al.*, 2007; ONAL *et al.*, 2007). Outras equações híbridas são também utilizadas para interpretação dos dados das isotermas. Dentre esses modelos estão a equação de Temkin, Sips, Tóth, e Redlich-Peterson.

2.7.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi originalmente desenvolvida para representar uma adsorção química, sem sítios distintos de adsorção, de gases e vapores em sólidos. Uma das características da isoterma de Langmuir é presumir a formação de uma monocamada e assumir uma aproximação da quantidade limite de adsorção (RUTHVEN, 1984).

Para casos em que a adsorção ocorre em fase líquida, a equação que representa a isoterma de Langmuir é dada por (VELI & ALYUZ, 2007; KAYODE *et al.* 2006):

$$q_{eq} = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_{eq}}{1 + k_L \cdot C_{eq}} \quad (2.6)$$

em que: q_{eq} é a quantidade de íon adsorvida em equilíbrio com solução por unidade de massa (g de adsorvato/g de adsorvente); q_m 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); k_L é a constante da isoterma de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção; e C_{eq} é a concentração do adsorvente na fase líquida não adsorvida em equilíbrio, (g de adsorvato/volume de solução).

2.7.2. Isoterma de Freundlich

O modelo é representado por uma equação empírica que considera a existência de uma adsorção em multicamadas e descreve o equilíbrio em superfície heterogênea. O modelo prevê uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes

(ECKENFELDER, 1980; MOHANA & PITTMAN, 2006; VELI & ALYUZ, 2007). A equação de Freundlich é representada por:

$$q_{eq} = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (2.7)$$

em que k_F e $1/n$ são constantes e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (CIOLA, 1981).

A dedução matemática deste modelo admite uma distribuição exponencial de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato (RUPP, 1996). O modelo de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente como a isoterma de Langmuir, ou seja, quando C_{eq} tende ao infinito, q_{eq} vai ao infinito. Quando $1/n < 1$, a isoterma é favorável à remoção do composto ou íon inicialmente em solução e é, muitas vezes, mais adequada para adsorção de líquidos (VIEIRA *et al.*, 2010).

2.7.3. Isoterma de Temkin

Em 1940, Temkin e Pyzhev propuseram uma isoterma de adsorção que considera os efeitos de interações indiretas adsorvato-adsorvato e sugeriram que isso se deve ao fato de que estas interações, ou seja, o calor de adsorção de todas as moléculas na camada, poderiam diminuir linearmente com o preenchimento da superfície do adsorvente (Temkin e Pyzhev, 1940). A isoterma de Temkin pode ser representado como:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_t C_e) \quad (2.8)$$

Linearizando a Equação (2.8), obtém-se:

$$q_e = B \ln k_t + B \ln C_e \quad (2.11)$$

em que:

$$B = \frac{RT}{b} \quad (2.12)$$

B é a constante adimensional de Temkin que relaciona o calor de adsorção com o número total de sítios e k_t é a constante de Temkin (L/mg).

2.7.4. Isoterma de Sips

Este modelo é uma combinação da isoterma de Langmuir e Freundlich. Em baixas concentrações de sorbato este modelo se reduz eficazmente ao modelo de Freundlich e, portanto, não obedece direito a Lei de Henry. Em altas concentrações de sorbato prevê uma capacidade em monocamada sorção característica da isoterma de Langmuir (TSAI & JUANG, 2000). A Isoterma de Sips é representada por:

$$q_{eq} = \frac{q_s K_s C_{eq}^{b_s}}{1 + q_s C_{eq}^{b_s}} \quad (2.13)$$

em que: K_s é a constante do modelo de Sips (L/mg), que está relacionada com a energia de adsorção e assemelha-se ao parâmetro k_L do modelo de Langmuir; q_s é a capacidade máxima de adsorção para formação de uma monocamada (mg/g) e b_s é o expoente do modelo de Sips, que é o parâmetro de heterogeneidade ($0 < b_s \leq 1$), semelhante ao parâmetro n , do modelo de Freundlich.

2.7.5. Isoterma de Tóth

A isoterma de Tóth combina as características do modelo de Langmuir e Freundlich e é um modelo útil para descrever sistemas heterogêneos de adsorção (FOO & HAMEED, 2010; KUMAR *et al.*, 2010). O modelo é representado por:

$$q_e = \frac{q_{to} C_e}{\left(\frac{1}{k_{to}} + C_e^{n_{to}}\right)^{\frac{1}{n_{to}}}} \quad (2.14)$$

em que: q_{to} é a quantidade máxima adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg/g), k_{to} e n_{to} são constantes da isoterma de Tóth relacionadas com a energia de adsorção (OZKAYA, 2006).

Os parâmetros dessa isoterma permitem realizar o ajuste independente da inclinação inicial e da curvatura da isoterma (BONOMO, 2005).

2.7.6. Isoterma de Redlich-Peterson

As características das isotermas de Langmuir e Freundlich foram incorporadas em uma única equação geral, descrita por Redlich e Peterson (1959), que propuseram uma equação empírica denominada de equação dos três parâmetros (K_R , a_R e b_R) (CHOY, 1999). Este modelo pode ser utilizado para representar equilíbrios de adsorção em uma ampla faixa de concentração (ALLEN, 2003), sendo descrito como:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + q_r C_e^{b_R}} \quad (2.15)$$

em que q_r e K_R são as constantes da isoterma de Redlich-Peterson, com as respectivas unidades (mg/L) e (L/g) e b_R , é o expoente de Redlich-Peterson (adimensional), cujo valor deve ser entre 0 e 1. Quando ($b_R = 1$), a equação se torna idêntica à equação da isoterma de Langmuir e quando ($b_R = 0$), resulta na Lei de Henry (CHOY, 1999).

Cabe destacar que quando ($b_R = 1$) a equação se torna idêntica à equação da isoterma de Langmuir e quando ($b_R = 0$) resulta na Lei de Henry (CHOY, 1999), que é o caso de baixa cobertura na superfície. A equação de Henry é uma relação linear, normalmente válida para baixas concentrações de adsorvato. Em concentrações da fase fluida mais alta a concentração no sólido subiria continuamente, o que não é um comportamento real

A linearização da expressão de Redlich-Peterson é representada por:

$$\ln\left(\frac{K_R C_e}{q_e} - 1\right) = \ln q_R + b_R \ln C_e \quad (2.16)$$

Um gráfico $\ln\left(\frac{K_R C_e}{q_e} - 1\right)$ versus $\ln C_e$ fornece uma reta com coeficiente angular b_R e coeficiente linear $\ln q_R$.

Uma das etapas de avaliação da viabilidade econômica de um processo de adsorção é a regeneração dos adsorventes saturados, com a conseqüente recuperação dos adsorvatos adsorvidos utilizando-se soluções regenerantes.

Esta recuperação do adsorvente saturado é realizada por estudos de dessorção, que também podem auxiliar na análise do possível mecanismo envolvido no processo de adsorção.

2.8. Dessorção

No processo de adsorção, o adsorvente é geralmente utilizado até que seja saturado e perca sua capacidade de retenção do adsorvato. Uma vez que isso acontece é necessário substituí-lo ou regenerá-lo para recuperar sua capacidade de adsorção.

Em certas aplicações, pode ser econômico descartar o adsorvente após o uso, pois a eliminação seria favorecida quando o adsorvente é de baixo custo, muito difícil de regenerar e os produtos adsorvidos não sejam de valor muito elevado. Na maioria das aplicações a processos, a eliminação do adsorvente não é uma opção econômica e, portanto, a regeneração é realizada tanto fora ou no local de adsorção de forma suficiente que o adsorvente possa ser reutilizado (THOMAS & CRITTENDEN, 1998).

Assim, a regeneração dos adsorventes saturados torna-se uma das etapas de avaliação econômica de um processo de adsorção, com a consequente recuperação dos adsorvatos utilizando-se regenerantes (OFOMAJA & HO, 2007).

Pesquisadores têm investigado os métodos de regeneração de carvão ativado, tais como regeneração térmica (SABIO *et al.*, 2004), regeneração por oxidação úmida (SHENDE & MAHAJANI, 2002), regeneração química (JAIN *et al.*, 2010; LU *et al.*, 2011), regeneração eletroquímica (WENG & HSU, 2008), regeneração por ultrassom (LIM & OKADA, 2005) e regeneração por irradiação de micro-ondas (YUEN & HAMEED, B.H., 2009).

O processo de regeneração mais utilizado industrialmente é a regeneração térmica. Porém, este processo acarreta um alto consumo de energia, alto custo de processo, resulta em uma perda de material de 5 a 10% e a regeneração é realizada fora do local de adsorção (BROWN *et al.*, 2004).

Assim sendo, a regeneração química torna-se uma alternativa à regeneração térmica, pois apresenta um número significativo de vantagens: (1) pode ser realizada *in situ*, assim, o descarregamento, transporte e acondicionamento do adsorvente são eliminados; (2) a perda de carvão resultante da regeneração térmica é eliminada; (3) a recuperação do adsorvato é possível; (4) com tratamentos posteriores adequados os regenerantes químicos podem ser reutilizados (COONEY *et al.*, 1983).

Os agentes regenerantes que podem ser utilizados na regeneração química podem ser caracterizados em dois grupos: solventes orgânicos e produtos químicos inorgânicos. Segundo LENG & PINTO (1996), os regenerantes orgânicos com poder de solubilização são mais eficazes que os regenerantes inorgânicos com poder oxidante.

Um fator importante no processo de dessorção é o modo como o adsorvato se liga ao adsorvente. Em comparação com a fisissorção, a quimissorção torna a regeneração mais difícil e reduz a vida do carvão ativado (LENG & PINTO, 1996). Assim, a reversibilidade da adsorção depende do fato de que há uma ligação forte, tais como ligação iônica ou covalente, ou ligações fracas, tais como as forças de Van der Waals ou uma interação dipolo-dipolo formada entre a superfície adsorvente e as moléculas de corante (IP *et al.*, 2009).

Entre os regenerantes inorgânicos, o hidróxido de sódio é o mais eficaz na regeneração do carvão ativado granular e a água é um regenerante fraco para o carvão ativado devido à baixa solubilidade de compostos orgânicos neste solvente (PAHL *et al.*, 1973 *apud* LENG & PINTO, 1996).

Já a eficiência de dessorção obtida com a água varia bastante, sendo que enquanto Ip *et al.* (2009) encontraram valores de dessorção relativamente baixo, Mahmoodi *et al.* (2011) obtiveram boas eficiências. Esta diferença da porcentagem de dessorção pode estar relacionada a dois fatores: o pH inicial da água ou a existência de uma interação forte entre adsorvente e adsorvato.

As informações relacionadas à cinética de dessorção do paracetamol são relativamente escassas na literatura. Embora para a maioria dos trabalhos o método de remoção seja semelhante e a dessorção seja expressa em termos de percentual dessorvido em relação ao fármaco em estudo, uma comparação de resultados torna-se difícil, devido à variação existente quanto ao regenerante utilizado.

2.8.1. Cinética de dessorção

Até o presente momento são encontrados pouquíssimos trabalhos na literatura que realizem o estudo da cinética de dessorção. Contudo, a seguir serão apresentados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

2.8.1.1. Modelo cinético de dessorção de pseudo-primeira ordem

O modelo mais simples para analisar a cinética de dessorção é o de pseudo-primeira ordem, que pode ser representado por (TSENG *et al.*, 2009):

$$\frac{dq_{tds}}{dt} = -k_{1d}(q_{tds} - q_{ed}) \quad (2.17)$$

em que: k_{1d} (g/mg.min) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, e q_{ed} e q_{tds} são, respectivamente, as quantidade de fase sólida do composto adsorvidos no adsorvente no equilíbrio adsorvente e em qualquer instante t (min).

Integrando a Equação (2.17), com a condição inicial $q_{tds} = q_{0d}$ em $t = 0$, tem-se a seguinte equação não linear:

$$q_{tds} = (q_{0d} - q_{ed})e^{-k_{1d}t} + q_{ed} \quad (2.18)$$

Neste caso, k_{1d} e q_{ed} podem ser obtidos pelo gráfico q_{tds} versus t , com ajuste não linear.

2.8.1.2. Modelo cinético de dessorção de pseudo-segunda ordem

A equação de dessorção de pseudo-segunda ordem é expressa como (TSENG *et al.*, 2009):

$$\frac{dq_{tds}}{dt} = -k_{2d}(q_{tds} - q_{ed})^2 \quad (2.19)$$

em que: q_{tds} (mg/g), q_{ed} (mg/g) e t (min) tem o mesmo significado que na expressão para o modelo de pseudo-primeira ordem e k_{2d} (g/mg.min) é a constante de velocidade do modelo cinético de segunda ordem.

Integrando a equação (2.19), com a condição inicial $q_{tds} = q_{0d}$ em $t = 0$, tem-se:

$$q_{tds} = q_{ed} + \frac{q_{0d} - q_{ed}}{1 + (q_{0d} - q_{ed})k_{2d}t} \quad (2.20)$$

Assim como para o modelo de pseudo-primeira-ordem, k_{2d} e q_{ed} podem ser obtidos pelo gráfico q_{tds} versus t , com ajuste não linear.

2.9. Adsorção em Leito Fixo

Os estudos de adsorção em batelada, realizados em laboratório fornecem informações úteis sobre a aplicação da adsorção para remoção de constituintes específicos, mas uma abordagem mais real do processo de adsorção pode ser alcançada com experiências em colunas de leito fixo, visando principalmente a aplicações industriais. Tais sistemas vêm

sendo utilizados com sucesso nas estações de tratamento para remoção de contaminantes orgânicos com resultados (DWIVEDI *et al.*, 2008).

No processo de adsorção e/ou troca iônica em coluna de leito fixo, o adsorvato a ser tratado percola um leito empacotado a uma vazão constante. Parâmetros como a velocidade de escoamento do líquido pela coluna, zona de transferência de massa, capacidade de adsorção e o tempo de residência são avaliados, a fim de determinar as melhores condições operacionais, de modo a garantir a eficiência máxima do processo de separação (TREYBAL, 1980; GEANKOPLIS, 1993).

O projeto da coluna está baseado nas curvas de ruptura, ou seja, gráficos de $C/C_0 \times t$, em que C/C_0 se refere à razão da concentração na saída da coluna C e a concentração inicial de alimentação do sistema C_0 e t se refere ao tempo de operação da coluna.

A análise da curva de ruptura, representado na Figura 2.7, permite evidenciar duas características:

- o tempo de ruptura, t_r , que corresponde ao tempo a partir do qual o leito começa a saturar, e o soluto é detectado na saída do leito fixo $C \approx 5\% C_0$;
- a inclinação da curva de ruptura, que deve ser praticamente vertical, quando as resistências difusionais são minimizadas.

O ponto de ruptura de uma coluna é definido arbitrariamente e identificado pela coordenada (t_r, C_r) . O ponto de exaustão indica o completo esgotamento da coluna ($C = C_0$) e é identificado pela ordenada $(t_s, 1)$, em que t_s é o tempo necessário para a saturação do leito.

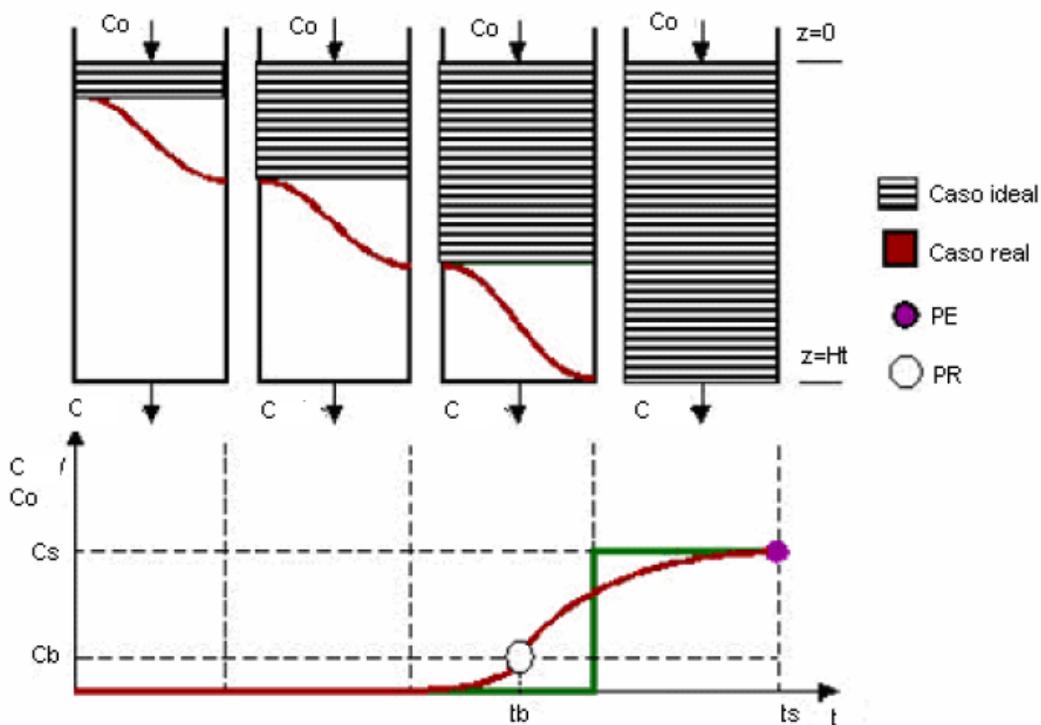


Figura 2.7. Curvas de ruptura para leito fixo ($C/C_0 \times t$), sendo Ht altura total do leito, PE o ponto de exaustão e PR o ponto de ruptura

Fonte: (BARROS, 2003).

O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo a troca ou adsorção. Esta região é definida como a Zona de Transferência de Massa (ZTM), ou seja, é a extensão do leito na qual a concentração passa do ponto de ruptura até o ponto de exaustão (GEANKOPLIS, 1993).

A forma das curvas de ruptura depende da difusão interna e eventualmente da transferência externa, da disposição axial e da isoterma de adsorção. Isotermas muito favoráveis originam pequenos comprimentos de ZTM , quando a coluna é operada com mínimas resistências difusionais. Um aumento da resistência à transferência por difusão e um aumento da dispersão axial provocam a aumento da inclinação. Portanto, a ZTM e os coeficientes de transferência de massa dependem de vários fatores, tais como vazão, diâmetro de partícula e concentração da solução inicial.

2.9.1. Estimativa dos parâmetros da transferência de massa

O efeito da vazão é comumente investigado nos processos de adsorção e troca iônica por meio de determinados parâmetros de transferência de massa. No cálculo do comprimento da zona de transferência de massa (*ZTM*) é necessário, inicialmente, calcular os tempos equivalentes à capacidade útil da coluna (t_u) e o tempo de saturação (t_t). Considerando o ponto de ruptura como (t_r, C_r) e realizando um balanço de massa na coluna, t_u pode ser calculado, de acordo com Geankoplis (1993), como:

$$t_u = \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2.21)$$

Da mesma forma, o tempo equivalente à capacidade estequiométrica da coluna (t_t) pode ser calculado, de acordo com Geankoplis (1993), como:

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (2.22)$$

A partir do tempo adimensional τ , apresentado pela Equação (2.21) é possível obter, quantitativamente, o comprimento da *ZTM* do leito. O parâmetro τ é considerado como a fração da capacidade total do leito, ou seja, a fração do comprimento útil da coluna até o ponto de ruptura. Assim, o tempo adimensional e a altura útil (H_u) da coluna são dados por:

$$\tau = \frac{t_u}{t_t} \quad (2.23)$$

$$H_u = \tau H_t \quad (2.24)$$

Como:

$$H_t = H_u + ZTM \quad (2.25)$$

Então, a *ZTM* pode ser calculada como (GEANKOPLIS, 1993):

$$ZTM = (1 - \tau)H_t \quad (2.26)$$

Segundo Hill (1977), o tempo de residência médio, t' , no leito pode ser estimado como:

$$t' = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (2.27)$$

em que: $E(t)$ é a distribuição do tempo de residência do fluido e pode ser calculada a partir da curva de grau e $F(t)$, que, no caso, é a própria curva de ruptura.

Portanto:

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (2.28)$$

e

$$F(t) = \frac{C}{C_0} \quad (2.29)$$

A dispersão da distribuição ou variância adimensional, σ_θ^2 pode ser calculada por:

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\int_0^\infty t^2 E(t) dt - \bar{t}^2}{\bar{t}^2} \quad (2.30)$$

Quanto mais estreita for a dispersão, maior será a aproximação a uma curva de ruptura ideal, na qual as resistências difusionais são minimizadas. Desta forma, conjuntamente com o comprimento da *ZTM*, este parâmetro indica a existência das etapas limitantes no processo de troca iônica ou adsorção na coluna. Segundo Barros (2003), uma medida indireta da “distância” entre a condição ótima da coluna e a condição de operação utilizada é dada por:

$$R_o = \left| \frac{\bar{t} - t_u}{t_u} \right| \quad (2.31)$$

Valores de R_o próximos a zero indicam que a condição operacional (\bar{t}) está próxima à condição ideal de trabalho (t_u), ou seja, a condição ótima de operação. Portanto, a razão operacional R_o pode ajudar na análise das condições de mínimas resistências difusionais.

Outra avaliação que também tem relevância para a investigação das condições ótimas de operação da coluna de leito fixo é a capacidade dinâmica da coluna (U_i^{tr}), que é definida como a quantidade de adsorvado retida até o ponto de ruptura, que pode ser calculada como:

$$(U_i^{tr}) = \frac{C_0 Q}{1000 \cdot m_s} t_u \quad (2.32)$$

em que, m_s é a massa seca do adsorvente (g), Q é a vazão volumétrica da solução (mL/h) e t_u é o tempo útil da coluna (h).

O modelo baseado no trabalho de SILVA (2001) considera o processo como isotérmico e isobárico, com porosidade e propriedades físicas constantes, adsorção superficial, dispersão

radial desprezível e escoamento empistonado sem perda de carga. O balanço de massa diferencial de um componente na fase fluida apresenta-se como:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \rho_b \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial \tau} = - \frac{\partial C}{\partial \xi} + \frac{1}{Pe_b} \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} \quad (2.33)$$

Com a seguinte condição inicial e condições de contorno:

$$C(\xi, 0) = C_0 \quad (2.34)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} = Pe_b(C(\tau, 0) - C^F) \quad (2.35)$$

em $\xi = 0$

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} = 0 \quad (2.36)$$

em que: C^F é a Concentração de alimentação (mg/L); q é a quantidade do composto no trocador (mg/g); Pe_b é o número de Peclet para o leito (H_v/D_L); v é a velocidade superficial ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$); ε é a razão de vazios do leito; ρ_b é a densidade do leito (g/L); t é a coordenada de tempo adimensional (t_u/H); e ξ é a coordenada axial adimensional (H/H_t).

Para descrever a cinética de sorção do componente na fase sólida pode-se empregar o modelo de difusão intrapartícula ou o modelo de difusão no filme, como etapa controladora, conforme representado na Figura 2.8. Assim, para o controle interno à partícula, tem-se que $C = C^*$ e:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -K_{cINT}(q - q^*) \quad (2.37)$$

Portanto, $K_c = K_{cINT}$.

Quando a resistência à transferência de massa se encontra no filme, tem-se $q = q^*$, portanto:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = - \frac{K_{cEXT}\varepsilon}{\rho_b} (C - C^*) \quad (2.38)$$

em que: $K_c = K_{cEXT}$ e ρ_b a densidade do leito.

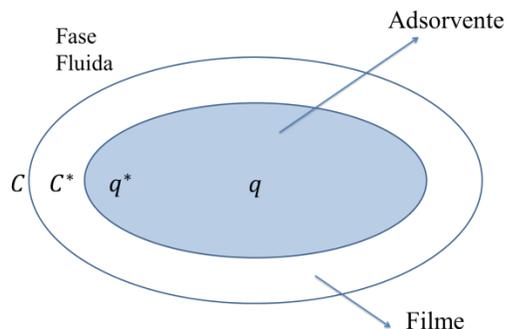


Figura 2.8. Modelo de transferência de massa, em que: C' é a concentração do adsorvato em solução; C^* a concentração do adsorbato no filme na interface da partícula; q^* a concentração do adsorbato na superfície da partícula; q a concentração no interior da partícula

Fonte: SILVA, 2001.

2.10. Aplicação do processo de adsorção na remoção de fármacos

A aplicação do processo de adsorção tem sido amplamente reportada na literatura no tratamento de efluentes da indústria têxtil (PURKAIT & DASGUPTA, 2005), indústria de couros (MORENO-CASTILLA, 2004), de aterro sanitário (KOBYA, 2004) e, também, como tratamento terciário combinado com outro tratamento avançado de efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETEs). Entretanto, existem poucos trabalhos na literatura referentes ao estudo da adsorção de fármacos e determinação dos parâmetros de equilíbrio de adsorção.

O trabalho realizado por Tambosi (2008) teve como objetivo avaliar o tempo necessário para atingir o equilíbrio termodinâmico de adsorção. Para isso, foram realizados testes cinéticos, em batelada, em diferentes tipos de fármacos. A Figura 2.9 apresenta as curvas cinéticas de adsorção, nas quais pode ser observada a redução da concentração na fase aquosa de cada composto farmacêutico, para o adsorvente comercial Norit® 830 GAC.

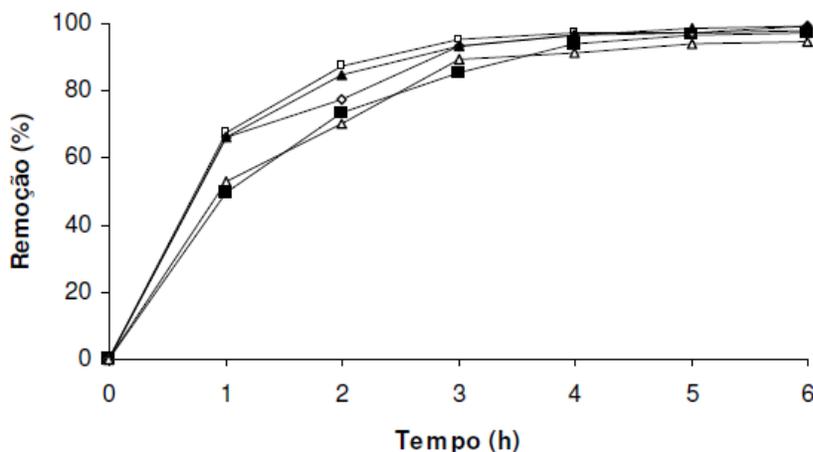


Figura 2.9. Efeito do tempo de contato sobre a adsorção de fármacos sobre Norit® (1 g/L) 830 GAC (□ Acetaminofeno, ■ cetoprofeno, ◇ naproxeno, ▲ sulfametoxazol, △ trimetoprima)

Fonte: TAMBOSI (2008)

Pode-se observar uma eficiência de remoção superior a 90% para todos os compostos adsorvidos sobre Norit® 830 GAC e a adsorção dos compostos farmacêuticos atingiu estado de equilíbrio após um tempo de 6 h. Estes resultados estão de acordo com aqueles relatados por Mestre *et al.* (2007), que alcançaram uma eficiência de remoção superior a 90%, para a adsorção de fármacos. Verifica-se, também, a partir das curvas apresentadas na Figura 2.9 que a eficiência de remoção aumenta 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.

No estudo de Marques (2011), os ensaios cinéticos com os carvões GAC 830 granular e na forma de pó, usando apenas soluções aquosas de cafeína, conforme pode ser observado na Figura 2.10, mostraram que a diminuição de tamanho de partícula do GAC 830 facilitou o acesso a poros previamente inacessíveis para a adsorção e, acima de tudo, facilitou o acesso da cafeína aos centros ativos de adsorção do carvão, o que se refletiu numa cinética de adsorção muito mais rápida. Assim, no caso do carvão moído, o equilíbrio foi atingido ao fim de cerca de 2 horas, enquanto que usando o carvão granular o equilíbrio só é atingido ao fim de 10 horas.

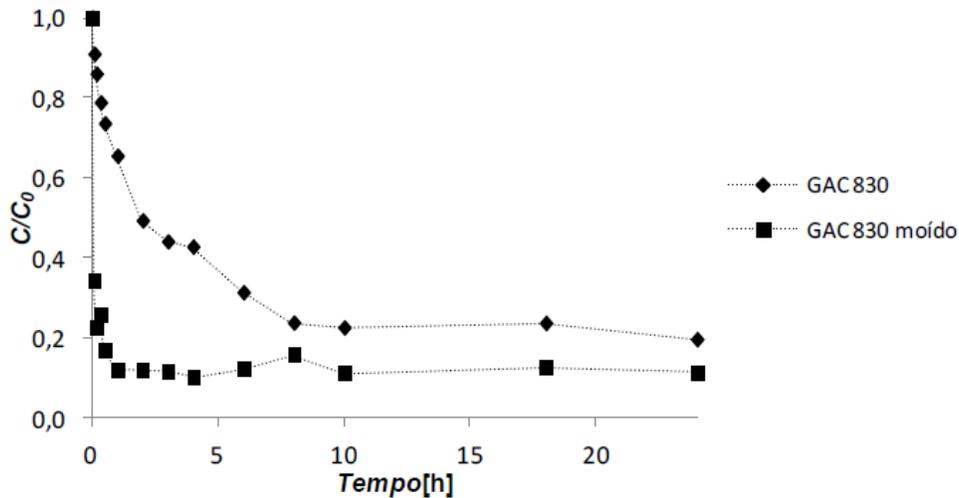


Figura 2.10. Ensaios cinéticos de adsorção da cafeína em solução aquosa nos carvões GAC 830 na forma granular e em pó, a 30 °C.

Fonte: MARQUES (2011).

Segundo Rigobello (2012), para realizar um estudo sobre adsorção de fármacos por meio de carvão ativado é importante obter inicialmente dados sobre os mecanismos de remoção dos fármacos e subprodutos associados a esses compostos em águas de abastecimento público e em processo de tratamento de esgotos.

Mestre *et al.* (2007) realizaram o estudo do mecanismo de adsorção de ibuprofeno em dois carvão ativados diferentes, o CAC obtido por ativação química com K_2CO_3 e o CPAC preparado a partir em duas etapas, a ativação química com K_2CO_3 , seguida pela ativação com vapor. Para esta investigação, ambos os modelos cinéticos, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, foram aplicados aos dados experimentais, conforme é mostrado na Figura 2.11.

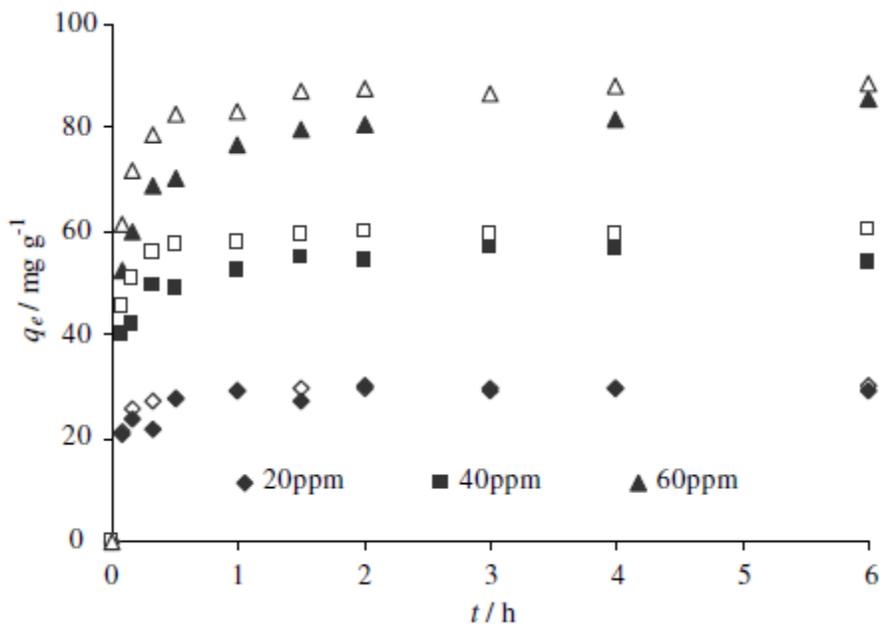


Figura 2.11. Curvas cinéticas para a adsorção de ibuprofeno a 30 °C, em que símbolos vazios e cheios são utilizados para CPAC e CAC, respectivamente

Fonte: MESTRE *et al.* (2007)

Os resultados para o ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem são apresentados na Tabela 2.6, em que não foram apresentados os dados do modelo de pseudo-primeira ordem, pois coeficientes de determinação (R^2) do modelo foram muito desfavoráveis (tendo valores de 0,5 em alguns casos), mostrando que este modelo não se ajusta aos dados experimentais.

A falta de ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem pode ser confirmada na Figura 2.12, na qual os valores de $q_{e,calc}$, (quantidade removida na adsorção de ibuprofeno em equilíbrio), foram calculados pelas equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e foram confrontados com os valores experimentais, q_e .

Tabela 2.6. Parâmetros calculados do modelo de pseudo-segunda ordem na adsorção do ibuprofeno para as amostras CAC e CPAC, a 30 °C.

| Amostras | C_0 (mg/dm ³) | k_2 (g/mg.h) | R^2 | h (mg/g.h) | t (h) | $q_{eq,calc}$ (mg/g) | $C_{e,calc}$ (mg/dm ³) | re^a (%) |
|----------|--------------------------------|-------------------|-----------|-----------------|------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------|
| CAC | 20 | 0,96 | 0,99 9 | 830 | 0,03 5 | 29,4 | 0,4 | 98,0 |
| | 40 | 0,34 | 0,99 7 | 1110 | 0,05 1 | 57,1 | 1,9 | 95,3 |
| | 60 | 0,14 | 0,99 9 | 1023 | 0,08 4 | 85,5 | 3,0 | 95,0 |
| CPAC | 20 | 1,10 | 1,00 0 | 997 | 0,03 0 | 30,1 | 0,0 | 100, 0 |
| | 40 | 0,55 | 1,00 0 | 1993 | 0,03 0 | 60,2 | 0,0 | 100, 0 |
| | 60 | 0,31 | 1,00 0 | 2472 | 0,03 6 | 89,3 | 0,5 | 99,2 |

$$re^a = \frac{(C_0 - C_{e,calc})}{C_0} \times 100$$

Fonte: (MESTRE *et al.*,2007)

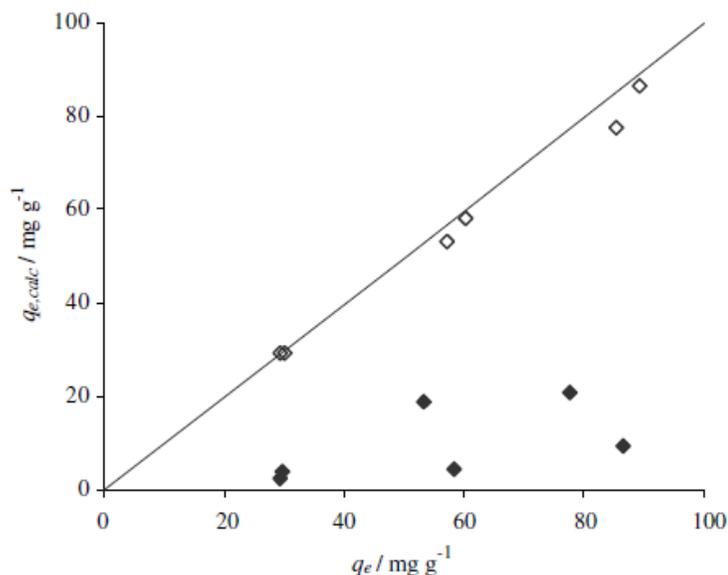


Figura 2.12. Correlação entre os valores de ibuprofeno adsorvidos, em que q_e refere-se aos dados experimentais e $q_{e, \text{calc}}$ refere-se ao valor calculado usando os modelos de pseudo-primeira ordem (♦) e de pseudo-segunda ordem (◇)

Fonte: MESTRE et al. (2007).

Mestre *et al.* (2007) analisaram que, para o intervalo de concentrações iniciais investigados, conforme mostrado na Tabela 2.6 e na Figura 2.12, não houve diferenças significativas entre o equilíbrio de adsorção de ibuprofeno, apesar das amostras de CPAC apresentarem os valores de $q_{e, \text{calc}}$ sempre um pouco mais altos.

Em relação à constante k_2 do modelo de pseudo-segunda ordem os valores apresentados na Tabela 2.6 diminuíram com o aumento da concentração inicial de ibuprofeno, em ambos os adsorventes investigados. No entanto, para o mesmo C_0 , o valor obtido de k_2 para a amostra de CPAC foi sempre mais elevado do que para a amostra CAC. Isto significa que, para adsorver uma dada quantidade de ibuprofeno, uma quantidade maior de amostra CPAC é necessária. Assim, considerando apenas a taxa de adsorção de todo o processo, pode-se concluir que a amostra CAC tem o melhor desempenho na adsorção do ibuprofeno.

No entanto, quando a taxa de adsorção inicial, h , ou tempo, t , são consideradas, CPAC é a que apresenta as melhores características para remover o ibuprofeno a partir da solução. Tendo em conta, por exemplo, o tempo de meia-vida determinados nos ensaios com $C_0 = 60 \text{ mg/dm}^3$, a amostra CAC necessitará o dobro de tempo requerido pela amostra CPAC para

reter a metade da quantidade de ibuprofeno que será adsorvido em equilíbrio. Para esta mesma concentração, a taxa de adsorção inicial apresentada pelo CPAC é aproximadamente 2,5 vezes maior do que a da CAC. Também, foi possível concluir que os valores da taxa de adsorção inicial obtido nos ensaios com CPAC são muito mais sensíveis à concentração inicial e sempre mais elevados do que os encontrados com a amostra CAC.

Almendra (2011) realizou um estudo do mecanismo de adsorção do ibuprofeno em carvão ativado F400 funcionalizado. O carvão ativado funcionalizado foi testado nas mesmas condições, para comparar com carvão ativado sem funcionalização, em que ambos possuíam os mesmos tamanhos de partículas (125-180 µm). O pH usado foi de 8 e a força iônica foi mantida em 2,5 mmol/L. Os resultados obtidos mostraram que o modelo de Langmuir pode ser aplicado, apresentando bom coeficiente de correlação e baixos erros associados, enquanto o modelo de Freundlich não se ajusta aos dados experimentais. Os resultados são apresentados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7. Valores dos parâmetros de adsorção de Langmuir e de Freundlich

| Modelo Langmuir | | | | | | Modelo Freundlich | | | | |
|-----------------------|------|-----------|------|-------|---|--------------------------------------|-----|------|-----|-------|
| B | Err | q_{max} | Err | R^2 | | K (mg/g)/ | Err | 1/n | Err | R^2 |
| (dm ³ /mg) | (%) | (mg/g) | (%) | | | (mg/dm ³) ^{1/n} | (%) | | (%) | |
| F40 | | | | 0,97 | | | | 0,22 | | 0,88 |
| 0 | 3,32 | 50 | 30,5 | 13 | 9 | 19,9 | 30 | 1 | 29 | 8 |
| Func | | | | 0,99 | | | | 0,25 | | 0,91 |
| F40 | 2,03 | 25 | 179 | 17 | 0 | 110 | 33 | 8 | 76 | 2 |
| 0 | | | | | | | | | | |

FONTE: ALMENDRA (2011)

Por meio do modelo de Langmuir é possível observar que existe uma diferença importante entre os carvões. O carvão ativado funcionalizado mostrou uma capacidade de

adsorção muito elevada ($q_{\max} = 179$ mg/g), quando comparado com outro carvão não funcionalizado (30,5 mg/g).

Almendra (2011) justifica seu estudo de remoção considerando o pH, pois o carvão ativado funcionalizado é carregado positivamente ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$), enquanto que o não-funcionalizado é carregado negativamente ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$). Uma vez que quase todo o ibuprofeno é carregado negativamente, as interações electrostáticas atrativas dominam o processo, mas para carvão ativado não funcionalizado, as forças de repulsão são dominantes, quando estudada a forma como o pH da solução pode afetar o processo de adsorção. Outra justificativa seria que a funcionalização do carvão ativado F400, além ter causado alterações químicas superficiais, devido a um aumento da basicidade do carbono, pode também aumentar a quantidade de microporos no carbono funcionalizado.

Assim, de acordo com Almendra (2011), verifica-se que há uma grande potencialidade na utilização do carvão ativado por meio da funcionalização, uma vez que a mudança na superfície química dos carbonos, devido à formação de grupos ácidos oxigenados, afetará o comportamento das amostras, possibilitando um aumento da sua seletividade para remoção de compostos orgânicos.

Outro ponto relevante antes da funcionalização é a escolha do carvão ativado a ser investigado na pesquisa, uma vez que as características de sorção do carvão, como mencionado ao longo do texto, podem influenciar no mecanismo de remoção.

No entanto, poucos trabalhos de pesquisa foram desenvolvidos, até o presente momento, sobre o estudo do mecanismo de remoção da cafeína e paracetamol. Neste sentido, a funcionalização do carvão ativado pode levar a modificações significativas no mecanismo e na seletividade de adsorção, o que abre um grande leque de possibilidades de estudos mecanísticos e de condições ótimas de operação, para que se possa ter um conhecimento mais aprofundado sobre as variáveis intervenientes no processo de adsorção.

Da mesma forma que nos demais trabalhos citados nesse item, pretende-se também nessa pesquisa realizar estudo de adsorção da cafeína e paracetamol em carvão ativado. No próximo capítulo será apresentada a metodologia adotada e amplamente justificada para execução de tais experimentos, além das características dos carvões a serem estudados.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Estratégia da Pesquisa

A fim de alcançar o objetivo proposto para o trabalho de tese, a estratégia de pesquisa desenvolvida para o estudo do mecanismo de adsorção de cafeína e paracetamol em carvão ativado contempla:

- A seleção do carvão ativado;
- A escolha de um tamanho de partícula para cada carvão ativado;
- As funcionalizações dos carvões ativados selecionados para alterar a composição química e a estrutura textural;
- A determinação da composição química (análise elementar, análises dos grupos superficiais e carga de superfície) e a caracterização textural (estrutura porosa) dos carvões ativados, para um determinado tamanho de partícula, e funcionalizados;
- A construção das isotermas, os estudos cinéticos em batelada e o ajuste de modelos para investigar os mecanismos e a capacidade de adsorção da cafeína e paracetamol em carvão ativado;
- A construção das curvas de ruptura em leito fixo e o ajuste de modelos para avaliação dos parâmetros de transferência de massa e otimização do processo.

3.2. Materiais

Neste estudo usaram-se dois fármacos contaminantes pertencentes à classe dos PPCPs: cafeína e paracetamol.

3.2.1. Cafeína

A cafeína foi adquirida da empresa Sigma-Aldrich, com uma pureza de aproximadamente 98%. As soluções aquosas utilizadas nos experimentos foram ajustadas

com HCl (1 mol/L) e NaOH (1 mol/L), em pH 3 e em pH 10. Também foram utilizadas soluções sem correção de pH, ou seja, pH de 4,9. Em todos os casos manteve-se a temperatura 23 °C.

3.2.2. Paracetamol

O sal de sulfato de potássio de paracetamol foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich, com uma pureza de aproximadamente 98%. As soluções aquosas utilizadas nos experimentos foram ajustadas com HCl (1 mol/L) e NaOH (1 mol/L), em pH 3 e em pH 10. Também foram utilizadas soluções sem correção de pH, ou seja, pH de 4,9. Em todos os casos manteve-se a temperatura 23 °C.

3.2.3. Adsorventes

Os carvões ativados (CAs) utilizados nesta pesquisa foram o carvão de casca de coco de babaçu (Carbomafra Agro Ind., Paraná, Brasil), o carvão de casca de coco de dendê (Bahiacarbon Agro Ind., Bahia, Brasil) e o carvão ativado comercial Norit® GAC 1240 plus (Norit Américas Ind., Geórgia, EUA).

O carvão comercial Norit e os carvões preparados a partir da casca de coco de babaçu e dendê foram denominados NO, BB, DD, respectivamente.

3.3. Procedimento Experimental

3.3.1. Métodos Analíticos

3.3.1.1. Determinação do pH

Os valores de pH da solução de paracetamol e cafeína foram medidos a $23 \pm 0,01$ °C, com um analisador de pHmetro Consort C863, utilizando método padrão de análise (APHA, 1995).

3.3.1.2. Espectroscopia por absorção eletrônica no UV-Vis

Os espectros eletrônicos de absorção UV-Vis das soluções dos fármacos em estudos foram realizados no Laboratório REQUIMTE (Rede de Química e Tecnologia) do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa (FCT / UNL), utilizando um espectrofotometro *Shimadzu UV 2550*, interfaceado com um microcomputador. A cubeta de quartzo utilizada possui 1 cm de caminho óptico e as análises foram registradas na faixa de comprimento de onda de 190 a 800 nm. As absorvâncias foram medidas no comprimento de onda de absorvância máxima para o paracetamol ($\lambda_{\text{máx}} = 243$ nm) e para a cafeína ($\lambda_{\text{máx}} = 272$ nm).

3.3.2. Pré-tratamento dos Carvões Ativados (CA)

As amostras dos carvões ativados estavam na forma de grânulos com dimensões superiores à pretendida. Para se ter um CA com as características que foram exigidas para esse estudo foi necessário um tratamento prévio, passando por meio dos processo de moagem, peneiramento e, posteriormente, lavagem e secagem. Este procedimento foi realizado no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa (FCT / UNL).

3.3.3. Classificação Granulométrica

Os carvões ativados foram moídos e peneirados, utilizando a fração entre 80 e 100 mesh, tendo, portanto, um diâmetro médio de 0,180 mm. Para se obter as dimensões desejadas, de forma homogênea, adotou-se o seguinte procedimento:

Moagem e Peneiramento

- O carvão foi introduzido em um moinho de bolas (Pascal Engenharia CO. LTD.) e moído, durante quinze minutos, a uma velocidade de 30 rpm;
- Depois de triturado o carvão foi peneirado em peneiras de mesh 80 e 100 (ASTM E-11);
- A fração peneirada foi posteriormente lavada, seca e armazenada.

Lavagem e Secagem

Para remover finos e outras impurezas, a lavagem dos carvões ativados foi realizada com água deionizada, de acordo com seguinte o procedimento:

- a fração de carvão ativado foi colocada em frascos de Erlenmeyer de 250 mL. A proporção de carvão e de água usada foi de 4:1 (v/v);
- os frascos de Erlenmeyer foram manualmente agitados e deixados em repouso até que o carvão fosse depositado;
- em seguida, a água de lavagem foi decantada e a sua condutividade foi medida;
- o procedimento foi repetido até que os valores de condutividade estivessem estabilizados, o que sugere que todas as impurezas foram removidas;
- após lavagem, os carvões foram secos numa estufa (Memmert U30), a 80°C, durante 24 h, e foram armazenados, em um dessecador, em frascos opacos até à utilização.

Após o processo de classificação granulométrica, os três carvões em estudo passaram pela etapa de funcionalização. Foram realizados dois tipos de funcionalização, um utilizando o HNO₃ e outro em atmosfera inerte, os quais serão detalhados nos itens a seguir.

Portanto, para os ensaios de adsorção foram investigados 9 carvões ativados, 3 carvões ativados sem funcionalização, 3 carvões ativados funcionalizados em HNO₃ e 3 carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte.

3.3.4. Funcionalização do carvão ativado utilizando HNO₃ concentrado

A funcionalização dos carvões ativados com HNO₃ teve a finalidade de aumentar as propriedades hidrofílicas e a acidez da superfície.

Os tratamentos foram realizados utilizando-se 10 g de carvão ativado (babaçu, dendê e Norit), mantido sob refluxo a 80 °C, com 100 mL de uma solução de concentração 5 mol/L de HNO₃, durante períodos 24 horas, em capela de exaustão. Após este tratamento, o excesso de ácido foi eliminado lavando-se os carvões ativados extensivamente com água deionizada a frio e a quente. Em seguida, os carvões tratados foram secos em estufa a 60 °C, durante uma noite.

O carvão comercial Norit e os carvões preparados a partir da casca de coco de babaçu e dendê, que foram funcionalizados em HNO_3 , foram denominados NA, BA, DA, respectivamente.

3.3.5. Funcionalização do carvão ativado em atmosfera inerte

A funcionalização dos carvões ativados em atmosfera inerte teve a finalidade de tornar a superfície básica e hidrofóbica.

O procedimento para funcionalizar os carvões ativados foi realizado na FCT/UNL (Faculdade de Ciência e Tecnologia/ Universidade Nova de Lisboa), em um forno tubular, conforme mostrado na Figura 3.1.



Figura 3.1. Forno tubular usado no procedimento para funcionalizar o carvão ativado em atmosfera inerte (FCT/UNL)

Para este procedimento 10 g do carvão ativado foram colocados numa coluna, a qual foi subsequentemente colocado em um forno programado para aquecer a $700\text{ }^\circ\text{C}$, durante 3 horas, sob vazão de nitrogênio de 160 mL/min .

O carvão comercial Norit e os carvões preparados a partir da casca de coco de babaçu e dendê, que foram funcionalizados em atmosfera inerte, foram denominados NI, BI, DI, respectivamente.

3.3.6. Caracterização Química e Textural dos Adsorventes

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 fisissorção de N₂, ponto de carga zero, microanálise elementar e espectroscopia no infravermelho (FTIR).

3.3.6.1. Fissorção de N₂

As medidas de adsorção/dessorção (fissorção) de N₂ foram realizadas na Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT/UNL). As características físicas dos carvões ativados, que inclui área específica, área de microporos, volume total de poros e distribuição de tamanho de poro, foram medidos por adsorção de N₂, a 77 K (N₂ líquido), utilizando-se um Analisador de Estrutura ASAP 2010, Micromeritics, EUA.

O volume total de poros foi determinado por meio da quantidade adsorvida para $p/p_0=0,95$. O $V_{\alpha\text{Total}}$ (Volume microporoso total) e o $V_{\alpha\text{Ultra}}$ (Volume ultramicroporoso) foram calculados utilizando-se o método α_s (RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 1987). O volume dos supermicroporos ($V_{\alpha\text{Super}}$) foi determinado pela diferença $V_{\alpha\text{Total}}-V_{\alpha\text{Ultra}}$ e o volume de mesoporos (V_{Meso}) foi calculado pela diferença $V_{\text{Total}}-V_{\alpha\text{Total}}$. A área específica aparente foi determinada utilizando-se a equação de BET para a faixas de pressões (p/p_0) relativas entre 0,05 e 0,15.

3.3.6.2. Ponto de Carga Zero

O pH_{PZC} foi determinado em água deionizada (Sistemas de purificação Milli-Q Water), por titulação mássica reversa, seguindo o procedimento descrito na literatura (Mestre *et al.*, 2007, Noh & Schwarz, 1989).

Resumidamente, foram preparadas suspensões de carvão activado em pó, a 10% m/m, em frascos de vidro selados, tendo sido realizadas medições de pH após as amostras serem agitadas, durante 24 horas, a temperatura ambiente. Inseriu nitrogênio na água deionizada para eliminar qualquer dióxido de carbono presente e as medições de pH.

3.3.6.3. Microanálise Elementar

A análise elementar das amostras (teor em C, H, S e N) foi realizada utilizando-se um equipamento CHNS Analyser (ThermoFinnigan Flash, EA, 1112 series), na FCT/UNL. Esta análise permitiu determinar as percentagens mássicas de carbono, hidrogênio, enxofre e nitrogênio presentes nas amostras de carvão ativado. A percentagem de oxigênio foi determinada por diferença entre a percentagem mássica total (100%) e o somatório das percentagens mássicas dos elementos determinados, conforme a relação:

$$\% O = \{100 - [N (\%) + C (\%) + H (\%) + S (\%)]\} \quad (3.1)$$

3.3.6.4. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As análises por espectroscopia no infravermelho (FTIR) tiveram como objetivo determinar as frequências de vibrações dos grupos funcionais presentes no carvão. Esta análise foi realizada somente para amostra de carvão de babaçu sem funcionalização, in natura, saturado com paracetamol, e após a dessorção do paracetamol.

As amostras foram secas em estufa por um período de 12 horas, a 100 °C. Posteriormente, foram misturadas com KBr, numa proporção de aproximadamente 1% de amostra de carvão ativado. Foi realizada a leitura utilizando-se um Espectrômetro de FTIR-BOMEN 100, sendo que a faixa de leitura foi 400-4000 cm⁻¹. A Tabela 3.1 apresenta os principais grupos e suas respectivas faixas de absorção no infravermelho.

Nota-se que um único grupo dá origem a várias vibrações (picos) ou, ainda, podem aparecer, ao invés de picos, bandas largas, indicando a sobreposição de picos (CHEN & WU, 2004; HEINEN *et al.*, 2000). Portanto, um espectro completo, aparentemente, é complexo. Porém, para a identificação utilizam-se apenas os picos mais intensos (CIENFUEGOS, 2003)

Tabela 3.1. Faixa de absorção das ligações no infravermelho

| <i>Grupamento</i> | <i>Faixa de absorção (cm⁻¹)</i> |
|--------------------------|--|
| Carboxílico | 3600 – 3200 |
| C=O | 2400 – 2250 |
| Anéis aromáticos | 1600 – 1500 |
| Fenol, éter ou lactona | 1200 – 1000 |
| Lactona, éter ou epóxido | 1300 – 600 |
| Alcano | 1300 – 800 |
| Alceno | 2000 – 1800 |
| Aldeído e cetona | 1700 – 1500 |
| N–O | 1550 – 1350 |

Fonte: CIENFUEGOS, 2003.

3.4. Cinética de adsorção

3.4.1. Procedimento Geral

Os carvões ativados previamente pesados foram adicionados em frascos de vidro (com capacidade de 60 mL) e, em seguida, foram adicionadas as soluções de cafeína ou paracetamol. Os frascos foram fechados e colocados numa incubadora (Hucoa-Erloss), sob agitação (80 rpm), a temperatura ambiente (23 °C). Para os ensaios cinéticos o tempo de contato foi variado. Após o contato, as soluções foram recolhidas e filtradas em um filtro Whatman-GF/C, para extrair e concentrar a cafeína e o paracetamol. As amostras fora, então, analisadas por espectroscopia UV-vis utilizando-se um espectrofotômetro *Shimadzu UV 2550*. As amostras foram preparadas em duplicatas e uma amostra sem carvão ativado foi analisada (em branco), para verificar que não ocorreram perdas por volatilização ou adsorção nas paredes dos frascos e/ou nos filtros.

3.4.2. Ensaios Cinéticos

Para obtenção dos dados cinéticos de adsorção foram realizados, para cada fármaco, 27 ensaios. Ou seja, para os 9 carvões em estudos, variou-se o pH em três intervalos.

Para este procedimento 20 mL de soluções de cafeína ou paracetamol foram adicionados em frascos contendo 10 mg de carvão ativado previamente pesados. Os valores de pH foram ajustados em pH iguais a 3 e 10, e pH real (sem ajuste). Assim, as concentrações, que foram de 50 mg/L para paracetamol e 100 mg/L para cafeína, puderam ser lidas diretamente no espectrofotômetro. Os tempos de contato foram variados até que o tempo de equilíbrio fosse alcançado. Os resultados experimentais foram ajustados a modelos cinéticos, descritos pelas equações 2.3 e 2.5.

3.4.3. Determinação do tempo de equilíbrio

Ensaio cinéticos preliminares foram realizados com as concentrações de 50 ppm de paracetamol e 100 ppm de cafeína e os valores de pH foram ajustado em 3 e 10, e pH real (sem ajuste), com soluções de NaOH e HCl concentração de 1 mol/L. Adicionaram-se 20 mL da solução do fármaco nos frascos com as massas de carvão ativado previamente pesadas (10 mg) e, então, variou-se o tempo de contato entre 5 minutos e 8 horas. Os carvões ativados foram previamente pesados e a concentração utilizada foi de 500 mg/L (10 mg/20 mL). As amostras foram coletadas, filtradas e analisadas diretamente no espectrofotômetro.

3.4.4. Isotermas de adsorção

Para obtenção dos dados de isotermas de adsorção, foram realizados para cada fármaco 27 ensaios, ou seja, para os 9 carvões em estudos, variou-se o pH em três intervalos.

Para a construção das isotermas a partir dos ensaios de adsorção, 20 mL de solução com 50 ppm paracetamol ou 100 ppm de cafeína foram colocadas em um “shaker”, da marca e modelo Variomag Multipoint, a temperatura ambiente (23 °C). Foram adicionados aos frascos contendo o carvão ativado previamente pesado soluções com concentração variando de 200 a 1100 mg/L. Após o tempo estabelecido para os ensaios de equilíbrio as amostras foram retiradas, filtradas e as concentrações de cada amostra foram lidas diretamente no espectrofotômetro. As condições que foram utilizadas são apresentadas na Tabela 3.2.

Foram realizados 3 ensaios para cada carvão ativado empregado na pesquisa, conforme as condições mostradas na Tabela 3.2, ajustando cada solução em pH 3, 10 e real.

Tabela 3.2. Condições que foram usadas para construir as isotermas de adsorção, na temperatura de 23 °C, para pH de 3, 10 e real

| | V_{sol} (mL) | mCA (mg) | C_{CA} (mg/L) |
|----------------|----------------|----------|-----------------|
| Carvão ativado | 20 | 4 | 200 |
| | 20 | 5 | 250 |
| | 20 | 6 | 300 |
| | 20 | 7 | 350 |
| | 20 | 8 | 400 |
| | 20 | 9 | 450 |
| | 20 | 10 | 500 |
| | 20 | 14 | 700 |
| | 20 | 18 | 900 |
| | 20 | 22 | 1100 |

Com os resultados experimentais foram construídos os gráficos de q_{eq} versus C_{eq} e foram ajustados aos modelos de isotermas.

Os valores dos coeficientes de correlação (R^2) dos ajustes dos modelos aos dados experimentais de equilíbrio não são suficientes para determinar o melhor modelo para cada isoterma de adsorção, tendo que ser realizado também a análise não linear pelo teste do qui-quadrado (χ^2). Estudos recentes têm discutido as vantagens desta análise não linear na seleção do modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais (HO, 2004; MESTRE, *et al.*, 2007; MESTRE *et al.*, 2009; CABRITA *et al.*, 2010). O teste do qui-quadrado (χ^2) é determinado por:

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \quad (3.2)$$

em que: q_e é a quantidade de paracetamol adsorvida determinada experimentalmente e $q_{e,m}$ é a quantidade de paracetamol adsorvida no equilíbrio calculada por meio do modelo aplicado.

Cabe ressaltar que quanto mais próximos forem os pontos experimentais do modelo, ou seja, quanto menor a diferença entre os valores experimentais q_e e os obtidos como modelo $q_{e,m}$ menor será o valor de χ^2 e, conseqüentemente, melhor a qualidade do ajuste.

Pode-se, ainda, ser determinado o valor de qui-quadrado reduzido ($\chi^2_{reduzido}$), sendo esta função erro bastante útil quando se pretende avaliar modelos com diferentes números de

parâmetros, pois permite contabilizar os graus de liberdade. Os graus de liberdade são determinados pela diferença entre o número de pontos experimentais e o número de parâmetros (n-p). O teste estatístico do qui-quadrado reduzido ($\chi_{reduzido}^2$) pode ser obtido por:

$$\chi_{reduzido}^2 = \frac{\sum(q_e - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \quad (3.3)$$

3.5. Influência da dureza da água no processo de adsorção

As melhores condições para adsorção da cafeína e paracetamol foram repetidas adicionando-se dureza à solução. Trabalhou-se com uma água dura, 200 mg/L de equivalente de CaCO₃, e outra água moderadamente dura, 80 mg/L de equivalente de CaCO₃. Como este estudo foi realizado na FCT/UNL, os parâmetros de concentração estabelecidos foram de acordo com os estudos de qualidade das águas monitorizadas pela EPAL (Empresa Portuguesa das Águas Livres), pois as águas das torneiras na região de Lisboa têm durezas entre 40 e 170 mg/L de equivalente de CaCO₃, sendo o valor médio de 80 mg/L de equivalente de CaCO₃.

Para a preparação das águas sintéticas, foram adicionados cloreto de cálcio di-hidratado (CaCl₂.H₂O, Sigma-Aldrich, 99%) e cloreto de magnésio anidro (MgCl₂, Sigma-Aldrich, 98%) em água deionizada. Na preparação das águas sintéticas mantiveram-se sempre as relações molares [Ca⁺²]/[Mg⁺²] de 1,5. Na Tabela 3.3 são apresentadas as massas de cada composto necessárias para preparar as águas sintéticas com diferentes graus de dureza.

Tabela 3.3. Massas necessárias para a preparação das águas sintéticas

| Equivalente de CaCO ₃ | M(CaCl ₂ .H ₂ O) (mg) | M(MgCl ₂) (mg) |
|----------------------------------|---|----------------------------|
| 80 mg/L | 71,65 | 65,21 |
| 200 mg/L | 179,20 | 163,10 |

Na Tabela 4.4 são apresentados os tipos de água usados como solvente e as abreviações usadas para referi-las, no sentido de simplificar a apresentação dos resultados.

Tabela 4.4. Tipos de águas usadas como solvente e siglas como serão referidas ao longo do presente trabalho

| Tipo de água | CaCO₃ equivalente (mg/L) | Abreviações |
|---------------------|--|--------------------|
| Deionizada | 0 | W0 |
| Moderadamente dura | 80 | W80 |
| Dura | 200 | W200 |

3.5.1. Determinação da solubilidade

As solubilidades dos fármacos em estudos foram determinadas para as águas com diferentes graus de dureza. Em todos os casos, as soluções aquosas foram saturadas permanecendo durante 7 dias, em agitação contínua, a 700 rpm (placa de agitação Variomag Multipoint), num banho a 30 °C (controlado com um aparelho Eurotherm 2216L), sem ajuste de pH. Após os 7 dias, filtrou-se a suspensão utilizando-se filtros de acetato de celulose com pré-filtro de fibra de vidro (Minisart Plus 0,45 µm CA/GF) e determinou-se a concentração das diferentes soluções aquosas por espectroscopia UV-vis. Para todos os casos foi necessário fazer diluições para assim poder utilizar as retas de calibração previamente obtidas.

3.6. Dessorção

No estudo da dessorção foram avaliados o efeito do tempo de contato e da concentração inicial dos agentes regenerantes. Também, foram realizados os estudos cinéticos, de equilíbrio, bem como dos ciclos de adsorção-dessorção. Os experimentos foram realizados em duplicata.

3.6.1. Preparação do carvão ativado saturado

Antes de iniciar os ensaios de dessorção foi realizada a saturação do carvão ativado, na qual 5,0 g de adsorvente foram adicionados em erlenmeyers contendo 500 mL de solução do fármaco. Os erlenmeyers foram colocados em um banho termostaticado com agitação de 40 rpm até que o equilíbrio fosse atingido a temperatura de 23 °C. Em seguida, a solução foi filtrada em papel filtro quantitativo, Whatmana-GF/C, e o carvão ativado retido no filtro foi seco em estufa a temperatura de 50 °C, até massa constante. A concentração da solução foi determinada por meio da leitura da absorbância, em espectrofotômetro, em seguida, a quantidade do fármaco adsorvido (q_{ea}) foi determinada utilizando a Equação (3.4).

$$q_{ea} = \frac{(C_0 - C_{ea}) \times V}{M} \quad (3.4)$$

em que C_0 é a concentração inicial de fármaco na fase líquida (mg/L), C_e a concentração de fármaco na fase líquida no equilíbrio (mg/L), V o volume da solução (L) e M a massa de carvão ativado (g).

3.6.2. Cinética de dessorção

Para os ensaios foram utilizados como agentes regenerantes a água deionizada, o hidróxido de sódio (2,5 mol/L), o metanol 50% (v/v), o etanol 50% (v/v) e o etanol 94% (v/v).

O ensaio cinético de dessorção foi realizado adicionando-se 0,1 g de carvão ativado saturado, com 20 mL da solução de agente regenerante em questão, em frasco de 60 mL. Estes foram mantidos sob agitação (80 rpm), a temperatura ambiente de 23 °C, por 24 horas. Cada frasco foi retirado do banho em intervalos de tempo pré-determinados e a amostra foi filtrada em papel de filtro quantitativo, Whatmana-GF/C. A concentração de cada amostra foi determinada por meio da leitura da absorbância em espectrofotômetro, no comprimento de onda pré-determinado. A quantidade dessorvida, q_{td} (mg/g), em cada instante t foi determinada por:

$$q_{td} = \frac{C_{td}V_r}{M_s} \quad (3.5)$$

em que C_{td} é a concentração de fármaco dessorvido na fase fluida em qualquer instante t (mg/L), V_r é o volume de solução regenerante (L) e M_s é a massa de carvão saturado utilizado (g).

Para ajustes dos modelos cinéticos de dessorção foi necessário determinar a quantidade do fármaco na fase sólida no instante t , q_{tds} (mg/g), a partir de:

$$q_{tds} = q_{ea} - q_{td} \quad (3.6)$$

em que q_{ea} é a quantidade do fármaco adsorvido no carvão (mg/g) e q_{td} a quantidade de fármaco dessorvido do carvão (mg/g)

Os dados obtidos foram ajustados de acordo com os modelos de cinética de dessorção, descritos pelas equações (2.17) e (2.19).

3.6.3. Efeito da concentração inicial do agente regenerante

A fim de verificar qual a melhor concentração de cada agente regenerante, 20 mL de solução de com diferentes concentrações foram adicionadas em diferentes frascos (60 mL), juntamente com 0,1 g de carvão ativado saturado. Estes foram mantidos sob agitação (80 rpm), em temperatura ambiente de 23 °C, até que o equilíbrio de dessorção fosse atingido. A quantidade dessorvida, q_{ed} (mg/g) foi calculada pela equação (3.7).

$$q_{ed} = \frac{C_{ed}V_r}{M_s} \quad (3.7)$$

em que C_{ed} é a concentração do fármaco dessorvido na fase fluida (mg/L), V_r é o volume da solução regenerante (L) e M_s é a massa de carvão saturado utilizado (g).

3.6.4. Estudo de equilíbrio de dessorção

Para a construção das isotermas de dessorção, 20 mL de solução regenerante foram adicionados em frascos contendo massas de adsorvente, que variaram entre 4 a 14 mg. Os frascos foram colocados em banho termostatizado na velocidade de agitação de 80 rpm até que o equilíbrio fosse atingido, na temperatura ambiente de 23 °C. Ao final do ensaio, as amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo e determinaram-se, então, as concentrações de equilíbrio.), foi calculada utilizando-se a equação (3.7).

A quantidade de fármaco que ficou adsorvida no carvão foi determinada por:

$$q_{ad} = q_{ea} - q_{ed} \quad (3.8)$$

em que q_{ea} é a quantidade adsorvida no carvão virgem (mg/g) e q_{ed} é a quantidade dessorvida de fármaco do carvão (mg/g).

3.6.5. Cálculo do coeficiente de difusão efetivo no processo de adsorção/dessorção

Para a determinação do coeficiente de difusão efetivo do fármaco em carvão ativado foi empregado o modelo matemático de Ruthven (1984) que foi obtido a partir de balanços na massa na fase fluida e no adsorvente. Para determinação desse parâmetro os dados cinéticos de adsorção e dessorção do paracetamol foram utilizados os dados cinéticos de adsorção e dessorção do paracetamol. Foram consideradas as seguintes hipóteses para a construção do modelo:

- coeficiente de difusão constante;
- processo isotérmico;
- partícula esférica;
- a resistência a transferência de massa no filme líquido é desprezível;

Então, realizando-se um balanço de massa na fase sólida, tem-se (RUTHVEN, 1984):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{ef} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3.9)$$

As condições iniciais e de contorno foram as seguintes:

$$q(r, 0) = q_0 \qquad q(r_c, t) = q_0 \qquad \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$$

A solução da equação da difusão Equação (3.10) é dada pela expressão (RUTHVEN, 1984):

$$\frac{\bar{q}}{q_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2 D_e t}{r_c^2} \right) \quad (3.10)$$

Em que r_c é o raio da partícula, D_e é constante de difusividade efetiva, n é o número de termos da série, q_0 é a quantidade adsorvida na superfície da partícula, em equilíbrio com a fase fluida, \bar{q} é quantidade média adsorvida na partícula:

A quantidade média adsorvida na partícula é determinada por:

$$\bar{q} = \frac{3}{r_c^3} \int_0^{r_p} q_t r^2 dr \quad (3.11)$$

Cada modelo tem um parâmetro que pode ser estimado utilizando o processo de otimização (k_1 , k_2 e D_{ef}). Para executar esta etapa, o método *downhill Simplex* (Nelder & Mead, 1965) foi usado para minimizar a função objetivo dada por:

$$F_{Obj} = \left(\frac{q_t^{exp} - q_t^{mod}}{q_t^{exp}} \right)^2 \quad (3.12)$$

3.6.6. Ciclos de adsorção/dessorção em batelada

Este ensaio foi realizado com o propósito de avaliar o comportamento do carvão ativado em vários ciclos de adsorção e dessorção. Desta maneira, a etapa de adsorção foi realizada de acordo com o item 3.6.1. No caso da dessorção, os ensaios foram realizados de acordo com a melhor condição obtida a partir das isotermas de dessorção.

Para o álcool etílico, adicionou-se 0,1 g de carvão ativado saturado e 20 mL de solução de etanol 94% (v/v), em frascos de 60 mL. Estes foram colocados em um agitador, com agitação de 80 rpm, até que o equilíbrio fosse atingido, a temperatura ambiente de 23 °C. Em seguida, a solução foi filtrada em papel de filtro quantitativo e o carvão ativado retido no filtro foi seco em estufa, a temperatura de 40 °C, até massa constante. Após, este carvão foi utilizado para realizar o próximo ciclo de adsorção/dessorção. Para a dessorção com o etanol 94% (v/v) foi utilizado 0,5 g de carvão ativado. Foram realizados cinco ciclos de adsorção/dessorção utilizando o agente regenerante em estudo. A quantidade adsorvida foi calculada pela Equação (3.7) e a quantidade dessorvida pela Equação (3.8). A porcentagem de dessorção foi calculada por:

$$P_d = \frac{q_{ed}}{q_{ea}} \times 100 \quad (3.13)$$

em que q_{ed} é a quantidade dessorvida de fármaco no equilíbrio (mg/g) e q_{ea} é a quantidade de fármaco adsorvido (mg/g).

3.7. Ensaios em Leito Fixo

Nos estudos em operação contínua foram utilizadas colunas de vidro, encamisadas, com 1,2 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura, representadas pela Figura 3.2, acopladas a bombas peristálticas (Cole Parmer 75536-70, 6-600 rpm) e a um banho termostático. A unidade de leito fixo também foi composta de um reservatório para a solução de alimentação e outro para água deionizada, usada na lavagem do leito. Em todos os ensaios em leito fixo foram mantidas constantes as seguintes condições operacionais: altura total; temperatura da alimentação; e a massa do carvão ativado pré-tratado, com diâmetro médio especificado. Na Figura 3.3 a unidade de leito fixo é representada esquematicamente.

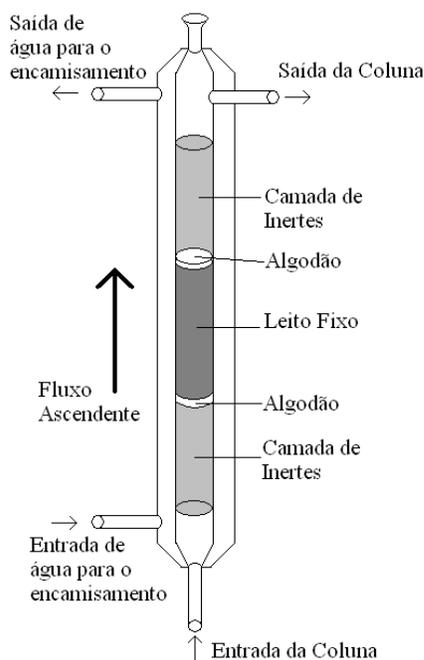


Figura 3.2. Representação esquemática da coluna

Fonte: MENDES (2012).

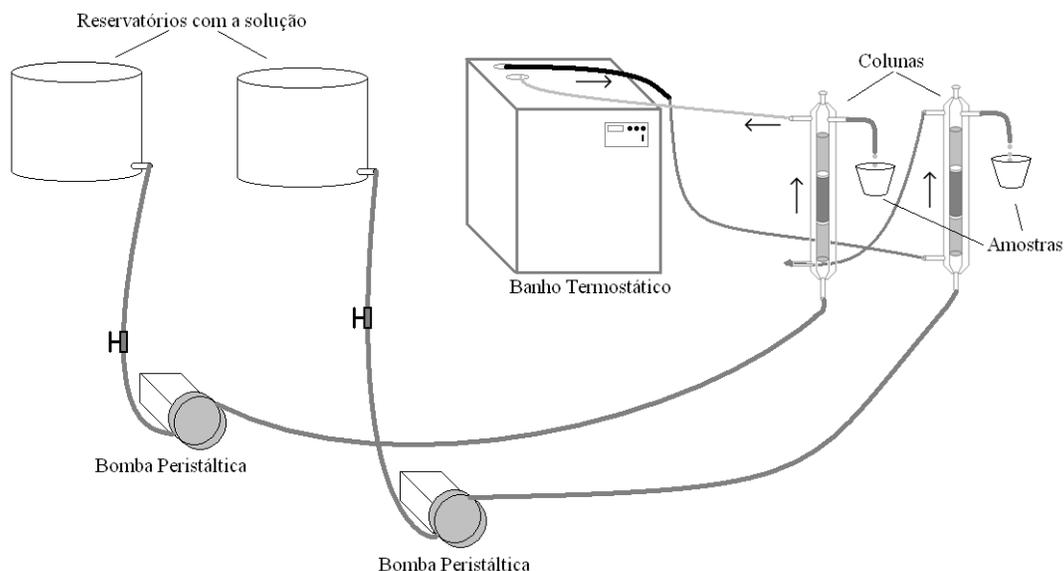


Figura 3.3. Módulo experimental de sorção em coluna de leito fixo

Fonte: MENDES (2012).

3.7.1. Obtenção das Curvas de Ruptura

A montagem do leito para a realização de cada experimento foi iniciada com o preenchimento de aproximadamente um quarto da coluna com esferas de vidro, a fim de sustentar o leito e criar uma zona de fluxo estabelecido na entrada do mesmo. Em seguida, foi colocado um pequeno chumaço de algodão, garantindo que o carvão não penetre entre as esferas. Depois deste procedimento, a coluna foi alimentada com água deionizada até próximo ao topo, sendo o fluxo interrompido e o carvão adicionado em seguida. Após a decantação do carvão, outro chumaço de algodão foi colocado e, a partir daí, uma nova camada de esferas de vidro foi introduzida, completando a montagem da coluna.

Após o ajuste da vazão no valor desejado, o ensaio foi iniciado. A alimentação da coluna foi realizada em fluxo ascendente, a fim de eliminar a formação de caminhos preferenciais e as amostras foram coletadas em intervalos regulares de tempo até o fim do ensaio, para a obtenção das respectivas curvas de ruptura ($C/C_0 \times t$).

3.7.2. Estudo da Influência da Concentração

Foram realizados ensaios utilizando as soluções dos fármacos em uma vazão inicial, controlada em mL/min, a qual foi mantida constante, visando avaliar a influência da concentração e investigar a concentração ótima para cada um dos sistemas. As curvas de ruptura foram então obtidas até a completa saturação do leito em água deionizada e água dura, com concentração de 200 mg/L.

A modelagem e simulação pelo modelo apresentado por Silva (2001) das curvas de ruptura da sorção de metais em uma coluna de leito fixo requerem expressões matemáticas para representar o equilíbrio entre as fases fluida e sólida. Como o ajuste dos dados pelos modelos de isothermas de Langmuir em batelada para os sistemas monocomponentes forneceram melhores resultados, os parâmetros deste modelo foram utilizados.

A utilização dos parâmetros do modelo de Langmuir promove maior estabilidade do ajuste pelo modelo proposto por Silva (2001). O modelo proposto foi resolvido pelo método dos volumes finitos. Para a resolução do sistema de equações empregou-se a rotina DASSL (PETZOLD, 1982). Os parâmetros ajustados foram o coeficiente de transferência de massa (K_C) e o coeficiente de dispersão axial (D_L), obtidos pelo método de otimização Golden Search.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos carvões ativados

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados das propriedades texturais das amostras investigadas. De fato, os carvões com tratamento de funcionalização em ácido nítrico, BA, DA e NA, tem A_{BET} inferior se comparados com carvões sem tratamento de funcionalização, BB, DD e NO, e também aos carvões tratados em atmosfera inerte, BI, DI e NI, sendo estes os que apresentaram áreas superficiais específicas maiores.

O tratamento de funcionalização em HNO_3 pode levar à destruição das paredes dos poros e conseqüentemente promover o rompimento dos poros mais estreitos e/ou bloquear o acesso a esses poros pela presença de grupos funcionais oxigenados localizados na entrada dos poros (Ania *et al.*, 2011).

Nos estudos de Moreno-Castilla *et al.* (1995) e Gómez da Fuente *et al.* (2006) também mostram uma diminuição na área superficial do carbono após tratamento por ácido nítrico. Segundo os autores, conforme o grau de oxidação é aumentado, maior é a diminuição da área superficial, bloqueando a entrada dos poros e também diminuindo o seu diâmetro.

Pradhan & Sandle (1999), também discutiram uma diminuição da área superficial após tratamento com agentes oxidantes e atribuíram esse efeito a fixação de espécies oxigenadas na entrada dos poros, aumentando sua constrição, não sendo acessíveis às moléculas de N_2 , e ainda, causando possivelmente o estreitamento dos microporos.

O aumento da área superficial obtida com tratamento por funcionalização em atmosfera inerte por todos os carvões investigados pode indicar uma alteração na micro/nano estrutura do carbono. Assim, supõe que em virtude do tratamento, os grupos funcionais estão sendo formados em toda a estrutura superficial do carbono, e também na estrutura porosa do carbono, grupos esses que neste caso favorecem a entrada de espécies, aumentando então área específica superficial medida.

Tabela 4.1. Propriedades texturais dos carvões ativados estudados e valores de pH no ponto de carga zero

| Amostra | ABET (m ² /g) | V _{Total} (cm ³ /g) | V _{Meso} (cm ³ /g) | Método α_s | | | D _{médio.poro} (Å) | pH _{PCZ} |
|---------|-----------------------------|--|---|---|--|--|--------------------------------|-------------------|
| | | | | V _{αTotal} (cm ³ /g) | V _{αUltra} (m ³ /g) | V _{αSuper} (m ³ /g) | | |
| BB | 981 | 0,44 | 0,11 | 0,33 | 0,12 | 0,21 | 29,14 | 7,4 |
| DD | 755 | 0,33 | 0,07 | 0,26 | 0,10 | 0,16 | 28,34 | 7,6 |
| NO | 1045 | 0,56 | 0,18 | 0,38 | 0,14 | 0,24 | 41,10 | 6,6 |
| BA | 917 | 0,41 | 0,09 | 0,32 | 0,14 | 0,18 | 29,75 | 2,8 |
| DA | 688 | 0,35 | 0,13 | 0,22 | 0,07 | 0,15 | 29,35 | 3,0 |
| NA | 928 | 0,42 | 0,11 | 0,31 | 0,11 | 0,20 | 29,60 | 2,7 |
| BI | 1110 | 0,55 | 0,10 | 0,45 | 0,17 | 0,28 | 29,48 | 9,4 |
| DI | 924 | 0,52 | 0,08 | 0,44 | 0,19 | 0,25 | 28,86 | 9,2 |
| NI | 1225 | 0,63 | 0,13 | 0,50 | 0,16 | 0,34 | 37,80 | 8,0 |

Os dados da Tabela 4.1 confirmam que estes materiais são essencialmente microporosos, com uma contribuição do volume microporoso significativa comparada à quantidade de volume de mesoporos. Os materiais microporosos revelaram um desenvolvimento significativo do volume correspondente aos supermicroporos sendo este sempre mais acentuado que o volume ultramicroporos.

Relativamente ao volume mesoporoso verifica-se que os valores estimados se situam entre 0,07 e 0,13 cm³/g, o que indica que existe alguma mesoporosidade na estrutura dos carvões preparados, mas que se encontra pouco desenvolvida.

Os valores de pH no ponto de carga zero revelam que os carvões sem tratamento de funcionalização, BB, DD e NO, tem grupos superficiais neutros, apresentando valores de pH_{PCZ} entre 6,6 e 7,6. Os carvões preparados por meio da funcionalização em HNO₃, BA, DA e NA, tem grupos superficiais ácidos, apresentando valores de pH_{PCZ} entre 2,7 e 3,0. E os carvões preparados por meio da funcionalização em atmosfera inerte, BI, DI e NI, tem grupos superficiais básicos, apresentando valores de pH_{PCZ} entre 8,0 e 9,4.

Conforme MOURÃO *et al.*, (2011) o carvão ativado oxidado com ácido nítrico favorece um aumento de grupos funcionais oxigenados e conseqüentemente diminui o valor do pH_{PCZ} da amostra. Pode-se observar que após a ativação dos carvões por tratamento ácido

houve uma diminuição dos valores do ponto de carga zero dos mesmos, devido há uma maior concentração de sítios ativos ácidos presentes na superfície carbonácea.

Nas Figuras 4.1 a 4.3 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), o qual assume que a pressão relativa inicial é próxima à unidade e que todos os poros de forma cilíndrica são preenchidos pelo fluido favorecendo o cálculo dos mesoporos e microporos a partir da isoterma de dessorção. Observa-se que a maior concentração dos poros está abaixo de 20Å, o que está em acordo com os valores de diâmetro médio de poros apresentado na Tabela 4.1.

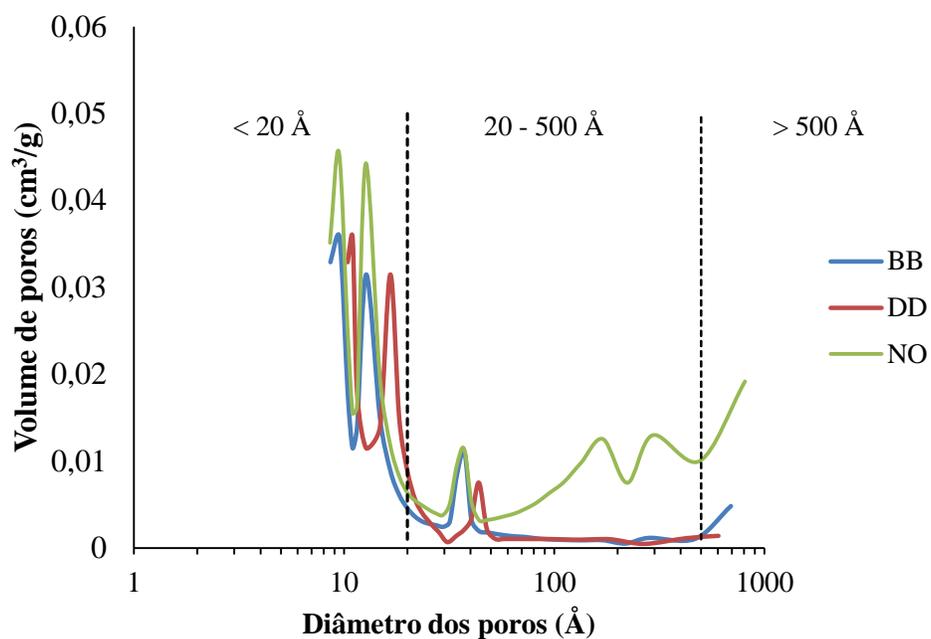


Figura 4.1. Distribuição dos tamanhos dos poros para os carvões ativados sem funcionalização

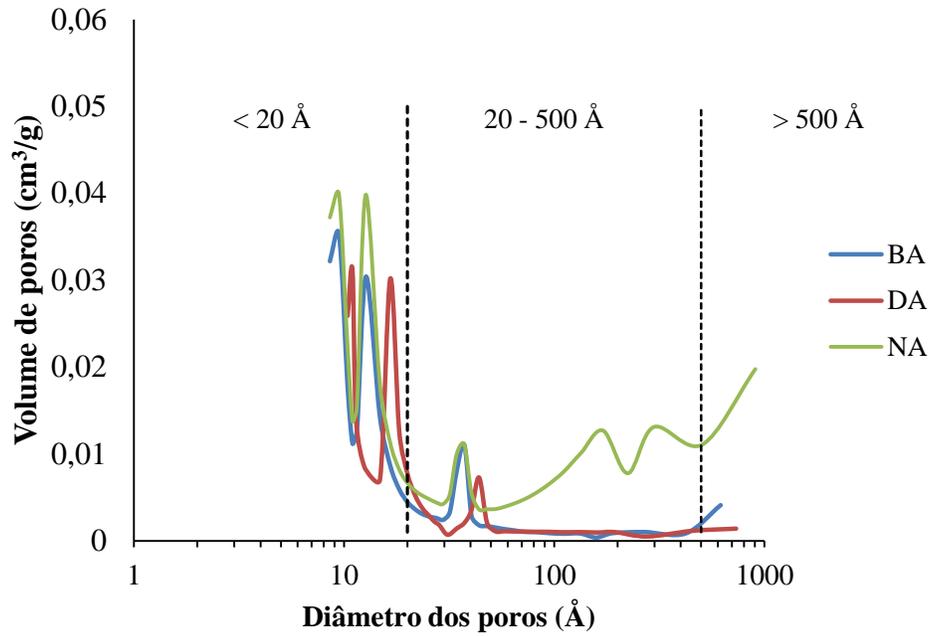


Figura 4.2. Distribuição dos tamanhos dos poros para os carvões ativados funcionalizados em ácido nítrico

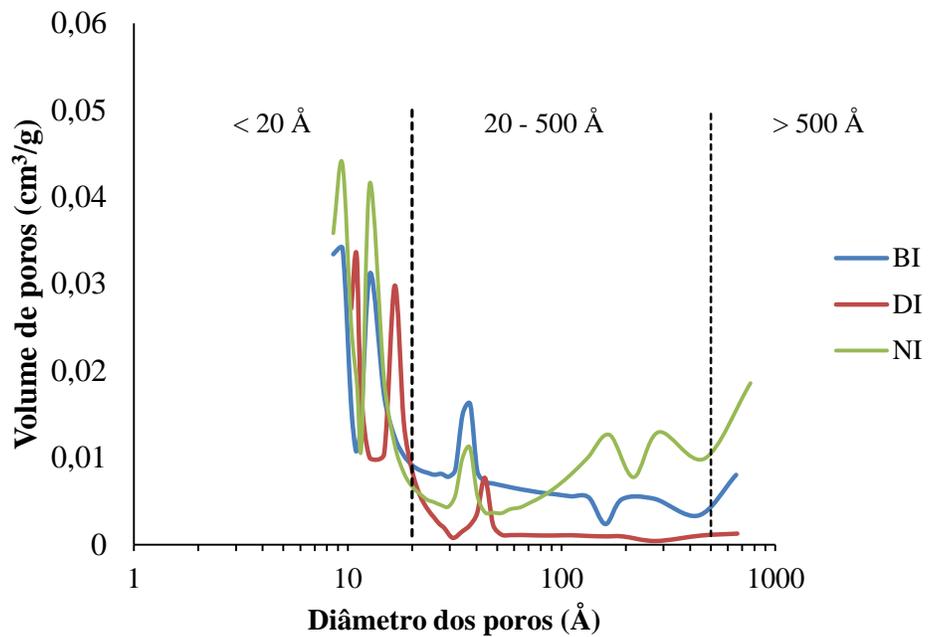


Figura 4.3. Distribuição dos tamanhos dos poros para os carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.1 a 4.3 permitem uma análise mais detalhada da distribuição da microporosidade, revelando por exemplo que os carvões apresentam a maior percentagem de microporos o que está de acordo com os resultados obtidos pelo método α_s e que o carvão Norit é o que apresenta a maior distribuição de microporos.

Outro fator a ser considerado é a presença de heteroátomos, que embora não contribuam para uma alteração significativa do pH_{PCZ} , interferem na interação entre fármaco e a superfície do carvão ativado (FIGUEIREDO, 2012). Os resultados da análise elementar dos carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte, apresentado na Tabela 4.2 revelam que estes carvões tem uma percentagem de nitrogênio superior às apresentadas pelas restantes amostras.

Tabela 4.2. Análise elementar dos carvões ativados

| Amostras | C (%) | N (%) | H (%) | O(%) |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| BB | 79,45 | 1,25 | 0,83 | 18,47 |
| DD | 78,77 | 1,16 | 0,78 | 19,29 |
| NO | 85,17 | 2,72 | 1,24 | 10,87 |
| BA | 71,27 | 0,61 | 1,31 | 26,81 |
| DA | 68,71 | 0,49 | 1,85 | 28,95 |
| NA | 80,56 | 1,11 | 2,04 | 16,29 |
| BI | 82,96 | 2,36 | 1,69 | 12,99 |
| DI | 84,29 | 2,21 | 2,25 | 11,25 |
| NI | 83,21 | 4,02 | 3,21 | 9,56 |

A presença de quantidades significativas de nitrogênio em carvões ativados foi já investigada por outros pesquisadores (MESTRE *et al.*, 2009, BANDOSZ, KANTE *et al.*, 2012, FIGUEIREDO, 2012.), resultado em superfície mais básica. Para Bandosz & Ania (2006), a maior capacidade de adsorção do carvão funcionalizado em meio básico, quando comparado com aos restantes carvões ativados, deve-se à presença de grupos superficiais em que neste caso parecem interferir positivamente na capacidade global de adsorção do carvão.

4.2. Adsorção do paracetamol

Os estudos de adsorção foram realizados a fim de identificar os carvões ativados com maior capacidade de adsorção, a partir do tratamento destes, por meio dos carvões ativos puros (sem tratamento de funcionalização), funcionalizados em ácido nítrico e funcionalizados em atmosfera inerte. As etapas que envolveram essa parte do trabalho foram a obtenção do tempo de equilíbrio e a construção das isotermas de adsorção.

Segundo WANG & ZHU, 2007, carvões ativados apresentam um comportamento da cinética de adsorção semelhantes para diferentes tipos de adsorvatos. A adsorção de íons em carvão é rápida no tempo inicial de contato e então fica lento e estagna com o aumento do tempo de contato.

4.2.1. Determinação do tempo de equilíbrio e efeito do pH da solução

Esta etapa da investigação foi realizada para determinar o tempo de contato necessário para se alcançar o equilíbrio de adsorção entre os carvões ativados em estudo com a solução de paracetamol em diferentes valores de pH, a saber: 3, 10 e real (sem ajuste), que apresenta o valor, aproximadamente, de 5,70.

Segundo MENÉNDEZ-DIAZ *et al.* (2006) ao variar o pH ocorre alteração química da superfície dos carvões, devido à dissociação dos grupos funcionais de superfície. O carvão ativado vai ser positivamente carregado para solução $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, e carregado negativamente para $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, uma vez que a funcionalidade dissociará libertando prótons, deixando a superfície do carvão carregada negativamente.

Assim, a um dado pH, as superfícies dos carvões e as espécies do paracetamol podem coexistir num sistema complexo, em que as taxas semelhantes ou opostas podem estar presentes, podendo ocorrer uma repulsão ou atração eletrostática.

Analisando a influência do pH, como se pode observar nas Figuras 4.4 a 4.12, no processo de adsorção verifica-se que, para os carvões o aumento do pH prejudica sempre a eficiência de remoção dos carvões para o paracetamol. Este resultado parece estar diretamente relacionado com a especiação da molécula de paracetamol, pois, o pH igual a 10

a molécula está presente em solução exclusivamente na forma desprotonada, enquanto a pH iguais 3 e real a forma maioritária da molécula é a protonada (Mestre *et al.*, 2011).

Nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 são apresentados o processo de adsorção do paracetamol nos carvões BB, DD e NO, nota-se que em 4 horas o sistema se encontra em equilíbrio, pois não há uma variação significativa da concentração a partir desse tempo. E, que todas as amostras de carvão sem funcionalização não eliminam todas as moléculas de paracetamol em solução, mas nota-se que após 4 h a concentração restante é muito baixa.

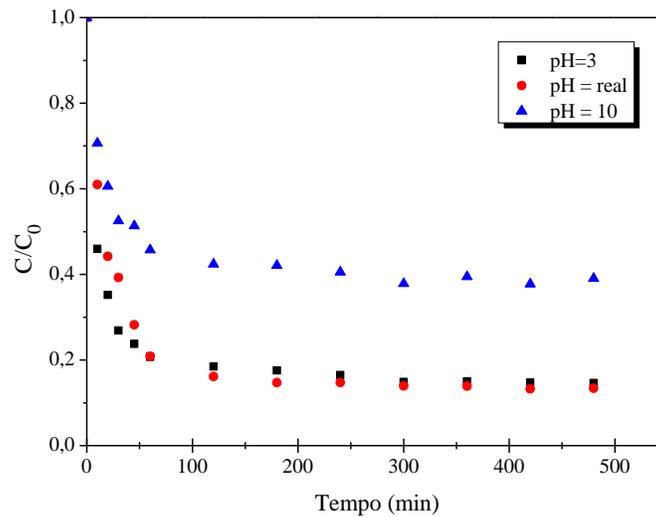


Figura 4.4. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão BB, diferentes pH

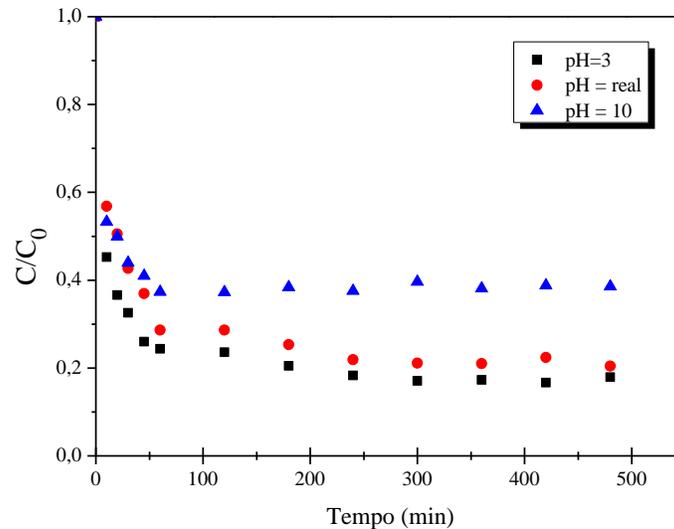


Figura 4.5. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão, DD, em diferentes pH

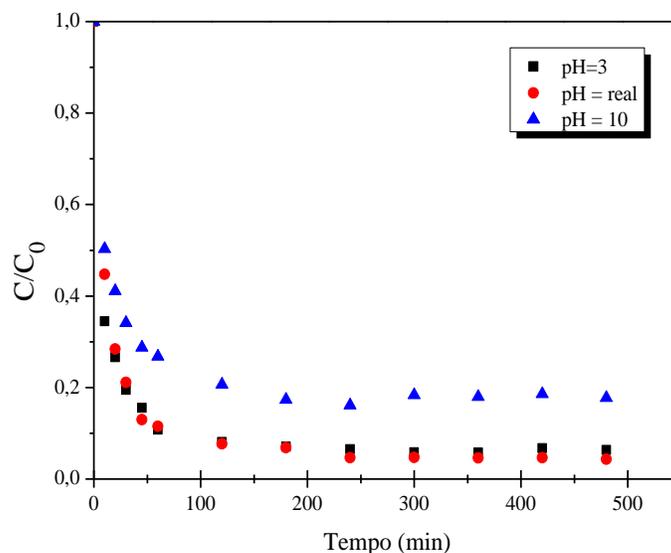


Figura 4.6. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão, NO, em diferentes pH

Nota-se que para todos os carvões ativados a adsorção do paracetamol é mais rápida nos estágios iniciais do processo, indicando uma boa afinidade do sorvente pelo sorvato, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. Este comportamento se deve ao fato de que, no início do processo, há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção e, com o decorrer do tempo, essa quantidade diminui e começa a ocorrer a presença de forças repulsivas dos íons adsorvidos, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes e para o interior dos poros. Eficiência de remoção também foi reportada para a adsorção de fármacos na literatura (MESTRE *et al.*, 2007; MARQUES, 2011; RIGOBELLO, 2012).

Pela análise das curvas das Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 é possível observar que os carvões ativados apresentam diferentes comportamentos cinéticos, em que de acordo com a eficiência na remoção do paracetamol os carvões ativados podem ser ordenados da seguinte forma, NO > BB > DD. Para pH 10, nota-se que há uma diminuição na remoção do fármacos em relação aos outros pH investigados, isso ocorre devido à repulsão eletrostática entre o carvão (BB, DD ou NO) e a molécula do paracetamol, já que os pH_{pCZ} dos carvões BB, DD e NO são 7,4, 7,6 e 6,6, respectivamente, estão abaixo do pH da solução, resultando em superfícies com carga negativa ($pH_{PCZ} < pH$) e o pK_a do paracetamol ser igual a 9,4 ($pK_a < pH_{PCZ}$), estando este desprotonado na solução.

Nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9, são demonstradas as curvas de equilíbrio para processo de adsorção do paracetamol, para os carvões BA, DA e NA, nota-se que em 240 minutos o

sistema se encontra em equilíbrio, pois não há uma variação significativa da concentração a partir desse tempo. Verifica-se que os pH iguais 3 e real, em que a forma neutra do paracetamol é dominante ($\text{pH} < \text{pK}_a$), a remoção é maior para amostras investigadas com funcionalização em HNO_3 . De fato, as amostras de carvões ativados não removeram todas as moléculas de paracetamol em solução, mas nota-se que após 4 h a concentração restante do fármaco é baixa.

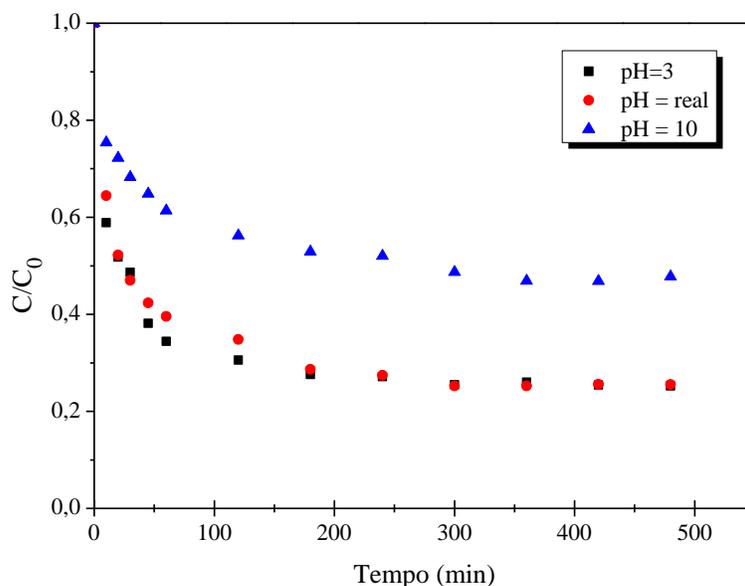


Figura 4.7. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão, BA, em diferentes pH

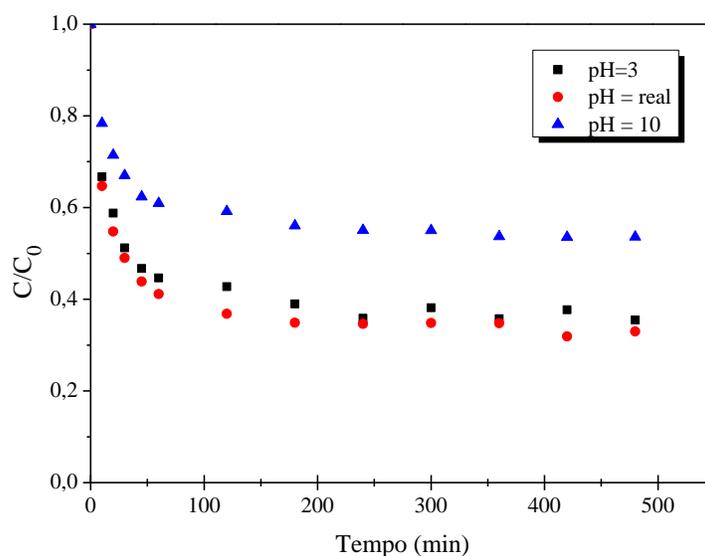


Figura 4.8. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão, DA, em diferentes pH

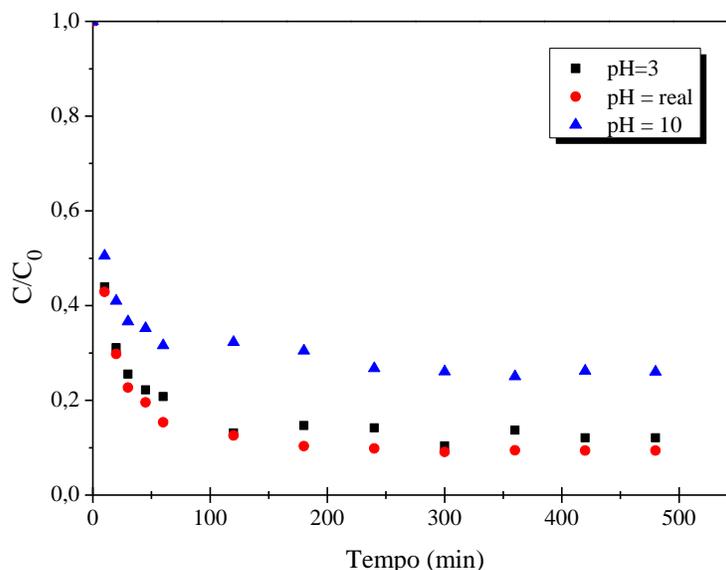


Figura 4.9. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão, NA, em diferentes pH

De acordo com as Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 é possível observar que os carvões ativados apresentam diferentes comportamentos cinéticos, em que de acordo com a eficiência na remoção do paracetamol os carvões ativados podem ser ordenados da seguinte forma, $NA > BA > DA$. Para pH 10, nota-se que há uma diminuição na remoção do fármacos em relação aos outros pH investigados, uma possível explicação para o baixo potencial de remoção em pH básico pode ser devido a repulsão eletrostática entre o carvão (BA, DA ou NA) e a molécula do paracetamol, já que o pH_{PCZ} dos carvões BA, DA e NA são igual 2,8, 3,0 e 2,7, respectivamente, estão abaixo do pH da solução, resultando em superfícies com carga negativa ($pH_{PCZ} < pH$) e o pK_a do paracetamol ser igual a 9,4 ($pK_a < pH_{PCZ}$), ficando este desprotonado em pH igual a 10.

Com o aumento na acidez do carvão após tratamento ácido pode ocorrer a remoção de compostos inorgânicos, removendo sítios na superfície do carvão, e conseqüentemente reduzi a capacidade do material de adsorção. O tratamento de oxidação em meio ácido forma complexos de superfície de oxigênio. Além disso, o HNO_3 como um oxidante também pode oxidar certos complexos produzindo mais grupos ácidos (WANG & ZHU, 2007).

Nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 observa-se que processo de adsorção do paracetamol nos BI, DI e NI, que em 4 horas o sistema se encontrava em equilíbrio, pois não há uma variação significativa da concentração a partir desse tempo. Verifica-se que os pH igual 3 e real, em que a forma neutra do paracetamol é dominante ($pH < pK_a$), a remoção é maior para amostras

investigadas com funcionalização em atmosfera inerte. E, as amostras de carvões ativados não eliminam todas as moléculas de paracetamol em solução, mas nota-se que após 4 horas a concentração restante é muito baixa.

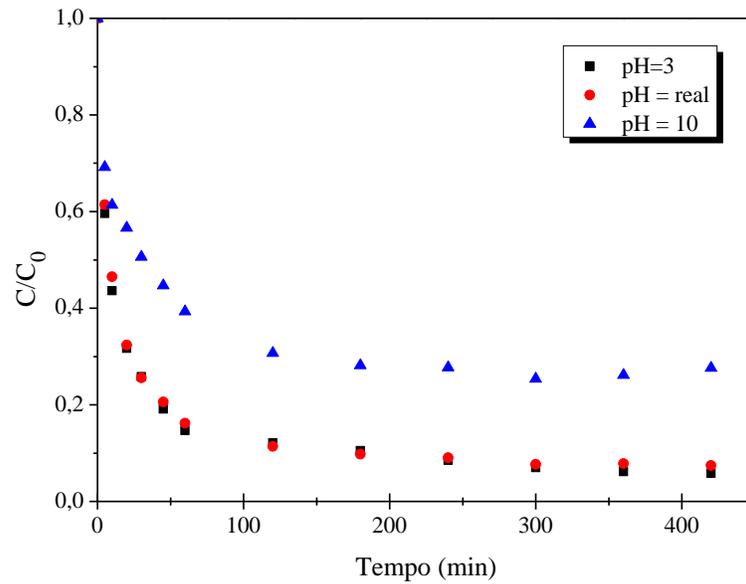


Figura 4.10. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão, BI, em diferentes pH

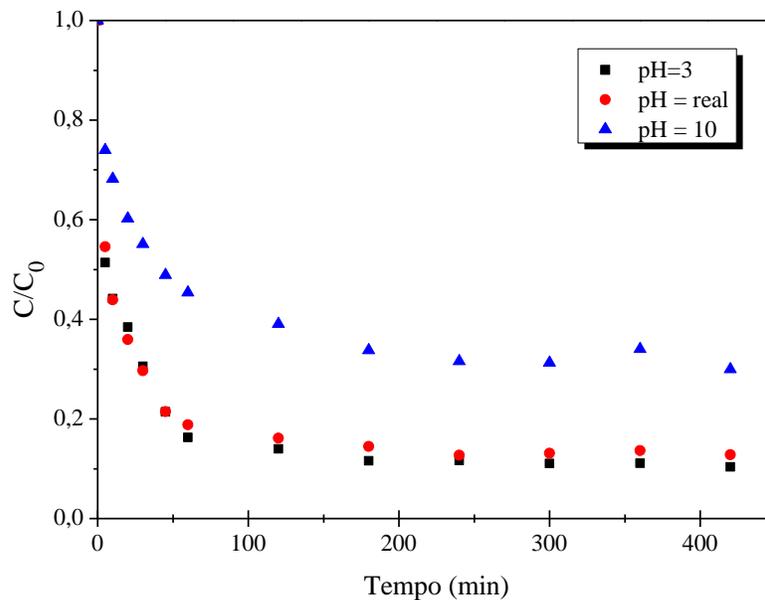


Figura 4.11. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão, DI, em diferentes pH

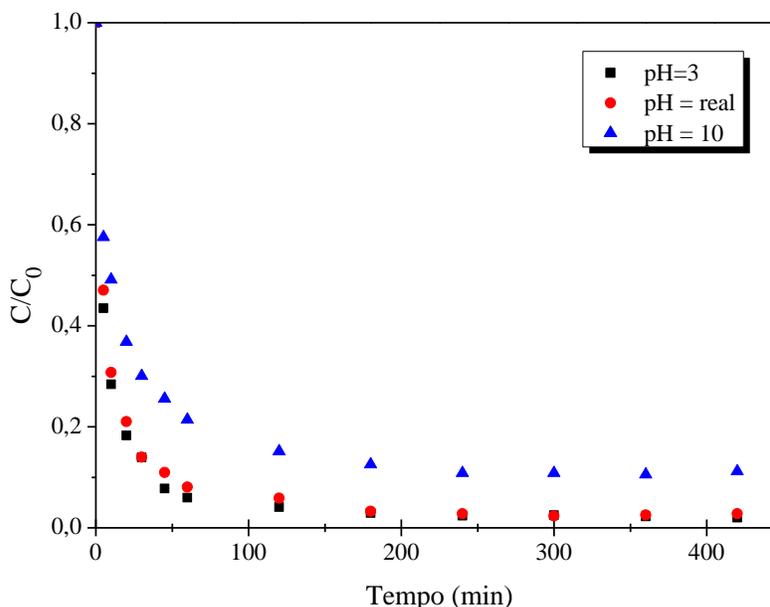


Figura 4.12. Tempo de equilíbrio do paracetamol para o carvão, NI, em diferentes pH

De acordo com as Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 é possível observar que os carvões ativados apresentam diferentes comportamentos cinéticos, em que de acordo com a eficiência na remoção do paracetamol os carvões ativados podem ser ordenados da seguinte forma, NI > BI > DI. Para pH igual a 10, há uma diminuição na remoção do fármacos em relação aos pH investigado, é possível explicar o baixo potencial de remoção em pH básico, devido a repulsão eletrostática entre o carvão (BI, DI ou NI) e a molécula de paracetamol, pois os pH_{PCZ} dos carvões BI, DI e NI são igual 9,4, 9,2 e 8,0, respectivamente e o pH da solução é igual a 10, resultou em superfícies com carga negativa ($pH_{PCZ} < pH$) e o pK_a da cafeína ficou desprotonado ($pK_a < pH_{PCZ}$).

Pela análise das curvas das Figuras 4.4 a 4.12 é possível observar que os carvões ativados apresentam diferentes comportamentos cinéticos que de acordo com a eficiência na remoção do paracetamol alisando em um mesmo pH, os carvões ativados podem ser ordenados da seguinte forma, BI > BB > BA, DI > DD > DA e NI > NO > NA.

Portanto, o pH da solução aquosa e o pH_{PCZ} dos carvões podem dar uma boa indicação sobre os complexos de oxigênio nas superficiais e as cargas superficiais eletrônicas dos carvões. Lembrando que estas cargas de superfície surgem a partir da interação entre a superfície do carvão e a solução aquosa. Assim, os complexos na superfície dos carvões são geralmente classificadas como ácidos, básicos, ou neutros. Carboxílico, anidrido, e lactona

são grupos ácidos, enquanto grupos fenólico, carbonilo, quinona e éter são neutros ou fracamente ácidos. Complexos básicos são principalmente grupos pirona e cromeno. Com base no pH da solução, na natureza dos grupos de oxigênio, na superfície do carvão, e nos complexos formados, podem ser deduzidas as características que interferem no processo de adsorção (WANG & ZHU, 2007).

4.2.2. Cinética de adsorção dos carvões ativados sem funcionalização

Na Figura 4.13 são apresentados os gráficos de adsorção do paracetamol para os carvões ativados sem funcionalização, BB, DD, NO, com variação do pH, aplicando os dados experimentais no modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Para Ho & McKay (1999), a aplicação de um modelo de cinética de sorção em sorventes sólidos pode ser questionável devido à heterogeneidade das superfícies dos adsorventes e diversidade de fenômenos de sorção (transporte, reações de superfície etc). Ho & McKay (1999) revisaram criticamente os dados cinéticos publicados para muitos sistemas de sorvato e sorvente, e demonstraram que, na maioria dos casos, o modelo de pseudo-segunda ordem é mais adequado do que o modelo de pseudo-primeira ordem.

De fato, já pelas figuras é possível notar que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor. Além disso, na Tabela 4.3 na qual são apresentados os coeficientes de correlação bem como os parâmetros cinéticos, observa-se que a adsorção do paracetamol nos carvões testados obedece a equação de pseudo-segunda ordem, pois apresenta maiores coeficientes de correlação (R^2) e menor valor de erro associado aos parâmetros.

Comparando os parâmetros da Tabela 4.3, tem-se que para os valores de q_{eq} e k obtidos para os carvões ativados sem funcionalização se encaixa melhor com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, pois está mais próximo do valor experimental e o erros associados são menores, indicando então que processo de quimiossorção é mais favorável. A quimiossorção provavelmente ocorre por interações eletrostáticas entre as regiões com potencial negativo da molécula do paracetamol com os grupos funcionais presentes no carvão ativado.

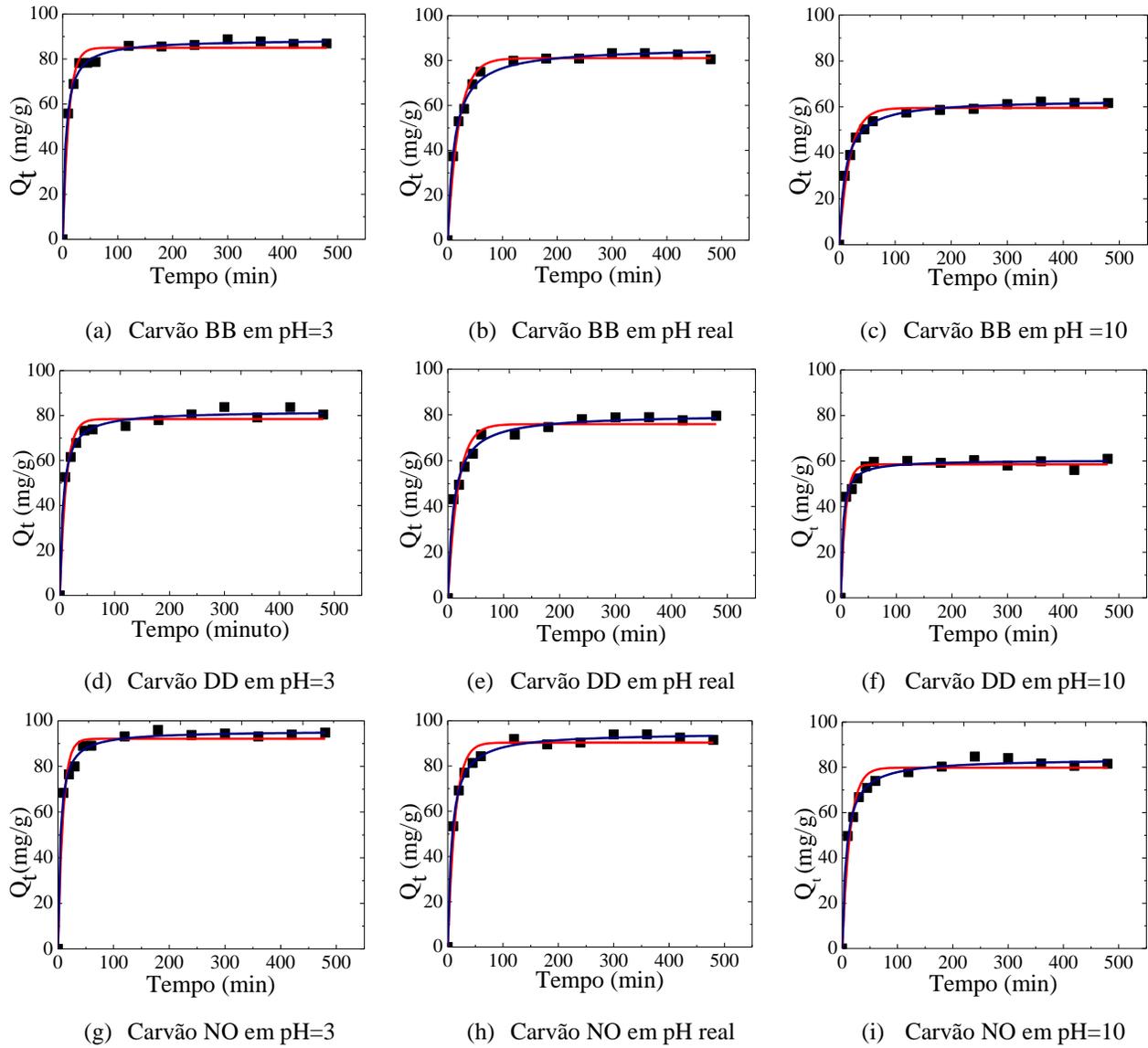


Figura 4.13. Cinética de adsorção do paracetamol em carvões ativados sem funcionalização a 23 °C, em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental)

Tabela 4.3. Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado sem funcionalização, BB, DD e NO em pH iguais a 3, Real e 10. Em que, q_{eq} , é a quantidade de paracetamol adsorvida

| Amostra | pH | Pseudo-primeira ordem | | | Pseudo-segunda ordem | | |
|---------|------|-----------------------|-------------------|--------|----------------------|----------------------|--------|
| | | q_{eq} | k_1 | R^2 | q_{eq} | k_2 | R^2 |
| BB | 3 | 85,0264 ± 1,8277 | 0,09305 ± 0,00816 | 0,9407 | 88,7409 ± 0,6203 | 0,001998 ± 0,0001373 | 0,9961 |
| | Real | 81,0553 ± 1,9842 | 0,09251 ± 0,00292 | 0,9377 | 85,9661 ± 0,8940 | 0,001785 ± 0,0000687 | 0,9934 |
| | 10 | 59,5490 ± 1,9753 | 0,05352 ± 0,00439 | 0,9470 | 63,1790 ± 0,3355 | 0,001389 ± 0,0000530 | 0,9983 |
| DD | 3 | 78,4431 ± 1,4001 | 0,08831 ± 0,01012 | 0,9557 | 82,0664 ± 0,7737 | 0,002005 ± 0,0001289 | 0,9930 |
| | Real | 75,9517 ± 1,6946 | 0,08542 ± 0,00629 | 0,9560 | 80,3335 ± 1,0159 | 0,001910 ± 0,0001091 | 0,9917 |
| | 10 | 54,5865 ± 1,2972 | 0,05142 ± 0,01315 | 0,9521 | 60,4483 ± 0,7914 | 0,001434 ± 0,0001718 | 0,9913 |
| NO | 3 | 90,1381 ± 1,6114 | 0,12021 ± 0,01238 | 0,9625 | 95,6524 ± 0,6897 | 0,002366 ± 0,0001921 | 0,9956 |
| | Real | 89,3318 ± 1,4537 | 0,11449 ± 0,00600 | 0,9507 | 94,7811 ± 0,5791 | 0,002299 ± 0,0001143 | 0,9973 |
| | 10 | 79,8535 ± 1,5185 | 0,07232 ± 0,00788 | 0,9545 | 83,8832 ± 0,7608 | 0,001746 ± 0,0001084 | 0,9940 |

Na investigação realizada por Nabiço (2013), que analisou a influência do pH no processo de adsorção do ácido clofídrico verificou-se que, o aumento do pH prejudica sempre a eficiência de remoção dos carvões para o ácido. Este resultado pareceu estar diretamente relacionado com a especiação da molécula de ácido clofídrico, levando em consideração o seu valor de pKa, pois em pH elevados a molécula está presente em solução exclusivamente na forma desprotonada, enquanto a pH mais baixo a forma maioritária da molécula é a protonada.

Os resultados ao ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentado na Tabela 4.4, confirmam a eficiência de remoção, re , previstos nos resultados experimentais. Para as três amostras investigadas nota-se que o pH influencia nos parâmetros, sendo que o pH igual a 10, apresenta os piores valores, devido a repulsão eletrostática.

O carvão NO tem valores de velocidade inicial de adsorção, h , muito mais elevados do que as amostras DD e BB, quando comparados os ensaios em mesmo pH. O $t_{1/2}$ (tempo de meia vida) confirma os resultados das velocidades iniciais de adsorção, pois quanto maior a velocidade inicial de adsorção, menor é o tempo necessário para reter metade do paracetamol que será adsorvido no equilíbrio.

No trabalho de Figueiro (2012) verificou-se que o carvão de casca de coco utilizado para remoção de ibuprofeno, tem valores de velocidade inicial de adsorção, h , muito mais elevados do que as amostras preparadas a partir da cortiça. O $t_{1/2}$ para as amostras de casca de coco e cortiça foram de 0,0254 e 0,0323 horas, respectivamente, reafirmando que quanto menor o tempo de meia vida maior será a velocidade inicial de adsorção.

Quanto à constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, k_2 , os valores apresentados na Tabela 4.4, aumentam com a diminuição dos valores de pH, para os adsorventes. No entanto, para o mesmo pH, o valor obtido de k_2 , para a amostra NO é sempre mais elevado do que para as amostras BB e DD. Este resultado pode ser, em parte, explicado pelo fato de que a amostra NO apresenta maiores volumes de microporos (poros de transporte), conforme os dados apresentados na Tabela 4.1.

A quantidade de paracetamol que permaneceu na solução em equilíbrio, $C_{e,calc}$, é determinada por balanço de massa usando o $q_{e,calc}$, valor obtido a partir da equação cinética de pseudo-segunda ordem. Os valores apresentados na Tabela 4.4 mostram que, para todos

os adsorventes, $C_{e, calc}$ diminui ligeiramente com a diminuição do pH para 10. No entanto, deve ser enfatizado, que a eficiência de remoção é maior do que 80 % para os carvões BB e DD, uma remoção significativa do paracetamol para os dois menores valores de pH.

Tabela 4.4. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção do paracetamol para as amostras de carvões ativados sem funcionalização

| Amostras | pH | k_2 (g/mg.min) | h (mg/g.min) | $t_{(1/2)}$ (min) | $q_{eq, calc}$ (mg/g) | $C_{e, calc}$ (mg/dm ³) | re (%) |
|----------|------|---------------------|-------------------|----------------------|--------------------------|--|-------------|
| BB | 3 | 0,001998 | 15,7309 | 5,64 | 88,7409 | 8,0297 | 88,89 |
| | Real | 0,001785 | 13,1915 | 6,52 | 85,9661 | 5,3743 | 84,68 |
| | 10 | 0,001389 | 5,5456 | 11,39 | 63,1790 | 18,8100 | 64,68 |
| DD | 3 | 0,002005 | 13,5006 | 6,08 | 82,0664 | 8,9667 | 82,07 |
| | Real | 0,001910 | 12,3268 | 6,23 | 80,3335 | 9,8330 | 80,33 |
| | 10 | 0,001434 | 5,2398 | 11,53 | 60,4483 | 18,1333 | 62,50 |
| NO | 3 | 0,002366 | 21,6463 | 4,41 | 95,6524 | 1,8827 | 96,18 |
| | Real | 0,002299 | 20,6529 | 4,60 | 94,7811 | 4,0682 | 92,16 |
| | 10 | 0,001746 | 12,3561 | 6,79 | 83,8832 | 9,3149 | 81,83 |

$$re = \frac{(C_e - C_{e, calc})}{C_0} \times 100$$

De acordo com a eficiência de remoção (r_e) para o paracetamol os carvões podem ser ordenados na seguinte sequência, NO > BB > DD, estando esta sequência de acordo com o volume de supermicroporos obtido a partir da análise das isotermas de N₂, apresentada na Tabela 4.1.

Estudos previamente realizados sobre a adsorção de compostos farmacêuticos em carvões ativados têm revelado que a quantidade de poluente adsorvida é normalmente diretamente proporcional ao volume de microporos mais largos ($V_{\alpha, super}$) (Mestre *et al.*, 2007; Mestre *et al.*, 2009; Cabrita, Ruiz *et al.*, 2010; Mestre *et al.*, 2010; Mestre *et al.*, 2011).

No trabalho de Mestre *et al* (2009) os valores superiores de adsorção do ibuprofeno, foram obtidos para os carvões ativados comerciais, quando em comparação com os adsorventes derivados de resíduos. Este comportamento foi devido à presença de poros de transporte (mesoporos) na estrutura dos carvões.

Outros fatores podem estar interferindo no processo de adsorção do paracetamol nos carvões ativados sem funcionalização, um destes fatores é o pH no ponto de carga zero. Para todos os ensaios descritos na tabela 4.3 e 4.4, a quantidade adsorvida aumenta quando o pH da solução diminuí para valores abaixo dos pH_{PCZ} , indicando uma interação mais forte da superfície dos carvões sem funcionalização com a forma aniônica do paracetamol.

Nota-se que o pH é um fator crítico que influencia fortemente a remoção do paracetamol. De fato, o paracetamol é um eletrólito fraco ($pK_a = 9,4$ (HILAL & KARICKHOFF, 1995), e assim a sua ionização é fortemente dependente do pH.

Carvões com carga superficial positiva atraem moléculas negativas em solução e carvões com cargas superficiais negativas repelem moléculas negativas. As soluções de paracetamol usadas sem ajuste de pH apresentavam um valor de aproximadamente 5,70. A este pH e a pH igual a 3, a amostra comercial, NO, e as amostras, BB e DD possuem uma carga superficial ligeiramente positiva ($pH < pH_{PCZ}$). A pH igual a 10, todas as amostras apresentaram carga superficial negativa ($pH < pH_{PCZ}$), ocorrendo repulsão eletrostática, o que justifica os piores rendimentos a este pH.

Outro fator significativo é a presença de heteroátomos, que interferem na interação entre o paracetamol e a superfície do carvão. De fato, os resultados da análise elementar dos carvões ativados apresentados na Tabela 4.2 revelam que, a maior capacidade de adsorção do carvão NO para o paracetamol, quando comparado com aos restantes carvões ativados foi devido à presença de grupos superficiais de oxigênio que neste caso parecem interferir negativamente e à presença de grupos superficiais de nitrogênio que interferiram positivamente na capacidade global de adsorção do carvão NO.

A presença de quantidades significativas de nitrogênio em carvões ativados já foi documentada por outros investigadores, revelando que a presença de grupos nitrogênio na estrutura carbonácea dos carvões ativados exerce um efeito muito importante na química global da superfície, assim o carácter global ácido ou básico dependerá das funcionalidades criadas (Bandosz & Ania, 2006; Bandosz, Kante *et al.*, 2012).

4.2.3. Cinética de adsorção dos carvões ativados com funcionalização em HNO₃

Na Figura 4.14 são construídos os gráficos de Q_t x t , ajustados a modelagens não lineares para os carvões, BA, DA, NA, com variação do pH. Na Tabela 4.5 são apresentados os coeficientes de correlação dos ajustes, e os parâmetros cinéticos aos dados experimentais até oito horas dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. De fato, é possível observar que o melhor ajuste é o pseudo-segunda ordem, resultado semelhante ao encontrado para os carvões sem funcionalização.

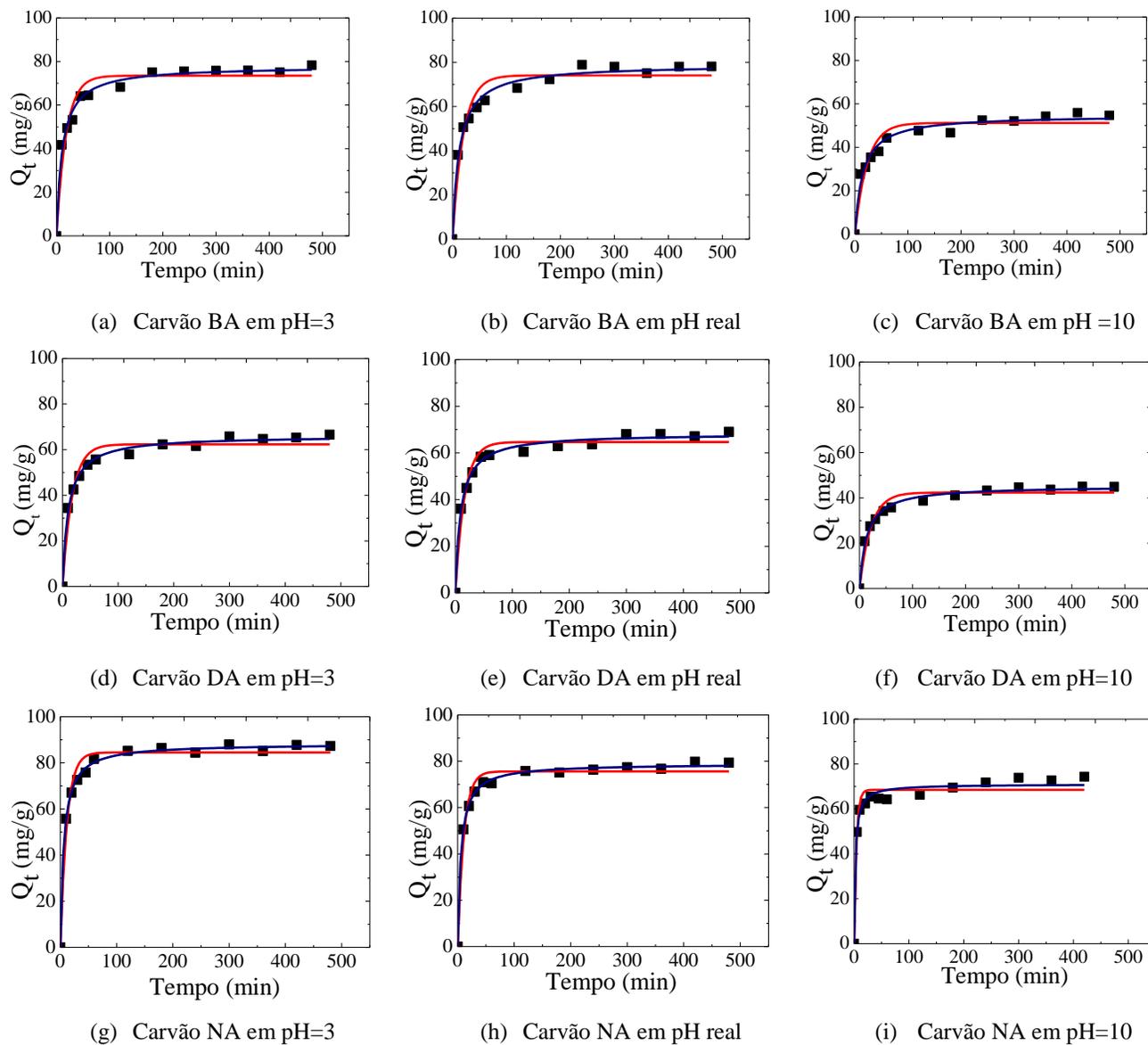


Figura 4.14. Cinética de adsorção do paracetamol em carvões ativados com funcionalização em HNO_3 a 23°C , em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental)

Tabela 4.5. Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado com funcionalização em HNO₃, BA, DA e NA em pH iguais a 3, Real e 10. Em que, q_{eq} , é a quantidade de paracetamol adsorvida

| Amostra | pH | Pseudo-primeira ordem | | | Pseudo-segunda ordem | | |
|---------|------|-----------------------|-------------------|--------|----------------------|----------------------|--------|
| | | q_{eq} | k_1 | R^2 | q_{eq} | k_2 | R^2 |
| BA | 3 | 75,5066 ± 1,7877 | 0,07530 ± 0,00684 | 0,9479 | 78,9511 ± 1,0466 | 0,001411 ± 0,0001742 | 0,9914 |
| | Real | 74,0732 ± 1,9319 | 0,07055 ± 0,00645 | 0,9432 | 77,8604 ± 1,0942 | 0,001352 ± 0,0000987 | 0,9901 |
| | 10 | 51,2135 ± 1,6548 | 0,04491 ± 0,00651 | 0,9280 | 54,7892 ± 1,2403 | 0,000989 ± 0,0001861 | 0,9991 |
| DA | 3 | 57,3525 ± 1,3714 | 0,07166 ± 0,00654 | 0,9569 | 61,1143 ± 0,6766 | 0,001527 ± 0,0001092 | 0,9933 |
| | Real | 56,1436 ± 1,2585 | 0,06828 ± 0,00650 | 0,9552 | 59,3682 ± 0,7447 | 0,001487 ± 0,0001306 | 0,9919 |
| | 10 | 38,3883 ± 1,0491 | 0,03720 ± 0,00556 | 0,9505 | 40,3072 ± 0,5228 | 0,001002 ± 0,0001269 | 0,9924 |
| NA | 3 | 84,6070 ± 1,1186 | 0,09195 ± 0,00893 | 0,9660 | 86,9631 ± 0,4541 | 0,002108 ± 0,0001238 | 0,9974 |
| | Real | 82,5112 ± 1,3395 | 0,08765 ± 0,00872 | 0,9630 | 85,3311 ± 0,5411 | 0,002013 ± 0,0001068 | 0,9971 |
| | 10 | 67,5229 ± 1,2909 | 0,06438 ± 0,03521 | 0,9568 | 71,0137 ± 1,0022 | 0,001533 ± 0,0001030 | 0,9989 |

Em relação aos parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda apresentados na Tabela 4.6, o tempo de meia vida, $t_{1/2}$, é considerado para o carvão NO, o que apresenta melhores características para remover o paracetamol. Para os mesmos resultados de pH os valores das velocidades iniciais de adsorção, h , para os carvões DD, BB, NO, são aproximadamente 2 vezes maior do que os carvões DA, BA e NA. A concentração de paracetamol que permaneceu na solução em equilíbrio, $C_{e,calc}$, é determinada pelo balanço de massa por meio da quantidade de paracetamol adsorvida, $q_{eq,calc}$, e é possível concluir que os carvões BA, DA e NA apresentaram uma ligeira redução se comparados com os carvões BB, DD e NO.

No trabalho de Abdel-Nasser & El-Hendawy (2003), sobre o estudo da influência de oxidação do HNO_3 no carvão ativado preparado a partir do sabugo de milho, para adsorção de fenol, notou-se que o carvão ativado que passou pelo processo oxidativo apresentou um menor remoção de fenol se comparado o carvão ativado in natura. A quantidade adsorvida de fenol foi de 0,230 e 0,355 mmol/g para os carvões tratado com HNO_3 e sem tratamento oxidativo, respectivamente.

No entanto, deve ser também enfatizado, que a eficiência de remoção (r_e) é sempre inferior para os carvões que passaram pelo processo de funcionalização em HNO_3 . O comportamento diferente dos carvões com funcionalização em HNO_3 é, provavelmente, uma consequência direta das características intrínsecas de sua estrutura microporosa, ou seja, o volume supermicroporos (V_{aSuper}), conforme apresentada na tabela 4.1.

De acordo com os dados de adsorção da Figura 4.14 e Tabelas 4.5 e 4.6, a quantidade adsorvida aumentou quando o pH da solução diminui para valores abaixo dos pH_{PZC} . Se compararmos com os carvões ativados sem funcionalização, apresentados na Figura 4.13 e Tabela 4.3, nota-se que ocorreu o mesmo comportamento ao diminuir o pH da solução.

As soluções de paracetamol usadas sem ajuste de pH apresentavam um valor de aproximadamente 5,70. A este pH e a pH igual a 3, a amostra comercial, NA, e as amostras, BA e DA possuem uma carga superficial ligeiramente positiva ($pH < pH_{PCZ}$). A pH igual a 10, todas as amostras apresentaram carga superficial negativa ($pH > pH_{PCZ}$), ocorrendo repulsão eletrostática, o que justifica os piores rendimentos a este pH.

Tabela 4.6. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção do paracetamol para as amostras de carvões ativados com funcionalização em HNO₃

| Amostras | pH | k_2 (g/mg.min) | H (mg/g.min) | $t_{(1/2)}$ (min) | $q_{eq,calc}$ (mg/g) | $C_{e,calc}$ (mg/dm ³) | re (%) |
|----------|------|---------------------|-------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------|
| BA | 3 | 0,001411 | 8,5539 | 9,10 | 78,9511 | 12,9666 | 75,27 |
| | Real | 0,001352 | 8,4274 | 9,39 | 77,8604 | 13,4305 | 74,35 |
| | 10 | 0,0009894 | 2,9583 | 18,48 | 54,7892 | 25,0203 | 52,22 |
| DA | 3 | 0,001527 | 6,6748 | 9,91 | 66,1143 | 18,5460 | 66,45 |
| | Real | 0,001484 | 6,9412 | 10,23 | 68,3682 | 17,2580 | 64,06 |
| | 10 | 0,001002 | 2,0569 | 22,03 | 45,3072 | 25,7377 | 46,81 |
| NA | 3 | 0,002108 | 13,1438 | 6,01 | 78,9632 | 5,6537 | 87,47 |
| | Real | 0,002013 | 12,9512 | 6,82 | 88,3313 | 3,9052 | 91,88 |
| | 10 | 0,001533 | 7,9938 | 11,05 | 71,0137 | 14,4265 | 71,30 |

$$re = \frac{(C_e - C_{e,calc})}{C_0} \times 100$$

Outro fator significativo é a presença de heteroátomos, que interferem na interação entre o paracetamol e a superfície do carvão. De fato, os resultados da análise elementar dos carvões ativados apresentados na Tabela 4.2 revelam que, a maior capacidade de adsorção do carvão NA para o paracetamol, quando comparado com aos restantes carvões ativados, foi devido à presença de grupos superficiais de oxigênio que neste caso parecem interferir negativamente e à presença de grupos superficiais de nitrogênio que interferiram positivamente na capacidade global de adsorção do carvão NA.

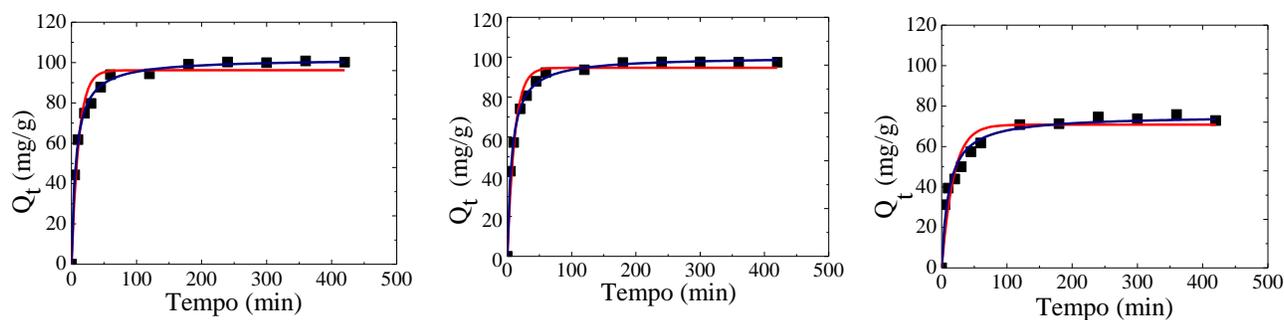
As amostras NA, BA e DA apresentaram menor desempenho de remoção se comparados com as amostras NO, BB e DD, isto também pode ser verificados na Tabela 4.2, em que a quantidade de oxigênio aumentou e de nitrogênio diminuiu após a oxidação destes carvões. Tipicamente, quanto maior é o teor de oxigênio na superfície de um carvão ativado, mais forte é o seu carácter ácido (embora haja grupos básicos com oxigênio) (LEI LI *et al.*, 2002).

No trabalho de Guimarães (2006), o tratamento de carvão ativado com HNO_3 0,1 mol/L aumentou a quantidade de grupos fenólicos e diminuiu a quantidade de grupos básicos em relação ao carvão sem tratamento. Este tratamento provocou oxidação suave da superfície do carvão, pois ocorre a ausência de grupos carboxílicos e lactônicos.

Assim, pode-se concluir que a oxidação em fase líquida, especialmente, quando em contato com ácido forte, conduz à uma fixação de uma grande quantidade de oxigênio na superfície do carvão, com a destruição parcial ou degradação do poros na estrutura destes carvões ativados.

4.2.4. Cinética de adsorção dos carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte

Para investigar o mecanismo de adsorção do paracetamol quanto à ordem dos processos e determinação das constantes de velocidade dos mesmos, para os carvões ativados em atmosfera inerte (BI, DI e NI), os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são empregados. Dessa maneira, os valores referentes a esses modelos estão apresentados na Tabela 4.7, e os gráficos de adsorção do paracetamol em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte são apresentados na Figura 4.15. Pode-se observar que o melhor ajuste encontrado é para o modelo de pseudo-segunda ordem.



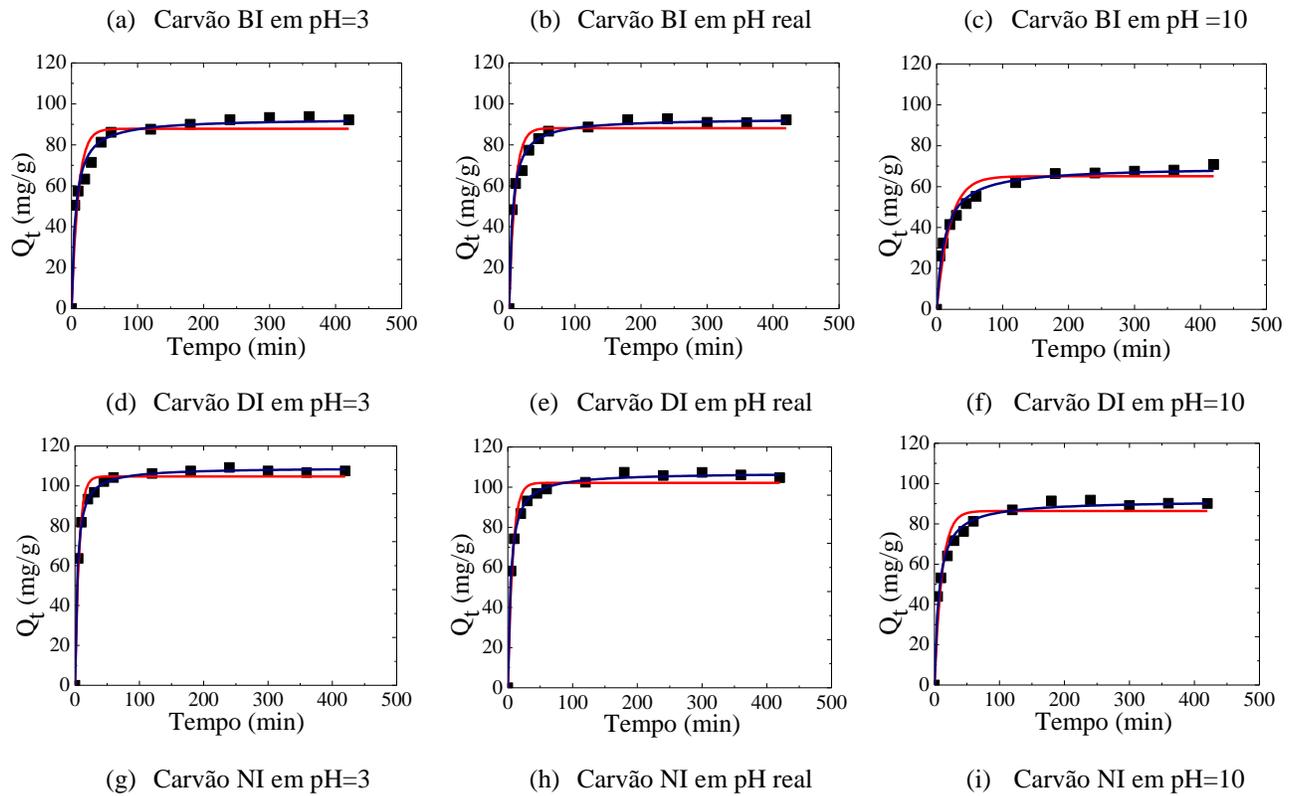


Figura 4.15. Cinética de adsorção do paracetamol em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte a 23 °C, em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental)

Tabela 4.7. Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativados com funcionalização em atmosfera inerte, BI, DI e NI em pH iguais a 3, Real e 10. Em que, q_{eq} , é a quantidade de paracetamol adsorvida

| Amostra | pH | Pseudo-primeira ordem | | | Pseudo-segunda ordem | | |
|---------|------|-----------------------|-------------------|--------|----------------------|----------------------|--------|
| | | q_{eq} | k_1 | R^2 | q_{eq} | k_2 | R^2 |
| BI | 3 | 96,1850 ± 2,0390 | 0,11084 ± 0,01062 | 0,9618 | 101,9769 ± 0,7023 | 0,002432 ± 0,0000722 | 0,9969 |
| | Real | 94,6670 ± 1,6028 | 0,10530 ± 0,00805 | 0,9761 | 100,2019 ± 0,5221 | 0,002395 ± 0,0000540 | 0,9983 |
| | 10 | 70,8182 ± 2,5922 | 0,08523 ± 0,00929 | 0,9325 | 75,4038 ± 0,8513 | 0,002009 ± 0,0001789 | 0,9917 |
| DI | 3 | 87,8405 ± 2,7860 | 0,10288 ± 0,01781 | 0,9094 | 92,9025 ± 0,7532 | 0,002367 ± 0,0001541 | 0,9957 |
| | Real | 88,1494 ± 2,0471 | 0,09931 ± 0,01536 | 0,9487 | 92,9580 ± 0,8655 | 0,002288 ± 0,0001659 | 0,9927 |
| | 10 | 65,0527 ± 2,1903 | 0,07969 ± 0,07600 | 0,9274 | 69,7462 ± 0,8202 | 0,001956 ± 0,0001318 | 0,9924 |
| NI | 3 | 104,7276 ± 1,3775 | 0,1822 ± 0,01411 | 0,9880 | 109,2277 ± 0,3704 | 0,002826 ± 0,0001431 | 0,9990 |
| | Real | 102,1623 ± 1,7881 | 0,1758 ± 0,01477 | 0,9685 | 107,2908 ± 0,5087 | 0,002755 ± 0,0001357 | 0,9983 |
| | 10 | 86,3741 ± 2,3760 | 0,1081 ± 0,01306 | 0,9362 | 91,6486 ± 1,1904 | 0,002143 ± 0,0001451 | 0,9992 |

De acordo com as três amostras de carvões funcionalizadas em atmosfera inerte é possível observar que seguiram mesmo comportamento dos carvões sem funcionalização e com funcionalização em HNO₃. Os ajustes do modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentado na Tabela 4.8 confirmam as eficiências de remoção previstos aos resultados experimentais.

Tabela 4.8. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção do paracetamol para as amostras de carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte

| Amostras | pH | k_2 (g/mg.min) | h (mg/g.min) | $t_{(1/2)}$ (min) | $q_{eq,calc}$ (mg/g) | $C_{e,calc}$ (mg/dm ³) | re (%) |
|----------|------|---------------------|-------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------|
| BI | 3 | 0,002432 | 25,2914 | 4,03 | 101,9769 | 2,9911 | 94,46 |
| | Real | 0,002395 | 24,0468 | 4,16 | 100,2020 | 3,8359 | 92,89 |
| | 10 | 0,002009 | 10,7403 | 7,02 | 75,4038 | 13,6376 | 73,44 |
| DI | 3 | 0,002367 | 20,4303 | 4,54 | 92,9025 | 5,2261 | 89,89 |
| | Real | 0,002288 | 18,9299 | 4,80 | 90,9580 | 8,1596 | 84,79 |
| | 10 | 0,001956 | 9,5159 | 7,32 | 69,7462 | 16,4756 | 67,92 |
| NI | 3 | 0,002826 | 33,7162 | 3,24 | 109,2277 | 1,0420 | 98,13 |
| | Real | 0,002755 | 31,7139 | 3,38 | 107,2908 | 1,0329 | 98,11 |
| | 10 | 0,002143 | 18,0009 | 5,09 | 91,6489 | 5,6390 | 89,04 |

$$re = \frac{(C_e - C_{e,calc})}{C_0} \times 100$$

Para os mesmos resultados de pH os valores das velocidades iniciais de adsorção (h) para os carvões DI, BI, NI, é aproximadamente 2 vezes maior do que os carvões DD, BB e NO, respectivamente. Quanto ao tempo de meia vida ($t_{1/2}$), é considerado, o carvão NI, é o que apresenta melhores características para remover o paracetamol a partir da solução, para todos os ensaios estudados. Tendo em conta, por exemplo, o tempo de meia-vida determinados nos ensaios com pH igual a 10, a amostra DD necessitará o dobro de tempo requerido pela amostra DI para reter a metade do paracetamol que é adsorvido em equilíbrio.

De acordo com a eficiência de remoção (r_e) para o paracetamol os carvões com funcionalização em atmosfera inerte podem ser ordenados na seguinte sequência, NI > BI > DI, estando de acordo com o volume de supermicroporos obtido a partir da análise das isotermas de N₂, apresentada na Tabela 4.1.

A eficiência de remoção (r_e) é sempre superior para os carvões que passaram pelo processo de funcionalização em atmosfera inerte. O comportamento diferente dos carvões com funcionalização em atmosfera inerte é, provavelmente, uma consequência direta das características intrínsecas de sua estrutura microporosa, ou seja, o volume supermicroporoso (V_{aSuper}), conforme apresentada na Tabela 4.1.

Comparando as amostras BI, DI, NI, estas possuem volume de microporos e supermicroporos maiores que os carvões BB, DD e NO, o que certamente favorece a adsorção mais rápida do paracetamol em carvões ativados sem funcionalização.

De acordo com os dados de adsorção da Figura 4.15 e Tabela 4.8, a quantidade adsorvida do paracetamol aumentou quando o pH da solução diminuiu para valores abaixo dos pH_{PCZ}. Comparando com os carvões ativados sem funcionalização, apresentados na Figura 4.13 e Tabela 4.3, os carvões ativados com funcionalização em HNO₃, apresentados na Figura 4.14 e Tabela 4.6, e os carvões ativados em atmosfera inerte nota-se que ocorreu o mesmo comportamento ao diminuir o pH da solução, isto ocorreu possivelmente devido a presença de outros ou novos sítios de adsorção efetivamente disponíveis nessa faixa de pH.

O pH da solução afeta a carga na superfície dos adsorventes assim como influência na ionização de diversos solutos, ou seja, interfere nos íons presentes na solução. 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 espécies aniônicas e catiônicas nos adsorventes é explicada pela adsorção competitiva dos íons H⁺ e OH⁻ com os adsorvatos (HUANG & STUMM, 1973). Uma observação importante disto é que a superfície adsorve favoravelmente ânions com baixo pH na presença de H⁺, ao passo que é mais favorável a cátions a altos pH na presença de OH⁻ (SUEN, 1996).

Outro fator significativo é a presença de heteroátomos, que interferem na interação entre o paracetamol e a superfície do carvão. De fato, os resultados da análise elementar dos carvões ativados apresentados na Tabela 4.2 revelam que, a maior capacidade de adsorção é o carvão NI, seguido do BI e por último o carvão DI. Justificando o maior rendimento destes

carvões, pois há menor presença de grupos superficiais de oxigênio que neste caso 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.

Tal como observado no estudo de Barton *et al.* (1997) a incorporação do oxigênio no processo de funcionalização rendeu aos adsorventes um caráter o ácido, enquanto a remoção de oxigênio através da funcionalização em tratamento térmico rendeu os adsorventes o caráter mais básico.

As amostras NI, BI e DI apresentaram os maiores desempenhos de remoção se comparados com as amostras NO, BB e DD, isto também pode ser justificado a Tabela 4.2, em que a quantidade de oxigênio diminuiu e de nitrogênio aumentou após a funcionalização destes carvões.

O teor de oxigênio nos carvões funcionalizado em HNO_3 é maior do que os carvões funcionalizados em atmosfera inerte. Isso pode significar que as amostras BA, DA e NA são mais ricos em grupos de oxigênio da superfície, o que é confirmado pelos valores inferiores de pH_{PCZ} apresentados na Tabela 4.1.

4.3. Isoterma de adsorção paracetamol

4.3.1. Isoterma de adsorção para os carvões ativados sem funcionalização

As isotermas de adsorção, ou seja, curvas que descrevem o equilíbrio entre a quantidade de paracetamol adsorvida no adsorvente (mg/g) e a quantidade de paracetamol na solução (mg/L), a uma temperatura constante, são mostradas na Figura 4.16.

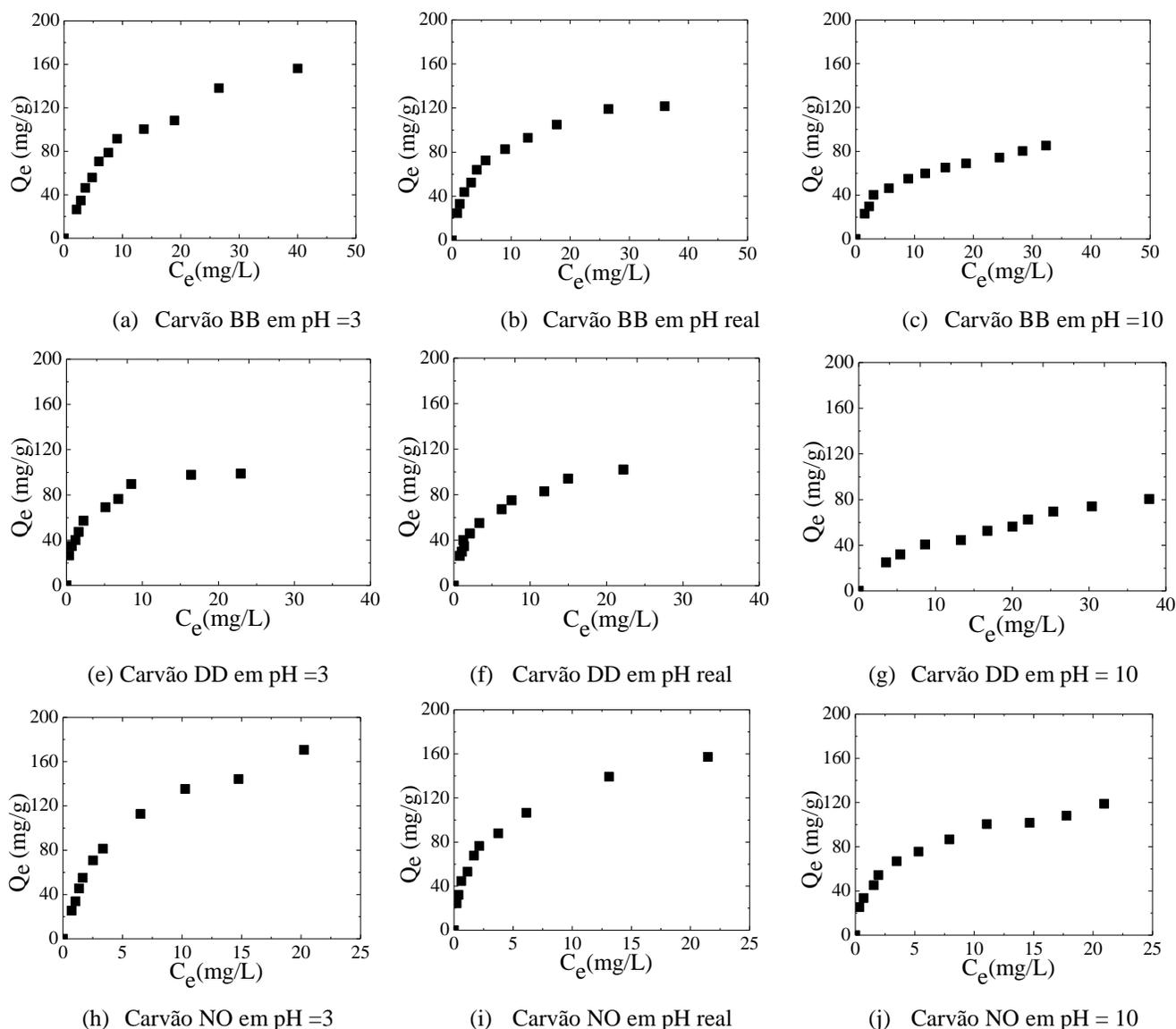


Figura 4.16. Isoterma de adsorção do paracetamol em carvões ativados sem funcionalização a 23 °C, em diferentes valores de pH.

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) e tipo I, de acordo com a IUPAC (1985). Tal associação é uma característica de sólidos microporos, já comentada na seção 2.7, podendo ser relacionado com os fenômenos de adsorção envolvendo interações cooperativa, como condensação capilar ou de múltiplas camadas de adsorção (CHOMA & JARONIEC, 2006).

Analisando a influência do pH, é mais uma vez notório, que o aumento do pH provoca uma diminuição significativa na eficiência de remoção dos carvões. De fato, as curvaturas

das isotermas são mais acentuadas em pH 3, seguido por pH real e por último pH 10. Este comportamento está relacionado com o pKa do farmaco em estudo e a química superficial destes carvões, contribuindo dessa forma para diminuição ou aumento da eficiência de remoção (Mestre *et al.*, 2009, Cabrita *et al.*, 2010)

Como se pode observar na Figura 4.16 o carvão ativado NO é o que apresenta uma maior capacidade de adsorção, seguido do BB e por fim o DD. A capacidade de adsorção desses adsorventes pode estar relacionada ao tamanho de diâmetro médio de poros, conforme apresentado na Tabela 4.1 e Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, pois o carvão NO apresenta-se predominantemente microporoso o que pode facilitar a difusão das moléculas nos sítios de adsorção (Cabrita *et al.*, 2010).

Os parâmetros obtidos pelos modelo de Langmuir e de Freundlich juntamente com os coeficientes de correlação das linearizações (R^2), teste qui-quadrado (χ^2) e o qui-quadrado reduzido ($\chi^2_{reduzido}$) são apresentados na Tabela 4.9 e 4.10, respectivamente.

Tabela 4.9. Parâmetros das isotermas de Freundlich, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização

| Amostras | pH | k_F | $1/n$ | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|---------|--------|--------|----------|---------------------|
| BB | 3 | 36,6483 | 0,3514 | 0,9702 | 6,33 | 65,32 |
| | Real | 35,1160 | 0,3671 | 0,9787 | 6,66 | 60,22 |
| | 10 | 23,8718 | 0,4946 | 0,9905 | 4,51 | 45,36 |
| DD | 3 | 28,8695 | 0,4191 | 0,9744 | 7,81 | 82,22 |
| | Real | 25,7095 | 0,4294 | 0,9780 | 7,55 | 87,25 |
| | 10 | 13,0305 | 0,5154 | 0,9924 | 5,22 | 51,22 |
| NO | 3 | 56,2326 | 0,2646 | 0,9794 | 5,89 | 55,36 |
| | Real | 53,3681 | 0,2839 | 0,9807 | 6,39 | 40,25 |
| | 10 | 41,4025 | 0,3862 | 0,9718 | 6,62 | 50,55 |

Tabela 4.10. Parâmetros das isothermas de Langmuir, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização

| Amostras | pH | q_m | k_L | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|----------|--------|--------|----------|---------------------|
| BB | 3 | 141,4451 | 0,3166 | 0,9859 | 5,01 | 62,33 |
| | Real | 135,3255 | 0,2856 | 0,9914 | 4,23 | 48,15 |
| | 10 | 91,3526 | 0,1854 | 0,9784 | 8,56 | 75,62 |
| DD | 3 | 103,7940 | 0,2294 | 0,9818 | 5,55 | 57,32 |
| | Real | 107,7422 | 0,2622 | 0,9880 | 5,91 | 55,66 |
| | 10 | 77,7512 | 0,0913 | 0,9744 | 10,25 | 81,26 |
| NO | 3 | 171,2163 | 0,4331 | 0,9942 | 3,01 | 27,58 |
| | Real | 163,4092 | 0,4161 | 0,9901 | 3,63 | 31,23 |
| | 10 | 122,7563 | 0,2566 | 0,9888 | 5,00 | 40,12 |

Segundo os parâmetro R^2 , χ^2 e $\chi^2_{reduzido}$, para as isothermas utilizando NO, a equação de Langmuir apresenta melhor ajuste para todos os ensaios. Para os carvões ativados BB e DD apresentam um melhor ajuste para a equação Langmuir, nos ensaios utilizando o pH igual a 3 e real.

São encontrados na literatura trabalhos de adsorção de fármacos em carvão ativado, em que o modelo de Langmuir apresenta melhor ajuste aos dados experimentais. Cabrita *et al.* (2010) obtiveram isothermas para a adsorção de paracetamol em resíduos de cortiça e caroço de pêsego. O modelo de Langmuir foi também o quer melhor se ajustou.

Mestre *et al.* (2009) estudaram a remoção do ibuprofeno em carvão ativado preparado a partir de resíduos da cortiça e plásticos e obtiveram que o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste. 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 dm³/mg para os carvões de cortiça e plástico, respectivamente, o que sugere a afinidade de adsorção do ibuprofeno para

ambos adsorventes. Isto pode ser atribuído às características porosas de ambos carvões, mais precisamente, aos elevados volume de supermicroporoso, $V_{\alpha\text{Super}}$.

Além disso, é sabido que o modelo de Langmuir pode representar com sucesso os dados de equilíbrio em que o processo de quimissorção é predominante, formando uma monocamada do adsorvato no adsorvente. Possivelmente, a monocamada ocorre devido às fortes forças eletrostáticas (íon-dipolo), envolvendo o carvão e as molécula. Por outro lado, não é possível descartar a possibilidade da formação de camadas múltiplas, características do modelo de Freundlich que possivelmente ocorre por ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals (SALEM, 2010).

Nota-se que os valores de χ^2 e $\chi_{reduzido}^2$ obtidos no ajuste pela Langmuir são inferiores aos obtidos com o ajuste à equação de Freundlich, assim, e uma vez que a equação de Langmuir é uma equação teórica e portanto os seus parâmetros têm um significado físico bem definido, esta isoterma apresenta os melhores ajustes.

Pela análise dos resultados dos parâmetros de Langmuir obtidos, apresentados na Tabela 4.12, é possível ordenar os carvões ativados comparando-os em mesmo valores de pH e capacidade de adsorção na monocamada (q_m). De acordo com a capacidade de adsorção na monocamada (q_m), tem-se que, $\text{NO} > \text{BB} > \text{DD}$, o que está de acordo as propriedades texturais determinados por adsorção de N_2 para estes três adsorventes, conforme apresentado na Tabela 4.1.

Nota-se que o volume de supermicroporos ($V_{\alpha\text{Super}}$) é maior para o carvão ativado, NO, seguido do BB, e por fim, DD, que é compatível com a capacidade de adsorção na monocamada (q_m).

Como já mencionado no tópico 2.7.1, a constante de Langmuir (k_L) é uma medida da afinidade. Deste modo, de acordo com os valores de k_L apresentados na Tabela 4.12, se comparar os carvões ativados em um mesmo valor de pH, observa-se que o carvão ativado NO é o que apresenta maior afinidade para o paracetamol, seguido do carvão ativado BB e por fim, DD.

A fim de obter um ajuste que representasse de forma mais precisa os dados de equilíbrio, foram avaliados também outros modelos que incorporam Langmuir e Freundlich em pH 3, real e 10. Nas Tabelas 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14, são apresentados os valores dos parâmetros das equações de Temkin, Sips, Tóth, e Redlich-Peterson.

Tabela 4.11. Parâmetros das isotermas de Temkin, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização

| Amostras | pH | B (mg/g) | k_t (L/mg) | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|-------------------|------------------|--------|----------|---------------------|
| BB | 3 | 34,0024 ± 12,3612 | 10,7872 ± 5,3652 | 0,9896 | 4,02 | 38,26 |
| | Real | 27,5106 ± 13,3690 | 9,4272 ± 4,3360 | 0,9957 | 4,66 | 45,62 |
| | 10 | 19,1340 ± 9,3336 | 3,1435 ± 1,8555 | 0,9914 | 7,88 | 60,15 |
| DD | 3 | 19,0996 ± 15,2235 | 8,7345 ± 3,3652 | 0,9845 | 5,19 | 45,17 |
| | Real | 22,3039 ± 11,2585 | 7,8850 ± 4,2510 | 0,9915 | 4,98 | 42,01 |
| | 10 | 13,9859 ± 6,3365 | 2,6823 ± 1,0250 | 0,9705 | 10,33 | 70,25 |
| NO | 3 | 43,2323 ± 11,2541 | 12,1328 ± 4,2021 | 0,9937 | 2,54 | 15,66 |
| | Real | 39,5582 ± 10,236 | 12,9629 ± 3,3365 | 0,9799 | 2,99 | 18,57 |
| | 10 | 22,8423 ± 9,3658 | 6,2228 ± 3,6955 | 0,9831 | 6,33 | 33,25 |

Tabela 4.12. Parâmetros das isotermas de Sips, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização

| Amostras | pH | q_s (mg/g) | K_s (L/mg) | b_s | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|--------------------|-----------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BB | 3 | 185,0080 ± 50,2550 | 0,2831 ± 0,2214 | 0,7421 ± 0,3226 | 0,9845 | 4,68 | 50,45 |
| | Real | 163,5772 ± 39,6339 | 0,2037 ± 0,2541 | 0,7554 ± 0,4127 | 0,9971 | 3,85 | 44,22 |
| | 10 | 137,8159 ± 22,3652 | 0,1365 ± 0,1425 | 0,5348 ± 0,2225 | 0,9918 | 6,23 | 65,66 |
| DD | 3 | 139,0999 ± 53,2142 | 0,2009 ± 0,2235 | 0,6115 ± 0,3625 | 0,9890 | 5,23 | 55,23 |
| | Real | 135,9991 ± 49,9962 | 0,2113 ± 0,2001 | 0,5805 ± 0,3966 | 0,9935 | 4,99 | 52,11 |
| | 10 | 107,5525 ± 30,2224 | 0,0525 ± 0,0125 | 0,4842 ± 0,3335 | 0,9914 | 8,25 | 70,58 |
| NO | 3 | 223,8588 ± 50,3320 | 0,2924 ± 0,1255 | 0,8895 ± 0,2225 | 0,9946 | 2,12 | 20,12 |
| | Real | 227,1409 ± 45,3221 | 0,3227 ± 0,1422 | 0,8525 ± 0,1958 | 0,9973 | 2,85 | 23,85 |
| | 10 | 196,9136 ± 42,0024 | 0,2025 ± 0,0963 | 0,6201 ± 0,1778 | 0,9953 | 5,04 | 30,22 |

Tabela 4.13. Parâmetros das isotermas de Tóth, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização

| Amostras | pH | q_{to} (mg/g) | k_{to} (L/mg) | n_{to} | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|--------------------|--------------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BB | 3 | 228,4242 ± 55,2636 | 1,1322 ± 0,6222 | 0,8119 ± 0,1595 | 0,9910 | 3,25 | 24,36 |
| | Real | 180,8313 ± 41,2622 | 1,0971 ± 0,5632 | 0,7831 ± 0,2254 | 0,9912 | 2,47 | 29,36 |
| | 10 | 159,9193 ± 60,3698 | 0,8471 ± 0,5990 | 0,6736 ± 0,2001 | 0,9923 | 6,24 | 48,36 |
| DD | 3 | 163,1471 ± 60,3337 | 1,2605 ± 0,5526 | 0,5158 ± 0,2636 | 0,9880 | 4,89 | 33,66 |
| | Real | 160,2003 ± 57,9952 | 0,9952 ± 0,6693 | 0,4301 ± 0,2014 | 0,9937 | 4,58 | 39,36 |
| | 10 | 124,3333 ± 45,3265 | 0,8545 ± 0,7455 | 0,2523 ± 0,1022 | 0,9911 | 8,56 | 58,61 |
| NO | 3 | 244,0987 ± 56,6321 | 1,3195 ± 0,3669 | 0,9432 ± 0,1325 | 0,9950 | 0,79 | 15,33 |
| | Real | 237,3658 ± 49,3325 | 1,1955 ± 0,4582 | 0,9706 ± 0,1952 | 0,9915 | 1,25 | 12,25 |
| | 10 | 201,2254 ± 36,5526 | 0,9121 ± 0,4552 | 0,7958 ± 0,1522 | 0,9953 | 2,69 | 21,59 |

Tabela 4.14. Parâmetros das isotermas de Redlich-Peterson, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização

| Amostras | pH | q_r (mg/g) | k_R (L/mg) | n_R | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|--------------------|-----------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BB | 3 | 190,1168 ± 50,2225 | 0,5426 ± 0,1745 | 0,5903 ± 0,2254 | 0,9995 | 1,25 | 18,63 |
| | Real | 180,8313 ± 45,2366 | 0,4971 ± 0,1365 | 0,5831 ± 0,2798 | 0,9992 | 1,56 | 20,17 |
| | 10 | 135,9054 ± 41,9857 | 0,2580 ± 0,1585 | 0,3416 ± 0,2141 | 0,9931 | 2,66 | 25,66 |
| DD | 3 | 163,1471 ± 57,6663 | 0,3106 ± 0,1122 | 0,4158 ± 0,2985 | 0,9990 | 0,78 | 15,36 |
| | Real | 151,3191 ± 70,3333 | 0,2900 ± 0,2011 | 0,3578 ± 0,2474 | 0,9940 | 1,88 | 18,77 |
| | 10 | 102,3366 ± 40,2541 | 0,1545 ± 0,0985 | 0,2145 ± 0,0998 | 0,9911 | 3,01 | 26,59 |
| NO | 3 | 244,0987 ± 20,2214 | 0,7195 ± 0,3322 | 0,7431 ± 0,1025 | 0,9990 | 0,58 | 12,54 |
| | Real | 237,5958 ± 26,3798 | 0,7214 ± 0,2141 | 0,7290 ± 0,2034 | 0,9978 | 0,67 | 18,26 |
| | 10 | 192,3333 ± 15,3201 | 0,5111 ± 0,3685 | 0,5847 ± 0,1522 | 0,9991 | 1,85 | 22,01 |

Os modelos Temkin, Sips, Tóth, e Redlich-Peterson apresentaram um bom ajuste em relação a R^2 , χ^2 e $\chi^2_{reduzido}$. Por outro lado, apresentaram erros significativos associados aos parâmetros, que mostra uma inconsistência física destes modelos.

É interessante notar que em muitos estudos aplicam as equações de Redlich-Peterson, Sips, Temkin e Toth para isotermas de sistemas sólido-líquido em carvões ativados (Bercic *et al.*, 1996; Ho *et al.*, 2002; Allen *et al.*, 2003; Richard *et al.*, 2009). Porém nestes estudos apenas se procura a isoterma que melhor se ajusta aos dados experimentais não sendo realizadas interpretação dos parâmetros obtidos e do seu significado físico, o que é um ajuste pobre.

Assim sendo, com base nos resultados obtidos conclui-se que para a adsorção de paracetamol em carvão ativado sem funcionalização, Langmuir é o modelo que melhor representa os dados experimentais.

4.3.2. Isoterma de adsorção para os carvões ativados com funcionalização em HNO_3

As isotermas de adsorção do paracetamol utilizando os carvões ativados com funcionalização em HNO_3 mostram um comportamento diferente daquele observado com carvões ativados sem funcionalização, em relação a quantidade adsorvida de paracetamol no equilíbrio, conforme pode ser visto na Figura 4.17.

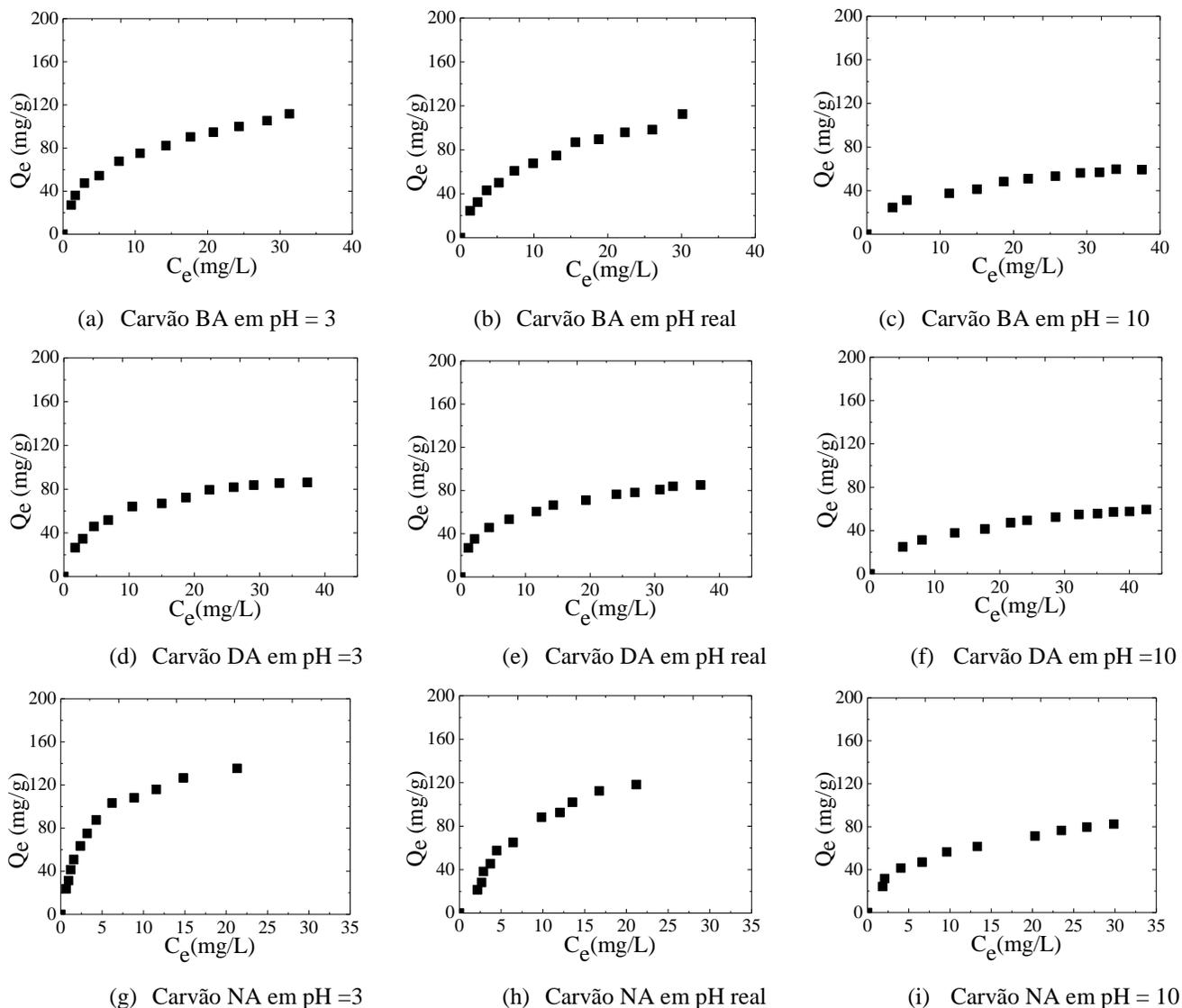


Figura 4.17. Isoterma de adsorção do paracetamol em carvões ativados com funcionalização em HNO_3 a $23\text{ }^\circ\text{C}$, em diferentes valores de pH.

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) e tipo I, de acordo com a IUPAC (1985).

Analisando a influência do pH, é mais uma vez notório, que o aumento do pH provoca uma diminuição significativa na eficiência de remoção dos carvões. Este comportamento está relacionado com o pKa do farmaco em estudo e a química superficial destes carvões, contribuindo dessa forma para diminuição ou aumento da eficiência de remoção (Mestre *et al.*, 2009, Cabrita *et al.*, 2010)

Os parâmetros obtidos pelas linearizações as isotermas Freundlich e Langmuir, são apresentados nas Tabelas 4.15 e 4.16, respectivamente, juntamente com os coeficientes de correlação das linearizações (R^2) análise não linear pelo teste do qui-quadrado (χ^2) e o qui-quadrado reduzido ($\chi^2_{reduzido}$).

Tabela 4.15. Parâmetros das isotermas de Freundlich, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO₃

| Amostras | pH | k_F | $1/n$ | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|---------|--------|--------|----------|---------------------|
| BA | 3 | 26,7701 | 0,4427 | 0,9921 | 8,00 | 72,33 |
| | Real | 23,2265 | 0,4503 | 0,9937 | 8,23 | 73,31 |
| | 10 | 15,7883 | 0,6124 | 0,9918 | 5,27 | 52,23 |
| DA | 3 | 22,2393 | 0,4430 | 0,9865 | 10,23 | 102,66 |
| | Real | 21,1410 | 0,4613 | 0,9875 | 9,66 | 98,63 |
| | 10 | 9,7259 | 0,5942 | 0,9970 | 6,33 | 67,63 |
| NA | 3 | 43,7916 | 0,3851 | 0,9912 | 6,61 | 64,58 |
| | Real | 20,6181 | 0,3965 | 0,9905 | 5,99 | 59,63 |
| | 10 | 23,0686 | 0,4381 | 0,9939 | 5,14 | 57,33 |

Tabela 4.16. Parâmetros das isotermas de Langmuir, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO₃

| Amostras | pH | q_m (mg/g) | k_L (L/mg) | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|----------|------|-----------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BA | 3 | 121,8298 | 0,1917 | 0,9772 | 10,23 | 112,33 |
| | Real | 123,3397 | 0,2069 | 0,9832 | 9,11 | 104,87 |
| | 10 | 71,0549 | 0,1206 | 0,9802 | 9,78 | 115,39 |
| DA | 3 | 97,9478 | 0,1796 | 0,9929 | 6,78 | 98,63 |
| | Real | 91,7310 | 0,1526 | 0,9918 | 15,66 | 76,33 |
| | 10 | 64,2605 | 0,0647 | 0,9925 | 5,65 | 56,99 |
| NA | 3 | 154,0709 | 0,2984 | 0,9823 | 8,85 | 65,36 |
| | Real | 161,1426 | 0,2817 | 0,9891 | 8,01 | 69,65 |
| | 10 | 93,4222 | 0,1802 | 0,9823 | 9,26 | 58,99 |

Segundo os parâmetro R^2 , χ^2 e $\chi^2_{reduzido}$, os resultados obtidos pelas isotermas de adsorção do paracetamol usando o carvão NA e BA a equação de Freundlich apresenta os melhores ajustes para todos os ensaios.

De acordo, com a capacidade de adsorção na monocamada (q_m), para um mesmo valor de pH, tem-se que, NA > BA > DA, o que está de acordo as propriedade texturais determinados por adsorção de N₂ para estes três adsorventes, conforme apresentado na Tabela 4.1. De acordo com as propriedade texturais apresentadas na Tabela 4.1, há uma redução dos valores para os carvões após tratamento oxidativo, isto ocorre devido a diminuição das suas propriedades texturais, como os parâmetros, A_{BET} e V_{αSuper}.

O decréscimo que se observa no volume poroso deve-se fundamentalmente à diminuição do volume associado aos microporos mais largos (V_{αSuper}). Esta conclusão está de acordo com os resultados encontrados na literatura referentes à propriedade textural quando em tratamentos oxidativos e também devido à destruição das paredes dos poros e/ou ao estreitamento das aberturas dos poros devido à fixação de grupos superficiais oxigenados (Ania *et al.*, 2011; Ruiz *et al.*, 2010; Carzola-Amorós *et al.*, 1998).

De fato, os carvões, NA, BA e DA, apresentam a mesma tendência já previamente discutida anteriormente, encontrados por meio das análises dos resultados cinéticos, confirmando a mesma influência na remoção do paracetamol em solução. Este comportamento está relacionado com a química superficial destes carvões e pKa do paracetamol.

A fim de obter um ajuste que representasse de forma mais precisa os dados de equilíbrio, foram avaliados também outros modelos que incorporam Langmuir e Freundlich em pH 3, real e 10. Nas Tabelas 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20, são apresentados os valores dos parâmetros das equações de Temkin, Sips, Tóth, e Redlich-Peterson.

Tabela 4.17. Parâmetros das isotermas de Temkin, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO₃

| Amostras | pH | B (mg/g) | k_t (L/mg) | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|-------------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BA | 3 | 24,7177 ± 11,2500 | 2,2574 ± 1,2222 | 0,9889 | 6,63 | 70,56 |
| | Real | 27,6675 ± 15,3365 | 1,3739 ± 0,9965 | 0,9805 | 5,89 | 72,25 |
| | 10 | 15,2101 ± 8,3325 | 1,2909 ± 1,0755 | 0,9889 | 9,23 | 86,34 |
| DA | 3 | 20,3453 ± 13,3325 | 2,0058 ± 1,3254 | 0,9966 | 4,56 | 61,25 |
| | Real | 16,9387 ± 9,3652 | 1,6330 ± 0,9667 | 0,9852 | 6,25 | 65,89 |
| | 10 | 11,5478 ± 14,2250 | 0,8154 ± 0,5692 | 0,9957 | 5,01 | 67,85 |
| NA | 3 | 33,1810 ± 5,3625 | 3,0072 ± 1,2033 | 0,9964 | 3,56 | 38,25 |
| | Real | 30,8208 ± 9,3658 | 2,7846 ± 1,0955 | 0,9947 | 3,01 | 35,25 |
| | 10 | 19,7109 ± 7,3362 | 1,9536 ± 0,9625 | 0,9919 | 5,14 | 47,58 |

Tabela 4.18. Parâmetros das isotermas de Sips, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO₃

| Amostras | pH | q_s (mg/g) | K_s (L/mg) | b_s | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|----------|------|--------------------|-----------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BA | 3 | 120,3381 ± 26,3655 | 0,0893 ± 0,0552 | 0,4857 ± 0,1533 | 0,9978 | 8,23 | 95,58 |
| | Real | 116,1970 ± 28,2850 | 0,0720 ± 0,0457 | 0,5826 ± 0,1147 | 0,9945 | 7,56 | 90,46 |
| | 10 | 88,8829 ± 23,3200 | 0,0282 ± 0,0165 | 0,4040 ± 0,1887 | 0,9942 | 8,88 | 80,56 |
| DA | 3 | 108,6069 ± 24,2227 | 0,0631 ± 0,0100 | 0,4373 ± 0,1985 | 0,9916 | 5,63 | 90,25 |
| | Real | 99,0559 ± 20,1442 | 0,0505 ± 0,0118 | 0,4445 ± 0,2117 | 0,9910 | 6,26 | 85,36 |
| | 10 | 69,9751 ± 15,3355 | 0,0354 ± 0,0085 | 0,3491 ± 0,1177 | 0,9919 | 8,36 | 95,22 |
| NA | 3 | 153,8714 ± 15,3366 | 0,3985 ± 0,1522 | 0,9925 ± 0,0888 | 0,9971 | 4,59 | 51,11 |
| | Real | 149,2637 ± 12,2544 | 0,3790 ± 0,2547 | 1,2658 ± 0,0954 | 0,9911 | 4,99 | 57,36 |
| | 10 | 116,6253 ± 20,3227 | 0,2187 ± 0,2001 | 0,5295 ± 0,2222 | 0,9948 | 6,61 | 68,33 |

Tabela 4.19. Parâmetros das isotermas de Tóth, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO₃

| Amostras | pH | q_{to} (mg/g) | k_{to} (L/mg) | n_{to} | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|--------------------|--------------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BA | 3 | 165,3666 ± 30,2257 | 0,8447 ± 0,2252 | 0,6668 ± 0,2214 | 0,9979 | 3,33 | 18,63 |
| | Real | 154,3695 ± 33,3698 | 0,7204 ± 0,3325 | 0,6257 ± 0,2001 | 0,9946 | 1,99 | 14,23 |
| | 10 | 112,1414 ± 40,3657 | 0,5111 ± 0,2758 | 0,4451 ± 0,2741 | 0,9942 | 2,39 | 32,69 |
| DA | 3 | 129,5592 ± 41,5268 | 0,4824 ± 0,2001 | 0,5783 ± 0,2699 | 0,9916 | 2,37 | 23,79 |
| | Real | 121,2247 ± 37,3667 | 0,5235 ± 0,1859 | 0,4965 ± 0,2227 | 0,9923 | 2,14 | 20,12 |
| | 10 | 89,3624 ± 22,3698 | 0,3625 ± 0,2565 | 0,2897 ± 0,1541 | 0,9979 | 1,35 | 12,36 |
| NA | 3 | 184,4593 ± 33,3325 | 1,2086 ± 0,3221 | 0,8792 ± 0,1144 | 0,9971 | 1,25 | 15,22 |
| | Real | 192,3666 ± 40,6996 | 1,1124 ± 0,2758 | 0,8494 ± 0,1327 | 0,9900 | 0,95 | 9,63 |
| | 10 | 152,7454 ± 34,3452 | 0,7617 ± 0,2667 | 0,6397 ± 0,1210 | 0,9910 | 1,97 | 18,97 |

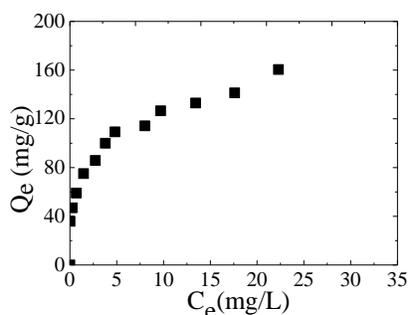
Tabela 4.20. Parâmetros das isotermas de Redlich-Peterson, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO₃

| Amostras | pH | q_r (mg/g) | k_R (L/mg) | n_R | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|--------------------|-----------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BA | 3 | 135,6662 ± 15,2225 | 0,3847 ± 0,1002 | 0,4216 ± 0,2211 | 0,9979 | 1,88 | 22,18 |
| | Real | 130,2478 ± 17,3579 | 0,3569 ± 0,0998 | 0,3789 ± 0,1755 | 0,9947 | 2,22 | 24,68 |
| | 10 | 85,6749 ± 20,3245 | 0,1857 ± 0,1224 | 0,2598 ± 0,1227 | 0,9942 | 3,34 | 30,24 |
| DA | 3 | 105,0834 ± 10,2258 | 0,2560 ± 0,1302 | 0,2874 ± 0,2004 | 0,9966 | 2,01 | 24,99 |
| | Real | 100,2251 ± 12,3337 | 0,2254 ± 0,0985 | 0,2851 ± 0,1944 | 0,9991 | 2,56 | 27,84 |
| | 10 | 75,8989 ± 15,9652 | 0,1114 ± 0,1141 | 0,1524 ± 0,0997 | 0,9978 | 3,78 | 37,59 |
| NA | 3 | 165,1392 ± 8,3692 | 0,4958 ± 0,0785 | 0,6214 ± 0,2354 | 0,9985 | 1,45 | 15,33 |
| | Real | 159,3325 ± 7,3338 | 0,4566 ± 0,0995 | 0,6022 ± 0,1963 | 0,9978 | 1,59 | 17,94 |
| | 10 | 101,2477 ± 5,3695 | 0,3522 ± 0,0458 | 0,4257 ± 0,1124 | 0,9959 | 2,22 | 26,33 |

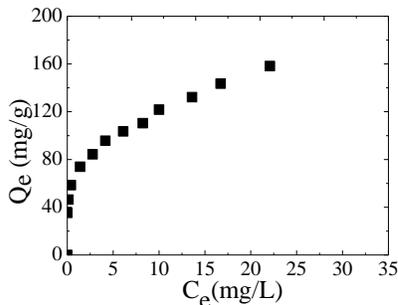
Os modelos Temkin, Sips, Tóth, e Redlich-Peterson apresentaram um bom ajuste em relação a R^2 , χ^2 e $\chi^2_{reduzido}$. Por outro lado, apresentaram erros significativos associados os parâmetros, que mostra uma inconsistência física destes modelos.

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

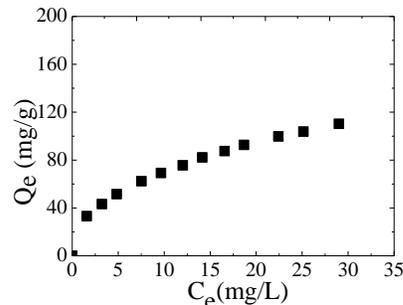
As isotermas utilizadas para descrever o comportamento da adsorção do paracetamol utilizando os carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte mostram um comportamento diferente daquele observado com carvões ativados sem funcionalização e com funcionalização em HNO_3 , conforme pode ser visto na Figura 4.20. Analisando os ensaios no mesmo valor de pH, o carvão ativado NI apresenta maior capacidade de adsorção, seguido do carvão BI e por fim o carvão DI.



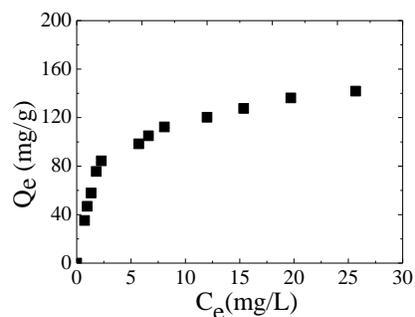
(a) Carvão BI em pH = 3



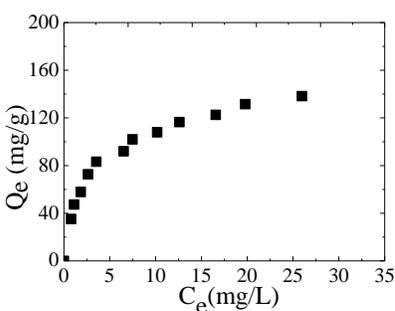
(b) Carvão BI em pH real



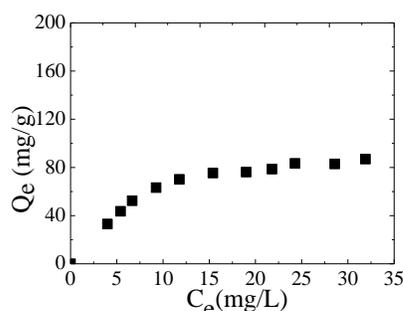
(c) Carvão BI em pH = 10



(d) Carvão DI em pH = 3



(e) Carvão DI em pH real



(f) Carvão DI em pH = 10

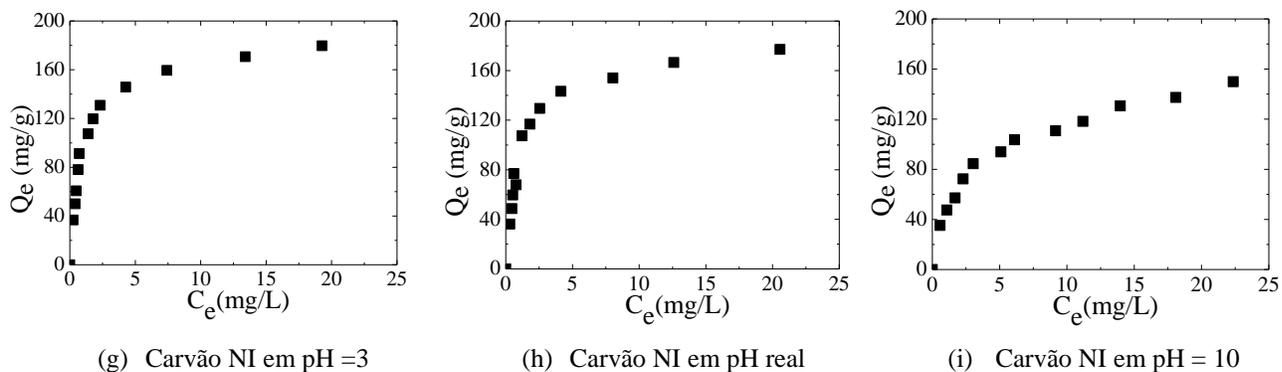


Figura 4.18. Isotherma de adsorção do paracetamol em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte, a 23 °C, em diferentes valores de pH.

Nota-se que o comportamento das isothermas para todos os carvões em estudos é favorável, e a inclinação inicial das isothermas obtidas pode ser classificada como sendo do tipo L, de acordo com Giles et al. (1960) e tipo I, de acordo com a IUPAC (1985).

Analisando a influência do pH é mais uma vez notório que o aumento do pH provoca uma diminuição significativa na eficiência de remoção de ambos os carvões, este comportamento está relacionado com o pKa e a química superficial destes carvões, contribuindo para o aumento ou diminuição da eficiência de remoção, conforme discutido anteriormente na análise dos dados cinéticos.

Os parâmetros obtidos pelas isothermas Freundlich e Langmuir, são apresentados nas Tabelas 4.21 e 4.22, respectivamente, juntamente com os coeficientes de correlação das linearizações, R^2 , análise não linear pelo teste do qui-quadrado, χ^2 , e o qui-quadrado reduzido, $\chi^2_{reduzido}$.

Tabela 4.21. Parâmetros das isotermas de Freundlich, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte

| Amostras | pH | k_F | $1/n$ | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------------|-----------|----------|--------|--------|----------|---------------------|
| BI | 3 | 69,7738 | 0,2456 | 0,9845 | 2,01 | 32,55 |
| | Real | 69,9632 | 0,2536 | 0,9856 | 3,25 | 36,81 |
| | 10 | 26,58198 | 0,4236 | 0,9917 | 1,79 | 22,69 |
| DI | 3 | 56,42079 | 0,2988 | 0,9642 | 3,29 | 38,95 |
| | Real | 49,79591 | 0,3260 | 0,9832 | 4,15 | 42,36 |
| | 10 | 25,7731 | 0,3635 | 0,9602 | 6,31 | 47,12 |
| NI | 3 | 89,6153 | 0,1833 | 0,9233 | 1,77 | 21,63 |
| | Real | 84,9449 | 0,1934 | 0,9112 | 1,95 | 26,37 |
| | 10 | 51,7190 | 0,2633 | 0,9873 | 3,33 | 38,69 |

Tabela 4.22. Parâmetros das isotermas de Langmuir, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inert

| Amostras | pH | q_m (mg/g) | k_L (L/mg) | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|-----------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BI | 3 | 157,7921 | 0,7181 | 0,9943 | 1,56 | 28,26 |
| | Real | 149,5088 | 0,9277 | 0,9970 | 2,23 | 31,66 |
| | 10 | 132,7067 | 0,5276 | 0,9979 | 1,99 | 32,33 |
| DI | 3 | 144,2076 | 0,4976 | 0,9805 | 2,23 | 29,63 |
| | Real | 144,1657 | 0,3636 | 0,9852 | 2,56 | 21,00 |
| | 10 | 107,0737 | 0,1376 | 0,9889 | 3,76 | 26,22 |
| NI | 3 | 186,7461 | 1,0798 | 0,9926 | 1,55 | 10,23 |
| | Real | 181,5138 | 0,9535 | 0,9870 | 1,78 | 15,27 |
| | 10 | 155,7601 | 0,3567 | 0,9803 | 2,88 | 40,66 |

Segundo os parâmetro R^2 , χ^2 e $\chi^2_{reduzido}$, os resultados obtidos pelas isotermas de adsorção do paracetamol usando os carvões, BI, DI, e NI, a equação de Langmuir apresenta os melhores ajustes para todos os ensaios.

Se compararmos os valores dos parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir encontrados para carvões NO, BB e DD, apresentados nas Tabelas 4.9 e 4.10, respectivamente, em relação aos carvões seus respectivos carvões após tratamento em atmosfera inerte, NI, BI e DI é possível observar que o tratamento dos destes carvões aumentou a capacidade de adsorção do paracetamol.

Os valores obtidos mostram que o carvão NI tem uma capacidade de adsorção na monocamada (q_m) ligeiramente maior, o que revela que, de acordo com a análise dos resultados das propriedades texturais, ou seja, a capacidade de adsorção dos carvões para o paracetamol está diretamente relacionada com o volume de supermicroporos, pois esta amostra é a que apresenta o maior valor de $V_{\alpha Super}$. De fato, com a capacidade de adsorção na monocamada (q_m), para um mesmo valor de pH, tem-se que, NI > BI > DI.

De acordo com as propriedades texturais apresentadas na Tabela 4.1, para os carvões com funcionalização atmosfera inerte, há um aumento dos valores para os carvões após tratamento em N_2 , isto ocorre devido ao aumento das suas propriedades texturais, como os parâmetros, A_{BET} e $V_{\alpha Super}$. Segundo Bandoz & Ania (2006) quanto mais estreitos são os microporos onde ocorre a adsorção, menor é o potencial do processo de adsorção.

O acréscimo no volume poroso deve-se fundamentalmente ao aumento do volume associado aos microporos mais largos ($V_{\alpha Super}$). Esta conclusão está de acordo com os resultados encontrados na literatura referentes à propriedade textural quando em tratamentos atmosfera inerte, pois há o aumento das aberturas dos poros e a fixação de grupos superficiais (Almendra, 2011; Mestre *et al.*, 2011).

Nas Tabelas 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26, são apresentados os valores dos parâmetros das equações de Temkin, Sips, Tóth, e Redlich-Peterson, respectivamente, na tentativa de encontrar um melhor ajuste aos dados experimentais.

Tabela 4.23. Parâmetros das isotermas de Temkin, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte

| Amostras | pH | B (mg/g) | k_t (L/mg) | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|------------------|------------------|--------|----------|---------------------|
| BI | 3 | 44,7501 ± 6,2241 | 16,7501 ± 3,2250 | 0,9449 | 1,21 | 26,25 |
| | Real | 40,1598 ± 5,3320 | 16,1821 ± 4,2036 | 0,9068 | 1,32 | 27,96 |
| | 10 | 27,3046 ± 3,4417 | 8,5544 ± 1,9963 | 0,9802 | 2,69 | 10,25 |
| DI | 3 | 28,3723 ± 4,3628 | 12,0241 ± 5,3331 | 0,9870 | 0,91 | 27,22 |
| | Real | 28,9741 ± 5,7156 | 12,3725 ± 4,0039 | 0,9914 | 1,23 | 21,54 |
| | 10 | 24,6135 ± 9,3355 | 5,2969 ± 1,0330 | 0,9824 | 1,45 | 22,96 |
| NI | 3 | 51,3722 ± 4,2114 | 21,4684 ± 1,5555 | 0,9762 | 1,19 | 15,34 |
| | Real | 48,9761 ± 6,9350 | 19,5588 ± 2,3698 | 0,9666 | 1,35 | 18,36 |
| | 10 | 31,2107 ± 4,0024 | 9,3025 ± 0,9985 | 0,9919 | 1,01 | 25,66 |

Tabela 4.24. Parâmetros das isotermas de Sips, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte

| Amostras | pH | q_s (mg/g) | K_s (L/mg) | b_s | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|--------------------|-----------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BI | 3 | 187,2254 ± 40,3362 | 0,9963 ± 0,2258 | 0,8537 ± 0,1128 | 0,9842 | 3,86 | 26,66 |
| | Real | 179,3333 ± 44,6952 | 0,8869 ± 0,1985 | 0,7458 ± 0,1366 | 0,9830 | 3,02 | 25,99 |
| | 10 | 143,2586 ± 50,3667 | 0,2699 ± 0,1125 | 0,5269 ± 0,0998 | 0,9917 | 4,11 | 32,57 |
| DI | 3 | 164,5967 ± 20,6689 | 0,4419 ± 0,2220 | 0,7623 ± 0,1558 | 0,9827 | 1,56 | 15,39 |
| | Real | 160,7562 ± 29,3652 | 0,3045 ± 0,1522 | 0,6607 ± 0,1855 | 0,9941 | 1,99 | 18,33 |
| | 10 | 89,4621 ± 22,7855 | 0,1641 ± 0,0900 | 0,4625 ± 0,0985 | 0,9963 | 2,87 | 24,48 |
| NI | 3 | 193,8736 ± 10,5569 | 1,0617 ± 0,3302 | 0,9807 ± 0,0857 | 0,9919 | 1,02 | 12,33 |
| | Real | 187,4915 ± 22,3225 | 1,0102 ± 0,2285 | 1,0755 ± 0,0887 | 0,9862 | 1,66 | 9,83 |
| | 10 | 155,8453 ± 4,9985 | 0,3533 ± 0,0997 | 0,5983 ± 0,0966 | 0,9933 | 2,01 | 18,67 |

Tabela 4.25. Parâmetros das isotermas de Tóth, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte

| Amostras | pH | q_{to} (mg/g) | k_{to} (L/mg) | n_{to} | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|--------------------|--------------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BI | 3 | 236,2569 ± 60,3334 | 2,8962 ± 0,9965 | 1,0146 ± 0,0885 | 0,9829 | 4,12 | 29,33 |
| | Real | 229,3664 ± 57,6682 | 3,0408 ± 1,0855 | 1,0536 ± 0,0665 | 0,9812 | 5,65 | 32,27 |
| | 10 | 190,3647 ± 50,3682 | 1,2072 ± 1,0080 | 0,8517 ± 0,0339 | 0,9899 | 8,56 | 39,63 |
| DI | 3 | 174,7231 ± 35,6985 | 1,8454 ± 0,8887 | 0,6314 ± 0,0558 | 0,9838 | 3,96 | 25,07 |
| | Real | 178,5869 ± 30,0025 | 1,8803 ± 0,7751 | 0,5776 ± 0,0895 | 0,9947 | 3,12 | 18,01 |
| | 10 | 147,5222 ± 40,6698 | 1,5684 ± 0,5899 | 0,3985 ± 0,0667 | 0,9953 | 2,85 | 17,22 |
| NI | 3 | 255,6001 ± 58,9963 | 3,2291 ± 1,0528 | 1,2411 ± 0,1125 | 0,9921 | 2,22 | 14,51 |
| | Real | 258,0908 ± 65,6682 | 3,0923 ± 1,1104 | 1,2814 ± 0,1420 | 0,9861 | 2,76 | 18,33 |
| | 10 | 222,2214 ± 47,3337 | 2,7521 ± 1,2447 | 1,0211 ± 0,1054 | 0,9912 | 5,63 | 23,33 |

Tabela 4. 26. Parâmetros das isotermas de Redlich-Peterson, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte

| Amostras | pH | q_r (mg/g) | k_R (L/mg) | n_R | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|--------------------|-----------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BI | 3 | 210,3333 ± 33,2247 | 0,8426 ± 0,3258 | 0,6825 ± 0,1125 | 0,9969 | 0,61 | 9,63 |
| | Real | 202,3147 ± 40,6698 | 0,8522 ± 0,2587 | 0,6529 ± 0,1658 | 0,9957 | 0,89 | 10,24 |
| | 10 | 172,3498 ± 28,6522 | 0,6317 ± 0,1859 | 0,4159 ± 0,0814 | 0,9924 | 1,23 | 15,33 |
| DI | 3 | 174,5568 ± 35,3324 | 0,5268 ± 0,2214 | 0,5688 ± 0,0985 | 0,9961 | 0,99 | 18,63 |
| | Real | 170,2547 ± 30,2557 | 0,4866 ± 0,2008 | 0,5124 ± 1,2285 | 0,9998 | 0,59 | 15,33 |
| | 10 | 120,3334 ± 17,8559 | 0,3421 ± 0,1744 | 0,3899 ± 0,0859 | 0,9994 | 2,01 | 25,66 |
| NI | 3 | 259,6363 ± 44,5269 | 1,2333 ± 0,0658 | 0,8366 ± 0,0558 | 0,9992 | 0,52 | 8,56 |
| | Real | 251,4444 ± 39,6570 | 1,2474 ± 0,0557 | 0,7954 ± 0,0656 | 0,9985 | 0,69 | 9,58 |
| | 10 | 208,9891 ± 34,3398 | 0,8857 ± 0,0442 | 0,6211 ± 0,1125 | 0,9989 | 0,99 | 15,63 |

Os modelos Temkin, Sips, Tóth, e Redlich-Peterson apresentaram um bom ajuste em relação a R^2 , χ^2 e $\chi^2_{reduzido}$. Por outro lado, apresentaram erros significativos associados os parâmetros, que mostra uma inconsistência física destes modelos.

É interessante notar que em muitos estudos aplicam as equações de Redlich-Peterson, Temkin e Toth para isotermas de sistemas sólido-líquido em carvões ativados (Bercic *et al.*, 1996; Ho *et al.*, 2002; Allen *et al.*, 2003; Richard *et al.*, 2009).

Com base nos resultados obtidos pode concluir-se que para o sistema estudado (adsorção de paracetamol em carvão ativado com funcionalização em atmosfera inerte), que o ajuste das isotermas de Langmuir dão resultados consistentes.

O modelo de Langmuir está associado à adsorção homogênea e em monocamada, característico de processos químicos que denotam uma maior seletividade. Esses resultados constataram que o bom ajuste do modelo pode indicar a heterogeneidade superficial dos adsorventes avaliado, ou seja, a existência de mais de um tipo de sítio de adsorção (GÜRSES *et al.*, 2004; KHAMBHATY *et al.*, 2009).

4.4. Influência da dureza da água no processo de adsorção do paracetamol

4.4.1. Estudo da cinética de adsorção do paracetamol para diferentes durezas de água

No sentido de investigar a influência da dureza da água no processo de adsorção, são estudados a cinética de adsorção do paracetamol em diferente graus de dureza, usando carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte, em pH de solução igual a 3, pois estes adsorventes apresentaram as melhores eficiências de remoção do paracetamol, conforme estudados anteriormente, nos itens 4.2 e 4.3. Na Figura 4.19, são apresentados os resultados cinéticos.

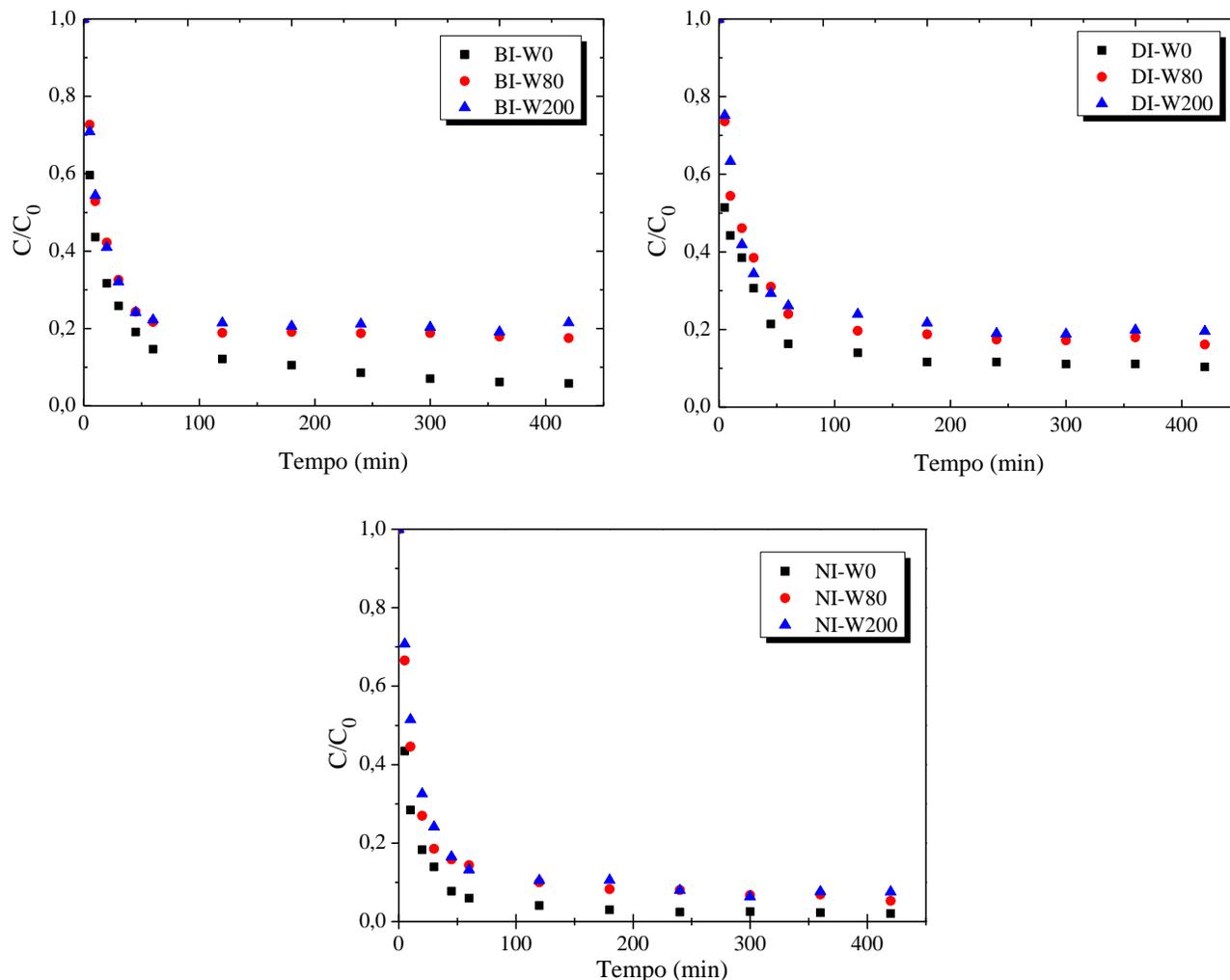


Figura 4.19. Resultados cinéticos da adsorção do paracetamol para os carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte, a 23 °C, em pH igual a 3, em águas de diferentes durezas

Pela análise da Figura 4.19 é possível observar que a presença dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} , responsáveis pelo aumento da dureza das águas sintéticas, afeta significativamente a cinética de adsorção, tendo claramente uma menor eficiência na remoção do paracetamol por adsorção nos carvões ativados.

No trabalho de Nabiço (2013), sobre o estudo da influência da dureza da água no processo de adsorção, primeiramente foi realizado o estudo cinético de adsorção do ácido clórfibrico em águas com diferentes graus de dureza usando carvão ativado comercial

preparado a partir da casaca de coco, foi investigado que a presença dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} , afetaram a cinética de adsorção, tendo uma menor eficiência na remoção do ácido clofíbrico.

Nota-se que a eficiência de remoção do BI e DI são semelhantes, e o carvão NI apresenta uma maior remoção de paracetamol que os adsorventes, o que é de se esperar analisando as propriedades texturais dos carvões apresentadas na Tabela 4.1. De fato, o carvão ativado, NI apresenta um maior volume de microporos ($V_{\alpha\text{Total}}$), e, em particular, maior volume de microporos mais largos ($V_{\alpha\text{Super}}$), logo seria de esperar uma maior capacidade deste carvão para a adsorção de paracetamol.

Na Figura 4.20 são apresentados os dados experimentais de adsorção do paracetamol nos carvões ativados, BI, DI, NI, com variação da dureza, e ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.

Na Tabela 4.27 são apresentados parâmetros dos modelos cinéticos. É possível verificar que a adsorção do paracetamol nos carvões testados pode ser representada pela equação de pseudo-segunda ordem, pois apresenta maiores coeficientes de correlação (R^2) e menor valor de erro associado aos parâmetros.

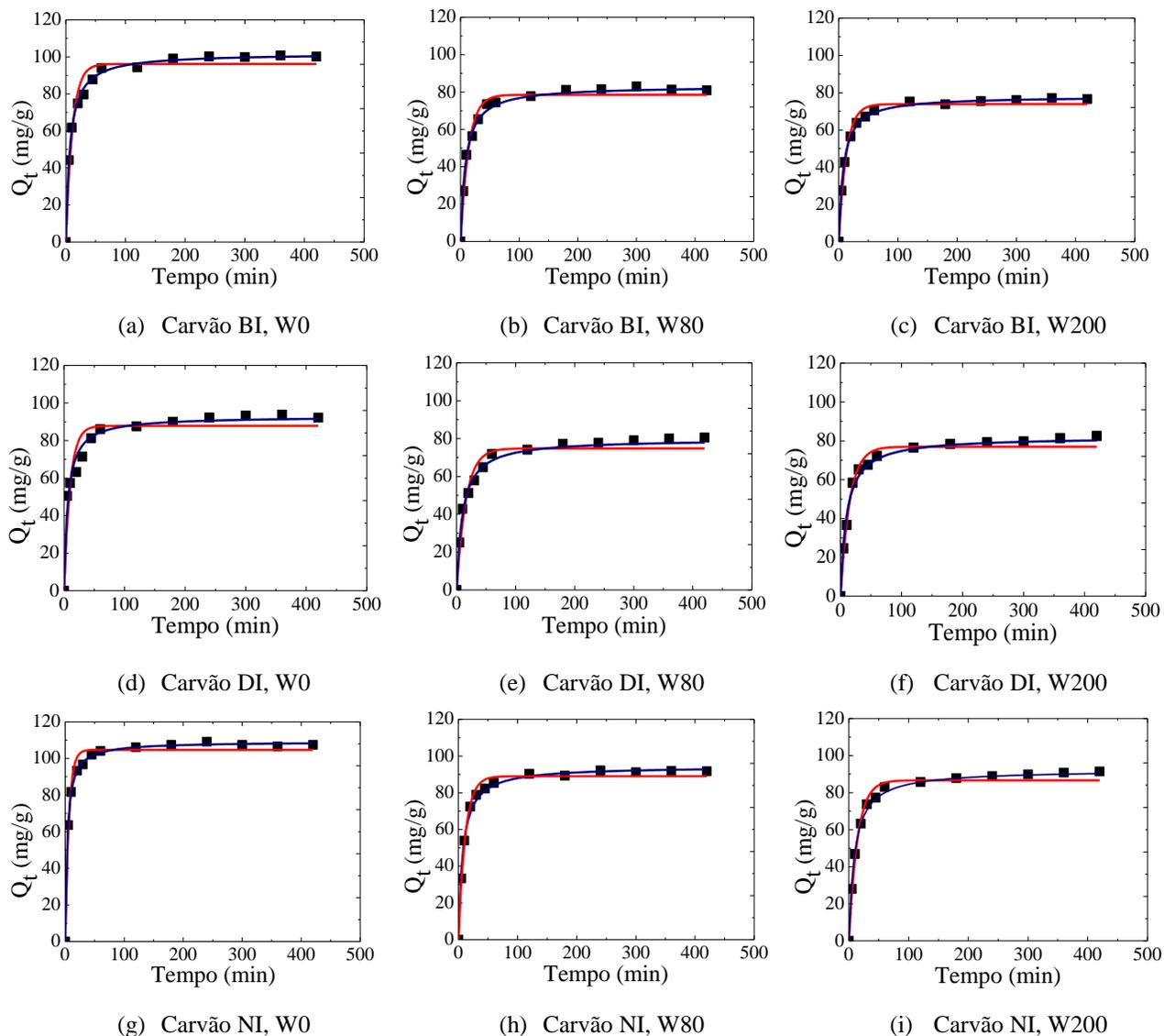


Figura 4.20. Cinética de adsorção do paracetamol em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte a 23 °C, em diferentes valores de dureza (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental)

Tabela 4.27. Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado com funcionalização em atmosfera inerte, BI, DI e NI em pH igual a 3, a 23 °C, em diferentes graus de dureza

| Amostra | Abreviações | Pseudo-primeira ordem | | | Pseudo-segunda ordem | | |
|---------|-------------|-----------------------|-------------------|--------|----------------------|----------------------|--------|
| | | q_{eq} | k_1 | R^2 | q_{eq} | k_2 | R^2 |
| BI | W0 | 96,1850 ± 2,0390 | 0,11084 ± 0,01062 | 0,9618 | 101,9769 ± 0,7023 | 0,002432 ± 0,0000722 | 0,9969 |
| | W80 | 78,5602 ± 2,2456 | 0,07348 ± 0,01524 | 0,9732 | 83,2833 ± 0,9211 | 0,001421 ± 0,0000845 | 0,9976 |
| | W200 | 73,8835 ± 2,3360 | 0,07078 ± 0,01642 | 0,9658 | 78,1158 ± 0,9785 | 0,001362 ± 0,0000785 | 0,9956 |
| DI | W0 | 87,8405 ± 2,7860 | 0,10288 ± 0,01781 | 0,9094 | 92,9025 ± 0,7532 | 0,002367 ± 0,0001541 | 0,9957 |
| | W80 | 74,8084 ± 1,9958 | 0,06371 ± 0,02011 | 0,9718 | 79,7586 ± 0,8596 | 0,001255 ± 0,0001245 | 0,9982 |
| | W200 | 71,94112 ± 2,3325 | 0,05668 ± 0,01954 | 0,9655 | 77,0693 ± 0,9111 | 0,001232 ± 0,0001441 | 0,9954 |
| NI | W0 | 104,7276 ± 1,3775 | 0,1822 ± 0,01411 | 0,9880 | 109,2277 ± 0,3704 | 0,002826 ± 0,0001431 | 0,9990 |
| | W80 | 88,9731 ± 2,3224 | 0,10983 ± 0,01652 | 0,9759 | 94,3873 ± 0,4159 | 0,001445 ± 0,0001240 | 0,9993 |
| | W200 | 86,6464 ± 2,1147 | 0,06983 ± 0,01526 | 0,9752 | 92,2820 ± 0,3958 | 0,001172 ± 0,0001334 | 0,9985 |

Os ajustes ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentado na Tabela 4.28 confirmam as eficiências de remoção previstos aos resultados experimentais. De acordo com as três amostras de carvões funcionalizadas em atmosfera inerte é possível observar que a presença dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} influencia nos valores dos parâmetros encontrados.

No que diz respeito à constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2) o carvão BI apresenta valores superiores aos obtidos ao carvão DI, e inferior aos valores obtidos pelo carvão NI, se comparados em um mesmo grau de dureza. Este resultado está de acordo com o esperado, uma vez que o carvão NI apresenta maior volume de microporos que os carvões BI e DI, sendo que estes microporos são considerados poros de transporte, é que quanto maior o volume maior é a velocidade inicial do processo de adsorção.

Tabela 4.28. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção do paracetamol para as amostras de carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte, em diferentes graus de dureza

| Amostras | Abreviações | k_2 (g/mg.min) | h (mg/g.min) | $t_{(1/2)}$ (min) | $q_{eq,calc}$ (mg/g) | $C_{e,calc}$ (mg/dm ³) | re^a (%) |
|-----------|-------------|---------------------|-------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------|
| BI | W0 | 0,002432 | 25,2914 | 4,03 | 101,9769 | 2,9911 | 94,46 |
| | W80 | 0,001421 | 10,0006 | 7,34 | 83,2833 | 7,4706 | 84,78 |
| | W200 | 0,001362 | 8,3310 | 8,78 | 78,1158 | 8,7806 | 81,64 |
| DI | W0 | 0,002367 | 20,4303 | 4,54 | 92,9025 | 5,2261 | 90,89 |
| | W80 | 0,001255 | 7,9836 | 9,99 | 79,7586 | 7,3701 | 83,39 |
| | W200 | 0,001232 | 7,3176 | 10,53 | 77,0693 | 10,7222 | 79,24 |
| NI | W0 | 0,002826 | 33,7162 | 3,24 | 109,2277 | 1,0420 | 98,13 |
| | W80 | 0,001445 | 12,3337 | 7,49 | 94,3873 | 2,9289 | 93,09 |
| | W200 | 0,001172 | 9,9807 | 9,24 | 92,2820 | 3,1022 | 92,00 |

$$re = \frac{(C_e - C_{e,calc})}{C_0} \times 100$$

No que se refere aos parâmetros cinéticos do ajuste da equação de pseudo-segunda ordem apresentados na Tabela 4.28, nota-se que à medida que a dureza aumenta, a velocidade inicial de adsorção (h) diminui e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) aumenta. O $t_{1/2}$ (tempo de meia vida) está de acordo com os resultados das velocidades iniciais de adsorção, quanto maior a velocidade inicial de adsorção, menor é o tempo necessário para reter metade do paracetamol que será adsorvido no equilíbrio.

Com base nos valores de remoção apresentados na Tabela 4.28 verifica-se que estes estão de acordo com o resultado representado na Figura 4.20. De fato, a presença dos íons afeta significativamente a remoção do paracetamol, levando à diminuição da eficiência de remoção à medida que a dureza aumenta. Verifica-se que para o carvão BI, uma diminuição de 10 % e 13% na eficiência de remoção (re), ao analisar da água deionizada (W0) para água moderadamente dura (W80), e água dura (W200), respectivamente, sendo este resultado semelhante ocorre para o carvão DI. Para o carvão NI observa-se que a eficiência de remoção (re) diminui para 5%, aproximadamente, ao aumentar o grau de dureza para água moderadamente dura (W80) ou água dura (W200).

Estes resultados indicam que, conforme a diminuição da eficiência de remoção com o aumento da dureza da água, a cinética de adsorção do paracetamol nos carvões, BI, DI e NI são gradualmente mais lenta.

No sentido de compreender melhor os parâmetros que podem justificar estes resultados, foi necessário à determinação da solubilidade paracetamol com diferentes graus de dureza usados como solvente, e avaliou-se a adsorção dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} nos carvões ativado funcionalizados em atmosfera inerte, na presença e na ausência de paracetamol.

Devido a diminuição da eficiência de remoção do paracetamol na presença dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} realizou um teste de solubilidade do fármaco nas águas com diferentes graus de dureza, de forma a verificar se esta maior remoção está relacionada com o fenômeno *salting-in* ou *salting-out*.

A solubilidade dos micropoluentes orgânicos depende da concentração de sal, o que afeta o coeficiente de energia e atividade hidratação livre do micropoluentes. Quando a concentração de eletrólito aumenta, pode haver uma diminuição (*salting-out*) ou aumento (*salting-in*) na solubilidade dos micropoluentes. Estas variações na solubilidade afeta a interação de adsorvente-adsorbato (Breslow & Guo, 1990; Lyklema, 1993; Xie *et al.*, 1997).

Contudo, a partir dos resultados obtidos para a solubilidade do paracetamol, apresentados na Tabela 4.29, é possível observar que a presença dos íons afeta a solubilidade do paracetamol notando o aumento da solubilidade. Este ligeiro aumento da solubilidade se deve a alteração das interações eletrostáticas do paracetamol, uma vez que o aumento da dureza leva uma ligeira diminuição do pH da dissolução (passa de 3,0 a 2,5) e conseqüentemente ao aumento de moléculas protonadas.

Tabela 4. 29. Solubilidade do paracetamol em água em diferentes graus de dureza

| Dureza (mg/L) | Solubilidade (mg/L) |
|---------------|---------------------|
| 0 | 1271 |
| 80 | 1366 |
| 200 | 1397 |

Deste modo, a menor eficiência de remoção obtida nas águas moderadamente dura e dura, pode ser atribuído à alteração da solubilidade do paracetamol, uma vez que seria de esperar que o ligeiro aumento da solubilidade levasse à diminuição da eficiência de remoção, que esta de acordo com resultados que se obteve.

4.4.2. Estudo da isoterma do paracetamol para diferentes durezas de água

Na realização do estudo das isotermas de adsorção do paracetamol, em águas de diferentes graus de dureza nos carvões ativados funcionalizados em solução de pH igual a 3, é possível observar que o mecanismo mudou na presença dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} responsáveis pelo aumento da dureza das águas sintéticas, conforme pode ser analisado na Figura 4.21. Observa-se que a água deionizada e as águas sintéticas o mecanismo de adsorção se altera obedecendo as isotermas do tipo L ou F.

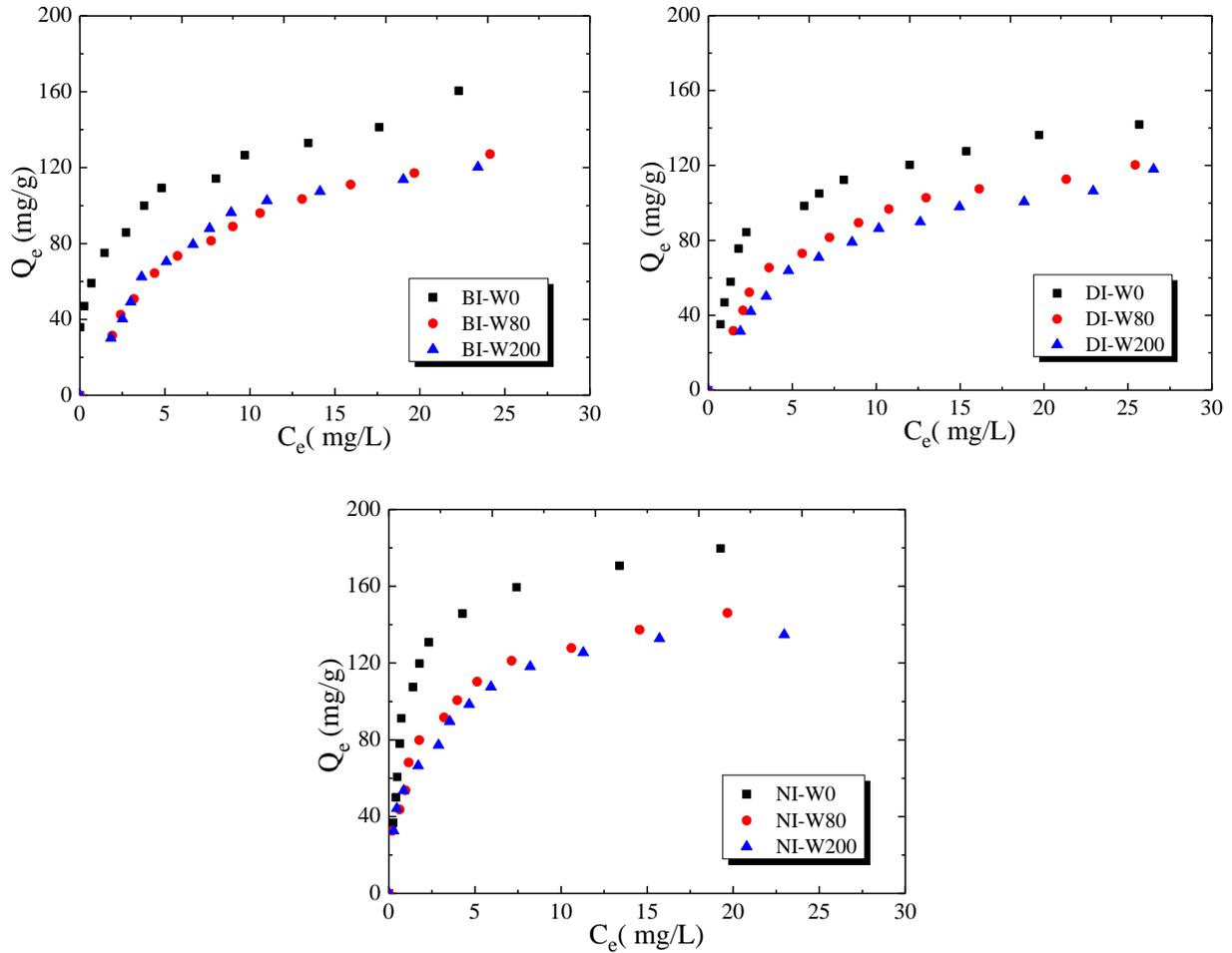


Figura 4.21. Isoterma de adsorção do paracetamol para os carvões ativados, BI, DI e NI, a 23 °C, em pH igual a 3

Por meio da análise dos gráficos da Figura 4.21, das isotermas de adsorção paracetamol observa-se que o carvão NI é o que tem maior capacidade de adsorção independentemente da dureza da água o que está de acordo com os resultados obtidos no estudo cinético.

Os resultados das isotermas confirmam novamente, os resultados obtidos no estudo cinético de adsorção do paracetamol em água com diferentes graus de dureza. Observa-se que o aumento da dureza provoca uma diminuição da eficiência de remoção.

Os dados experimentais das isotermas de adsorção em águas sintéticas são ajustados a nas equações as equações de Freundlich, e Langmuir em que os valores dos parâmetros são apresentados nas Tabelas 4.30, e 4.31, respectivamente, juntamente com os coeficientes de

correlação das linearizações, R^2 , análise não linear pelo teste do qui-quadrado, χ^2 , e o qui-quadrado reduzido, $\chi^2_{reduzido}$.

Tabela 4.30. Parâmetros das isotermas de Freundlich em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte, em diferentes graus de dureza

| Amostras | Abreviações | k_F | $1/n$ | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|-------------|---------|--------|--------|----------|---------------------|
| BI | W0 | 69,7738 | 0,2456 | 0,9845 | 2,01 | 32,55 |
| | W80 | 31,3402 | 0,4122 | 0,9525 | 3,33 | 28,36 |
| | W200 | 33,3254 | 0,3966 | 0,9801 | 2,52 | 27,33 |
| DI | W0 | 56,4207 | 0,2988 | 0,9642 | 3,29 | 38,95 |
| | W80 | 27,2227 | 0,4862 | 0,9925 | 2,96 | 32,36 |
| | W200 | 20,2522 | 0,5568 | 0,9963 | 2,63 | 28,66 |
| NI | W0 | 89,6153 | 0,1833 | 0,9233 | 1,77 | 21,63 |
| | W80 | 62,3221 | 0,3141 | 0,9752 | 2,04 | 24,33 |
| | W200 | 55,2474 | 0,3447 | 0,9801 | 1,92 | 20,75 |

Tabela 4.31. Parâmetros das isotermas de Langmuir, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte, em diferentes graus de dureza

| Amostras | Abreviações | q_m | k_L | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|-------------|----------|--------|--------|----------|---------------------|
| BI | W0 | 157,7921 | 0,7181 | 0,8843 | 4,56 | 38,26 |
| | W80 | 130,2552 | 0,6532 | 0,9862 | 3,21 | 30,33 |
| | W200 | 124,3254 | 0,6012 | 0,9411 | 2,99 | 32,63 |
| DI | W0 | 144,2076 | 0,4976 | 0,9805 | 2,23 | 49,63 |
| | W80 | 120,2247 | 0,3965 | 0,9855 | 2,55 | 40,33 |
| | W200 | 112,7985 | 0,3758 | 0,9785 | 4,01 | 37,63 |
| NI | W0 | 186,7461 | 1,0798 | 0,9926 | 1,55 | 10,23 |
| | W80 | 165,3254 | 0,9563 | 0,9925 | 1,23 | 15,27 |
| | W200 | 156,3331 | 0,9041 | 0,9914 | 1,05 | 13,33 |

Os valores para R^2 , χ^2 e $\chi^2_{reduzido}$ obtidos pela aplicação nos modelos em estudo são concordantes ao indicar que a isoterma de Langmuir e Freundlich apresentam bons ajustes aos dados experimentais obtidos para a adsorção do paracetamol nos adsorventes, BI, DI e NI, em água deionizada e águas sintéticas. .

Analisando as águas sintéticas, em que o pH da solução é igual a 3, para cada carvão em estudo, na Figura 4.22 é possível confirmar que os ajustes dos dados experimentais pela equação de Langmuir e Freundlich, apresentam de fato um bom ajuste para toda a faixa de concentração estudada.

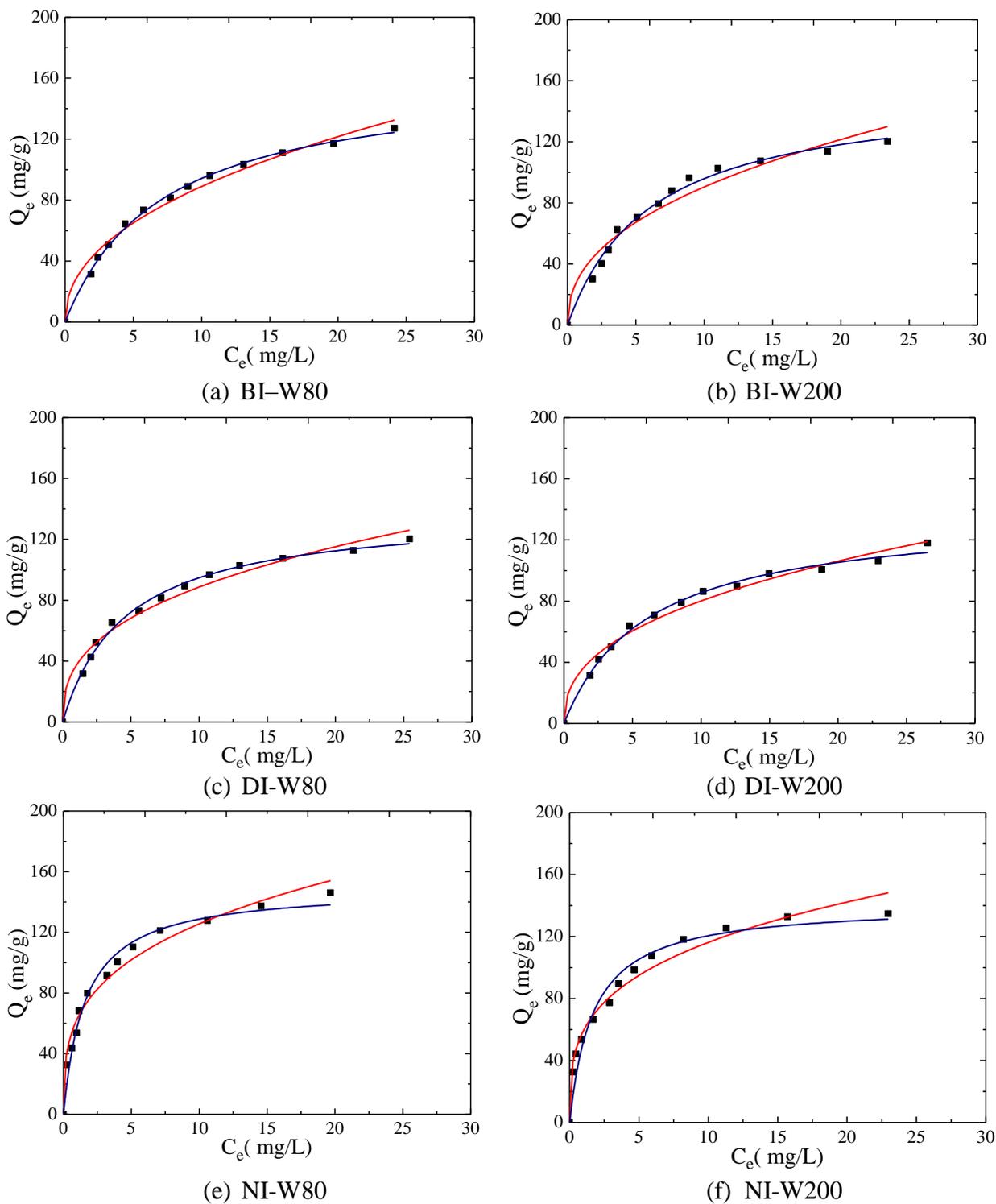


Figura 4.22. Isoterma de adsorção do paracetamol em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte, a 23 °C, em águas moderadamente dura (W80) e água dura (W200) (— equação de Freundlich, — equação de Langmuir, ■ experimental)

Os resultados dos ajustes confirmam a análise previamente realizada com base na configuração das isotermas obtidas. O aumento da dureza da água leva à alteração do mecanismo de adsorção, uma vez que observa-se as isotermas do tipo L ou F, características de um processo de adsorção em que há maior afinidade do soluto para o adsorvente (Brunauer *et al.*, 1940).

4.5. Dessorção do paracetamol

Mediante a realização dos ensaios de dessorção em batelada é possível obter a quantidade máxima do fármaco dessorvido e estabelecer o tempo de equilíbrio de dessorção. Para analisar a capacidade de dessorção do paracetamol, utilizou o carvão ativado de babaçu, pois este apresentou o melhor rendimento em relação ao carvão de ativado de dendê no processo de adsorção do paracetamol. Embora o carvão ativado Norit tenha apresentado um rendimento superior aos carvões ativados de babaçu e dendê, não se utilizou por ser um carvão comercial e de referência.

Os agentes regenerantes estudados para analisar a capacidade do fármaco no carvão ativado babaçu foram a água deionizada, o hidróxido de sódio (2,5mol/L), o metanol (50% v/v), e o etanol (50% v/v). Estes agentes regenerantes foram mantidos em contato com o carvão ativado de babaçu no intervalo de 1 a 24 horas, ou seja, até perceber que o equilíbrio tenha sido estabelecido.

Os resultados da eficiência de remoção dos agentes regenerantes após 24 horas de dessorção são apresentados na Tabela 4.45. Nota-se que a maior concentração dessorvida no equilíbrio, e o maior percentual de remoção do fármaco, foi encontrada por meio do agente regenerante etanol (94% v/v).

Na Tabela 4.32, foram realizados ensaios para as concentrações iniciais dos agentes regenerantes etanol, para verificar o efeito na capacidade de dessorção do paracetamol, e notou-se que os regenerantes em estudos apresentaram rendimento inferior ao etanol (94% v/v).

Tabela 4.32. Valores do percentual de remoção e concentração no equilíbrio após o processo de dessorção do paracetamol

| Regenerante | Concentração no equilíbrio | Percentual Remoção (%) |
|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Água deionizada | 0,81 | 2 |
| NaOH (2,5 mol/L) | 5,28 | 11 |
| Metanol (50 % v/v) | 23,62 | 51 |
| Etanol (50 % v/v) | 16,03 | 35 |
| Etanol (94 % v/v) | 28,60 | 62 |

Importante destacar que nenhum dos regenerantes em estudos conseguiu remover todo o fármaco presente no carvão. Os valores obtidos indicam que a irreversibilidade do processo de dessorção está associada ao fato de estarem presentes interações fortes, características de quimissorção do paracetamol em sítios superficiais do carvão ativado. Desta forma, os agentes regenerantes estudados, não foram capazes de romper essas interações fortes, ocasionando uma baixa capacidade de dessorção.

No entanto, a dissociação das moléculas presentes em bases fortes, como o NaOH, pode ocorrer em solução aquosa, e os íons Na^+ , OH^- , H^+ e Cl^- , podem competir por sítios de adsorção na superfície do carvão carregados positivamente ou negativamente afetando a natureza da superfície do carvão ativado (MARTIN & NG, 1984). Leng & Pinto (1996) estudaram a regeneração química de carvão ativado saturado com diferentes adsorvatos. Foi observado que para o carvão saturado com fenol, anilina e ácido benzóico o aumento da concentração inicial de NaOH acarretou em uma diminuição da eficiência da dessorção, o mesmo caso que ocorreu nesta pesquisa. Segundo os autores esta dependência da concentração de NaOH pode ser atribuída à maior adsorção de OH^- em maiores concentrações de NaOH, o que impede o processo de dessorção.

Uma característica dos solventes orgânicos que pode afetar a eficiência de dessorção é a hidrofobicidade do mesmo (LU *et al.*, 2011). Os coeficientes de partição do metanol e etanol são 0,15 e 0,48, respectivamente. Um agente regenerante com maior coeficiente de partição é mais hidrofóbico. Desta forma, espera-se que ocorra competição destes com molécula do fármaco por sítios de adsorção. Entretanto, o álcool etílico é mais hidrofóbico

que o álcool metílico e, assim, acredita-se que a maior hidrofobicidade do etanol tenha feito com que houvesse uma maior competição entre as moléculas do paracetamol e do regenerante para os sítios do carvão, tornando possível alcançar uma maior capacidade de dessorção. Deste modo, os demais estudos são realizados apenas com esse regenerante.

4.5.1. Cinética de dessorção do paracetamol

A Figura 4.23 mostra os ajustes dos modelos cinéticos de dessorção para o paracetamol, utilizando-se como agente regenerante o etanol.

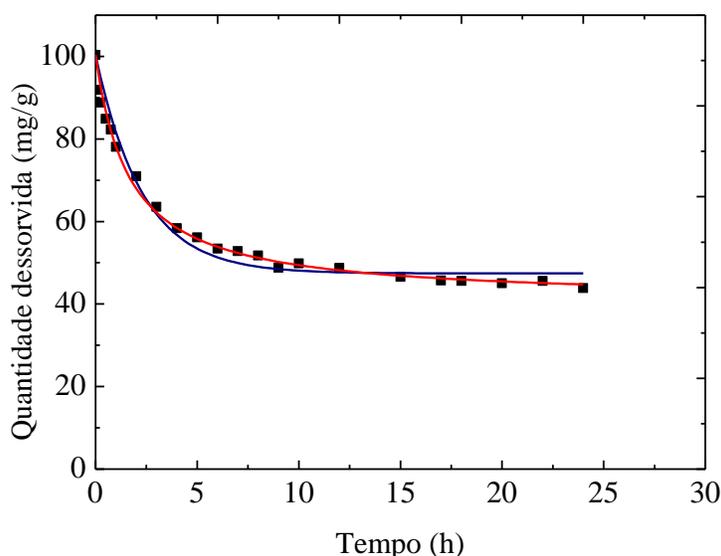


Figura 4.23. Cinética de dessorção do paracetamol em carvão ativado de babaçu a 23 °C, em pH real (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental)

De acordo com a Figura 4.23 a curva cinética de dessorção apresentada possui uma dessorção do paracetamol até 5 horas e alcança, praticamente, uma estabilização a partir de 8 horas de dessorção.

Os valores dos parâmetros cinéticos de dessorção para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são listadas na Tabela 4.33. Analisando os valores do coeficiente de correlação (R^2), qui-quadrado (χ^2) e do qui-quadrado reduzido ($\chi^2_{reduzido}$), pode-se notar que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais para o agente regenerante estudado, etanol (94% v/v), é o modelo de pseudo-segunda ordem.

Tabela 4.33. Valores dos parâmetros dos ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de dessorção

| | Pseudo- primeira ordem | Pseudo-segunda ordem |
|---------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| q_{eq} | 47,4075 ± 3,3322 | 40,8715 ± 0,8597 |
| k_d | 0,4569 ± 0,03858 | 0,01002 ± 0,0003621 |
| R^2 | 0,9211 | 0,9899 |
| χ^2 | 9,95 | 3,29 |
| $\chi^2_{reduzido}$ | 100,25 | 52,36 |

Além disso, comparando os valores da constante de velocidade de dessorção, k_d , da Tabela 4.33 com os da constante de velocidade de adsorção, k , da Tabela 4.2, nota-se que os valores da constante de velocidade de dessorção são de ordem de grandeza inferior aos de adsorção devido ao fato do processo de dessorção ser mais lento que o processo de adsorção.

No trabalho de SARICI-OZDEMIR (2012), aplicou o ajuste dos modelos cinéticos para a dessorção de corante azul de metileno em carvão ativado e verificou que o modelo pseudo-segunda ordem apresentou os melhores resultados.

4.5.2. Isotermas de dessorção do paracetamol

Uma vez obtido o tempo de equilíbrio de dessorção é possível realizar ensaios para obtenção das isotermas de dessorção, a fim de avaliar o mecanismo e a capacidade de dessorção do sistema em função do agente regenerante. A isoterma foi obtida na temperatura de 23 °C e são apresentadas na Figura 4.24.

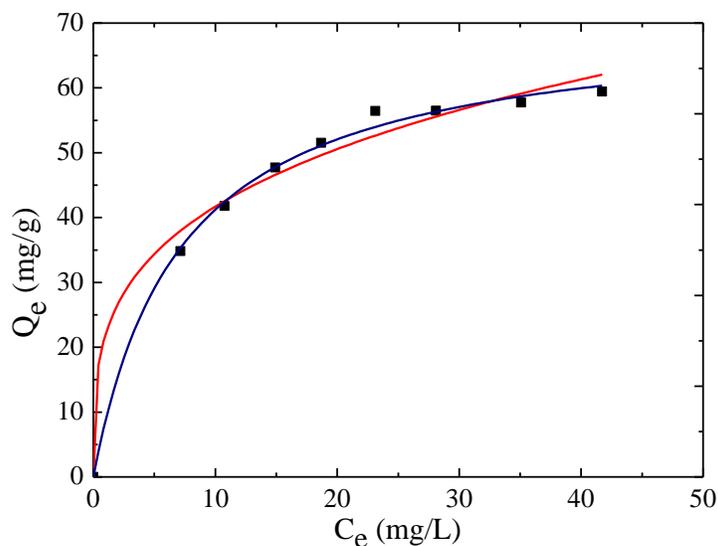


Figura 4.24. Isoterma de dessorção do paracetamol em carvões ativados sem funcionalização, BB, a 23 °C, em pH igual a 3 (— equação de Freundlich, — equação de Langmuir, ■ experimental)

Os parâmetros de dessorção obtidos a partir do ajuste de curva de dessorção indicam que a isoterma de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais, pois apresentam melhor valor do coeficiente de correlação (R^2), e menores valores de qui-quadrado (χ^2) e do qui-quadrado reduzido ($\chi^2_{reduzido}$), se comparado com a isoterma de Freundlich. Nota-se também que os valores encontrados da isoterma de Langmuir apresentam menores valores de erro associado aos parâmetros, conforme pode ser analisado na Tabela 4.34.

Tabela 4.34. Parâmetros dos modelos de isoterma de dessorção para o carvão ativado babaçu sem funcionalização, BB

| Equação de Langmuir | |
|------------------------------|----------------------|
| q_d | $70,6664 \pm 1,4737$ |
| k | $0,1399 \pm 0,01095$ |
| R^2 | 0,9965 |
| χ^2 | 1,23 |
| $\chi^2_{reduzido}$ | 8,65 |
| Equação de Freundlich | |
| k | $21,9607 \pm 2,2003$ |
| n | $3,5923 \pm 0,4105$ |
| R^2 | 0,9714 |
| χ^2 | 5,61 |
| $\chi^2_{reduzido}$ | 39,25 |

A capacidade máxima de adsorção na monocamada (q_m) é 141,4451 mg/L. Comparando com os valores da capacidade máxima de dessorção na monocamada (q_d) de 70,6664 mg/L, indica que a capacidade máxima dessorção é menor que a dessorção.

Estes valores revelam que há uma forte interação do fármaco com o carvão ativado, mostrando que a dessorção não é completa, ou seja, a quantidade adsorvida é superior a dessorvida no processo.

4.5.3. Cálculo do Coeficiente de Difusão Efetivo

Os resultados experimentais de adsorção e dessorção do paracetamol, em carvão de babaçu, BB, em pH igual a 3 na temperatura de 23 °C, foram utilizados para determinação do coeficiente de difusão efetivo por meio da minimização da função objetivo do método de Newton-Raphson.

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo da difusão efetiva para o paracetamol, nos processo de adsorção e dessorção, respectivamente.

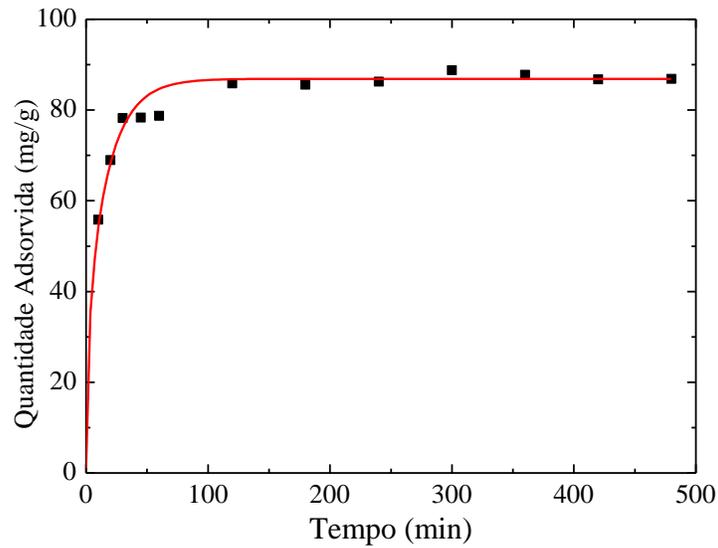


Figura 4.25. Cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado de babaçu a 23 °C, em pH igual a 3 (— modelo da difusão, ■ experimental)

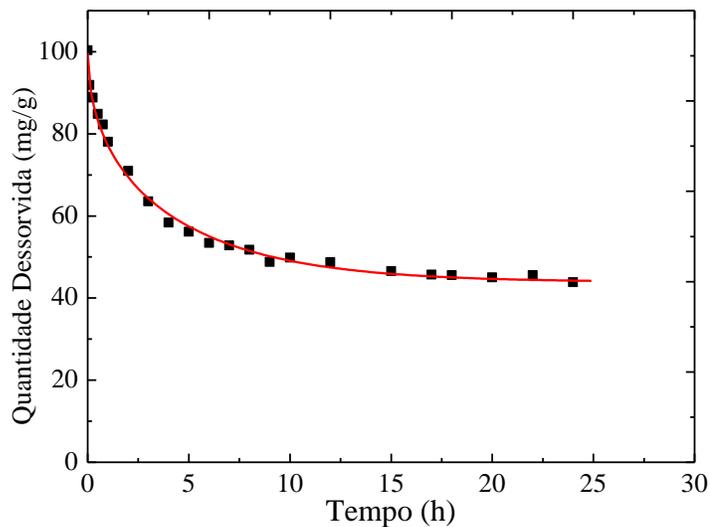


Figura 4.26. Cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativado de babaçu a 23 °C, em pH igual a 3 (— modelo da difusão, ■ experimental)

Os valores obtidos do coeficiente de difusão efetivo são apresentados na Tabela 4.35. Em que, é possível observar que o comportamento da difusividade efetiva é maior para o processo de adsorção. Uma das possibilidades para explicar este comportamento pode estar

relacionado devido ao maior tempo de contato durante o processo de dessorção, para remover o paracetamol.

Tabela 4.35. Coeficiente de difusão efetivo em relação ao carvão ativado, BB, para os processos de adsorção e dessorção do paracetamol

| Amostra | Coeficiente de Difusão (cm ² /s) |
|--------------------------------|---|
| BB _{adsorção} | 4,3303 x 10 ⁻⁷ |
| BB _{dessorção} | 1,5447 x 10 ⁻¹⁰ |

As estimativas dos coeficientes estão em acordo com diversos estudos encontrados na literatura: Alkan *et al.*(2008) e Dogan *et al.* (2006) relataram que o coeficiente de difusividade efetiva para o adsorvato, maxilon azul em septiolite são na faixa entre 10⁻¹⁰ cm² /s a 10⁻⁸ cm²/s. Além disso, Cotoruelo *et al.* (2012) relatou que o coeficiente de difusão está entre 10⁻¹² cm² /s e 10⁻¹¹ cm² /s para a adsorção de violeta cristal usando carvão ativado à base de lignina, e Sahmoune & Ouazene (2011) estudaram a remoção de Astrazon amarelo usando com adsorvente a serragem de pinho, e determinaram que os coeficientes de difusão são da ordem de 10⁻¹¹ cm²/s.

4.5.4. Ciclos de adsorção e dessorção do paracetamol

O estudo em ciclos múltiplos é importante para verificar a regeneração/reutilização do carvão ativado, pois isto mostra a potencialidade econômica do material, tornando o processo de adsorção do paracetamol altamente atrativo. Os resultados obtidos para os ciclos de adsorção/dessorção do paracetamol em carvão ativado de babaçu, BB, são apresentados na Figura 4.27.

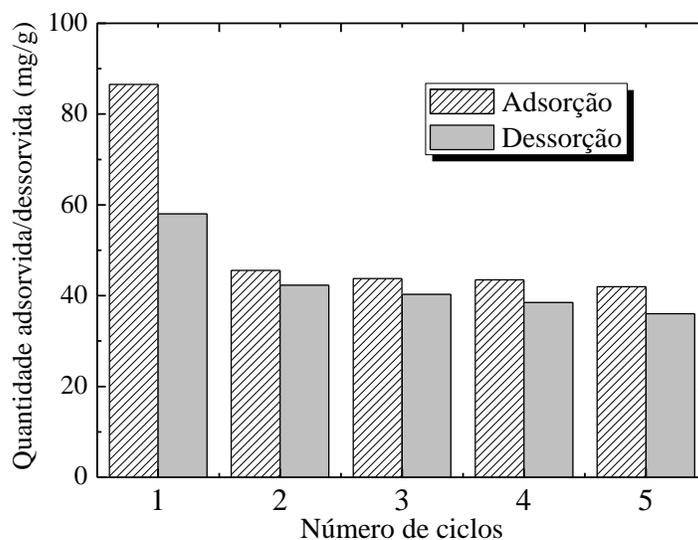


Figura 4.27. Ciclos de adsorção e dessorção do paracetamol em carvão ativado de babaçu utilizando o regenerante, etanol (94% v/v)

A partir dos dados apresentados na Figura 4.27 é possível realizar uma análise do primeiro ciclo de adsorção/dessorção. Assim, nota-se que a quantidade de paracetamol desorvido é relativamente baixa em relação à quantidade adsorvida do paracetamol no carvão ativado de babaçu. Há uma quantidade residual significativa de paracetamol que permanece adsorvido no carvão após a primeira etapa de dessorção. Acredita-se que ocorram interações irreversíveis entre as moléculas do paracetamol e o adsorvente, incapacitando que o fármaco seja completamente removido do carvão ativado.

Segundo Çelekli *et al.* (2011) a reversibilidade do processo de adsorção depende da existência de uma interação forte (por exemplo, ligações iônicas e covalentes) ou interações fracas (por exemplo, forças de Van der Waals e interação dipolo-dipolo), formadas entre as moléculas do fármaco e a superfície adsorvente. De fato, Mckay *et al.* (1987) propõe que valores de dessorção são baixos na maioria dos casos, indicando que uma interação forte é a maior responsável pelo processo de adsorção do fármaco em carvão ativado. Portanto, os valores obtidos indicam que a irreversibilidade do processo de dessorção está associada ao fato de estarem presentes interações fortes características de quimissorção do paracetamol em sítios superficiais do carvão ativado de babaçu. Desta forma, o agente regenerante estudado, não foi capaz de romper essas interações fortes, ocasionando uma baixa capacidade de dessorção.

Os resultados obtidos indicam que pode ocorrer adsorção química e adsorção física, ou seja, interações fortes e fracas podem estar presentes simultaneamente entre o fármaco e o adsorvente. Desta forma, o paracetamol ligado ao adsorvente por interações fortes não é capaz de ser desorvido pelo agente regenerante em questão, devido, como comentado anteriormente, a alterações irreversíveis que ocorrem entre o adsorvato e o adsorvente e somente àquelas moléculas que interagem fracamente são capazes de serem desorvidas.

Todavia, após a desorção do primeiro ciclo, a capacidade de adsorção do carvão ativado de babaçu nos outros ciclos foi em média 43% para o etanol (94% v/v), em relação à capacidade de adsorção do carvão virgem.

A partir do ciclo 2 praticamente toda quantidade do paracetamol adsorvido foi desorvida, sendo que em média 90% do paracetamol adsorvido foi desorvido etanol (94% v/v). Logo, supõe-se que após o primeiro ciclo as moléculas são adsorvidas principalmente por ligações fracas podendo ser quase completamente desorvidas. Isto indica que a concentração de sítios que promove uma interação forte com o paracetamol é constante na superfície do adsorvente, ficando estes indisponíveis, ou desativados, para os demais ciclos de adsorção.

Enfim, observa-se que a partir do ciclo 2 as quantidades adsorvidas e desorvidas permanecem constantes e, mesmo que a capacidade de adsorção não seja tão alta como a inicial, é possível reutilizar este carvão, pois a quantidade adsorvida nos demais ciclos é quase totalmente removida e, praticamente, constante até o quinto ciclo estudado.

Portanto, os resultados obtidos mostram que a diferença de capacidade de desorção do etanol (94% v/v) é bastante pequena, mesmo com o primeiro ciclo apresentando a maior eficiência na adsorção, indicando que o álcool etílico seria uma alternativa para utilização no processo.

A fim de verificar se houve mudanças nos grupos funcionais superficiais do carvão ativado de babaçu, BB, após a desorção foi realizada uma análise por espectroscopia no infravermelho. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.28.

A partir do espectro no infravermelho apresentado na Figura 4.28 nota-se que não ocorre o aparecimento de novas bandas, no entanto, há mudanças significativas no tamanho das bandas em 2350 cm^{-1} e em 650 cm^{-1} .

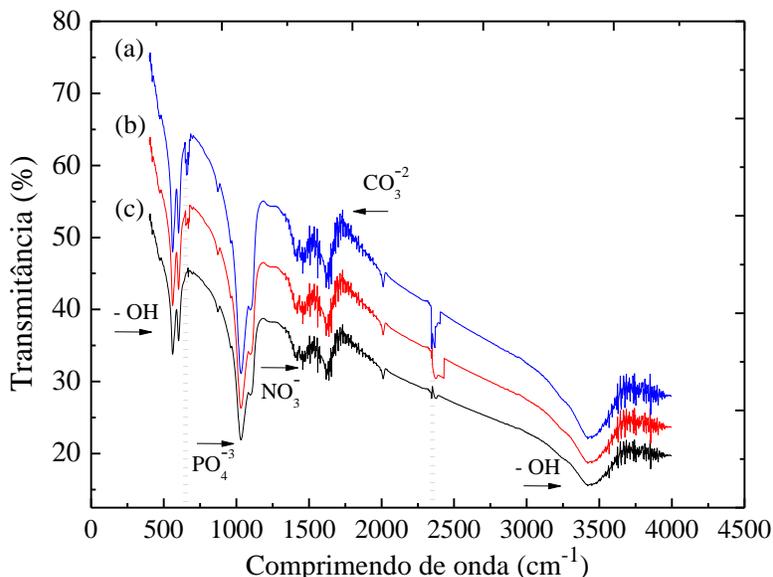


Figura 4.28. Espectroscopia no infravermelho do carvão ativado de babaçu, (a) dessorvido com o regenerante, álcool etílico; (b) saturado com paracetamol e (c) in natura

Os resultados obtidos por estas análises apresentam características de banda do grupo funcional -OH nos comprimentos de onda da faixa de $650,79\text{ cm}^{-1}$ e $3432,42\text{ cm}^{-1}$, na faixa de $1501,03\text{ cm}^{-1}$ se tem característica do grupo NO_3 , na faixa de $1777,27\text{ cm}^{-1}$ temos características do grupo CO_3^{-2} e para a faixa de $1022,27\text{ cm}^{-1}$ temos características do grupo PO_4^{3-} , sendo estas características similares as do carvão ativado obtidos no trabalhos de Hassan *et al.* (2008).

Outra característica observada é o fato de que as bandas que surgiram após a saturação do carvão ativado permaneceram após a dessorção, confirmando que mudanças irreversíveis ocorreram no carvão ativado de babaçu após a etapa de adsorção do paracetamol.

Devido às mudanças na intensidade de algumas destas bandas somente após a dessorção, principalmente as atribuídas ao grupo -OH, acredita-se que o mecanismo de dessorção do paracetamol pode ser por substituição do fármaco pelas moléculas de agente regenerante na superfície do carvão ativado.

Vieira *et al.* (2009), obtiveram o espectro no infravermelho para o carvão ativado preparado a partir do mesocarpo do coco de babaçu, o qual apresentou um grande número de grupos funcionais, dentre eles: -OH no intervalo de $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ na região de $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, água a 1640 cm^{-1} e C-O-C entre $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. As bandas de 860, 769

e 710 cm^{-1} foram atribuídas a vibrações de éster e anéis aromáticos monossubstituídos, devido à fração de lignina na matéria-prima.

Tan *et al.* (2008), obtiveram a espectroscopia no infravermelho do carvão ativado preparado a partir da casca do coco de dendê, o qual mostrou as seguintes bandas: 3400 cm^{-1} (grupos -O-H), 1559 cm^{-1} (grupos C=C em anéis aromáticos) e 1086 cm^{-1} (vibrações de grupos C-OH). Foi obtido outro espectro do FTIR após tratamento do adsorvente com HCl, indicando que a química da superfície do carvão ativado sofreu algumas alterações e as bandas indicadas pelos espectros de FTIR foram: 3572 cm^{-1} (grupos O-H presentes em ácido carboxílico), 2278 cm^{-1} (vibrações de grupos com C≡C), 1236 cm^{-1} (grupos C-O-C presentes em éter) e 664 cm^{-1} (grupos C-Cl).

Jain & Shrivastava (2008) realizaram espectroscopia no infravermelho do carvão ativado preparado a partir da casca de coco. O espectro de FTIR indicou a presença dos seguintes grupos: -OH em 3334 cm^{-1} , C-H em 2922 cm^{-1} , C-N em 1207 cm^{-1} , C-O em 1.037 cm^{-1} , aromáticos -C=C- em 1597 cm^{-1} e -N=N- em 1620 cm^{-1} .

4.5.5. Estudo cinético de adsorção do paracetamol após tratamento em atmosfera inerte do carvão regenerado.

Após o estudo da dessorção do paracetamol, por meio do regenerante etanol (94% v/v), fez o tratamento do carvão de babaçu em atmosfera inerte, na tentativa de aumentar a sua área superficial, para remover novamente o paracetamol. A metodologia de tratamento segue a mesma apresentada no item 3.3.5. Este carvão ativado será denominado BBI.

Mediante a realização do tratamento do carvão em atmosfera inerte, é possível realizar o estudo do mecanismo de adsorção do paracetamol por meio deste carvão, comparando com o carvão ativado, BB, conforme pode ser analisado na Figura 4.29.

Pela análise das curvas é possível verificar que o carvão ativado, BB, tem uma eficiência de remoção para o paracetamol ligeiramente superior à do carvão, BBI. É de se notar também que a curva correspondente à amostra, BBI, apresenta uma curvatura inicial muito menos acentuada, o que indica que neste material o processo de adsorção do paracetamol apresenta uma cinética mais lenta que no caso do carvão.

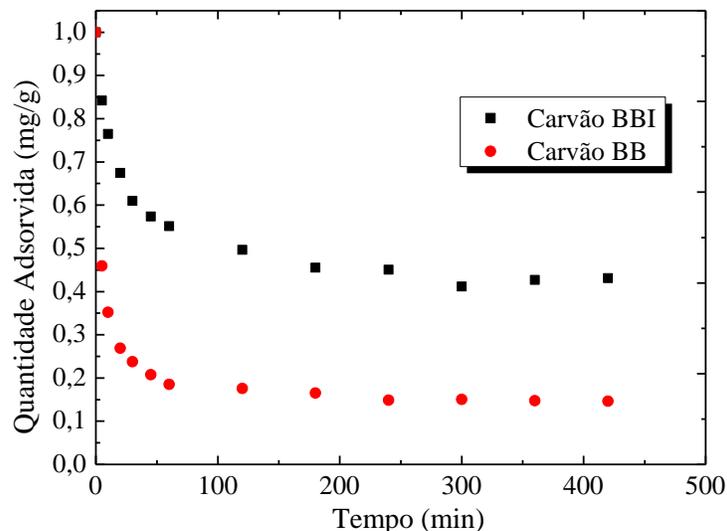


Figura 4.29. Resultados cinéticos da adsorção do paracetamol em pH igual a 3, a temperatura de 23 °C em carvões ativados de babaçu, BB e BBI

Na Tabela 4.36 são apresentados os coeficientes de correlação dos ajustes, bem como os parâmetros cinéticos aos dados experimentais até sete horas dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, em que é possível verificar que a adsorção do paracetamol nos carvões testados obedece à equação de pseudo-segunda ordem, pois apresenta maiores coeficientes de correlação (R^2) e menor valor de erro associado aos parâmetros.

Comparando os parâmetros da Tabela 4.36, tem-se que para os valores de q e k obtidos para os carvões ativados BB e BBI foram melhor ajustado com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, pois está mais próximo do valor experimental e o erros associados são menores, indicando então que processo de quimiossorção é mais favorável.

Tabela 4.36. Parâmetros da cinética de adsorção do paracetamol em carvão ativados, BB, e BBI em pH igual a 3

| Amostras | Pseudo-primeira ordem | | |
|------------|-----------------------|--------------------|--------|
| | Q | k_1 | R^2 |
| BB | 85,0264 ± 1,8277 | 0,09305 ± 0,008161 | 0,9407 |
| BBI | 50,2366 ± 2,3658 | 0,06859 ± 0,005688 | 0,9555 |

| Amostra | Pseudo-segunda ordem | | |
|------------|----------------------|----------------------|--------|
| | q | k_2 | R^2 |
| BB | 88,7409 ± 0,6203 | 0,001998 ± 0,0001373 | 0,9961 |
| BBI | 54,9496 ± 0,9582 | 0,001137 ± 0,0001020 | 0,9935 |

Os resultados ao ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentado na Tabela 4.37, confirmando as eficiências de remoção previstos aos resultados experimentais. O carvão BB tem valores de velocidade inicial de adsorção, h , muito mais elevados do que as amostras BBI, ou seja, o tempo de media vida, $t_{1/2}$, confirmam os resultados das velocidades iniciais de adsorção, h , quanto maior a velocidade inicial de adsorção, menor é o tempo necessário para reter metade do paracetamol que será adsorvido no equilíbrio.

Tabela 4.37. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção do paracetamol para as amostras de carvão ativado de babaçu, BB e BBI

| Amostras | k_2 | h | $t_{(1/2)}$ | $q_{eq,calc}$ | $C_{e,calc}$ | re |
|------------|------------|------------|-------------|---------------|-----------------------|-------|
| | (g/mg.min) | (mg/g.min) | (min) | (mg/g) | (mg/dm ³) | (%) |
| BB | 0,001998 | 15,7309 | 5,64 | 88,7409 | 8,0297 | 88,89 |
| BBI | 0,001137 | 4,0854 | 14,67 | 54,9496 | 22,5085 | 57,11 |

A quantidade de paracetamol que permaneceu na solução em equilíbrio, $C_{e,calc}$, é determinada por balanço de massa usando o $q_{e,calc}$, valor obtido a partir da equação cinética de pseudo- segunda ordem. Os valores apresentados na Tabela 4.37 mostram que, para o adsorvente BBI, $C_{e,calc}$ diminui ligeiramente após tratamento em atmosfera inerte. No

entanto, deve ser enfatizado, que a eficiência de remoção, re , é maior que 80 % para os carvões 88%, uma remoção significativa do paracetamol se comparado com o carvão BBI em que a re é de 57%.

4.5.6. Estudo da isoterma de adsorção do paracetamol após tratamento em atmosfera inerte do carvão regenerado

Os dados da isoterma equilíbrio para a adsorção do paracetamol nos carvões ativados de babaçu, BB e BBI, assim como os ajustes para os modelos de Langmuir e de Freundlich para o paracetamol estão representados nas Figura 4.28. Os erros associados, coeficientes de correlação das linearizações (R^2), qui-quadrado (χ^2), qui-quadrado reduzido ($\chi^2_{reduzido}$), e os parâmetros obtidos dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich são apresentados nas Tabela 4.38.

Como pode-se observar na Figura 4.30, o carvão ativado de babaçu BB, é o que apresentou uma maior capacidade de adsorção ($q_{max} = 144,4451$ mg/g), quando comparado com o carvão de ativado de babaçu após BBI ($q_{max} = 67,6144$ mg/g).

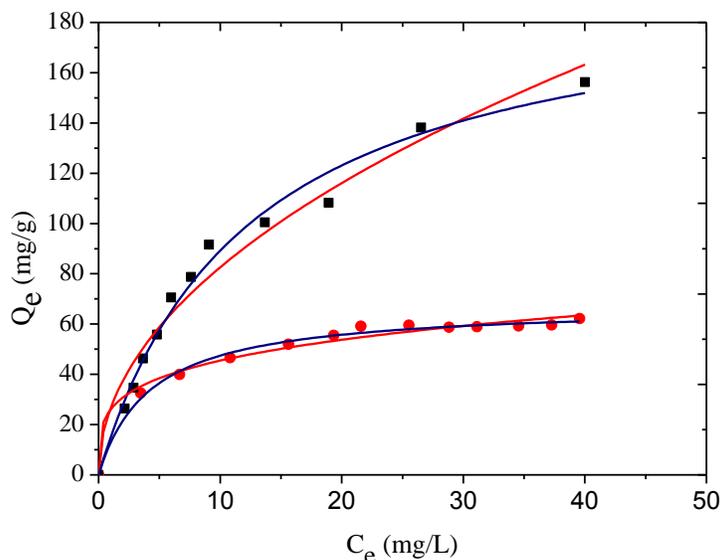


Figura 4.30. Isoterma de adsorção do paracetamol em carvões ativados BB e BBI, a 23 °C, em pH igual a 3 (— equação de Freundlich, — equação de Langmuir, ■ experimental para BB, ● experimental para BBI)

Tabela 4.38. Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção para o carvão ativado de babaçu, BB e BBI

| | BB | BBI |
|---|-------------------|------------------|
| Equação de Langmuir | | |
| q | 141,4451 ± 3,5094 | 67,6144 ± 1,1068 |
| k_L | 0,3166 ± 0,01626 | 0,2349 ± 0,01988 |
| R² | 0,9859 | 0,9925 |
| χ² | 5,01 | 12,89 |
| χ²_{reduzido} | 62,33 | 79,22 |
| Equação de Freundlich | | |
| k_F | 36,6483 ± 2,2198 | 26,0505 ± 1,7047 |
| n | 0,3514 ± 0,01683 | 0,1373 ± 0,03535 |
| R² | 0,9702 | 0,9833 |
| χ² | 6,33 | 15,36 |
| χ²_{reduzido} | 65,32 | 87,65 |

Analisando os parâmetros da Tabela 4.38, nota-se que o erro associado é menor para amostra BB, bem como os coeficientes de correlação das linearizações (R^2), análise não linear pelo teste do qui-quadrado (χ^2) e do qui-quadrado reduzido ($\chi^2_{reduzido}$).

Os resultados obtidos pelas isotermas de adsorção do paracetamol usando os carvões BB e BBI, a equação de Langmuir apresenta melhor ajuste para ambos carvões.

4.6. Ensaio em coluna de leito fixo

Os ensaios em colunas de leito fixo têm como objetivo a obtenção das condições ótimas de operação para os sistemas de remoção de paracetamol, utilizando com adsorvente carvão ativado de babaçu, BB, em águas com dureza de 200 ppm e sem dureza, bem como a simulação dos dados pelo modelo proposto por Silva (2001).

4.6.1. Avaliação da concentração ótima em água sem dureza

Para a determinação da vazão ótima de alimentação da solução de paracetamol foram realizados ensaios com partículas de 0,180 mm de diâmetro médio e concentrações de 20, 40 e 50 mg/L, que é uma faixa relativamente grande de investigação. As curvas de ruptura para as diferentes concentrações de alimentação da solução de 3 mL/min de paracetamol estão apresentadas na Figura 4.31.

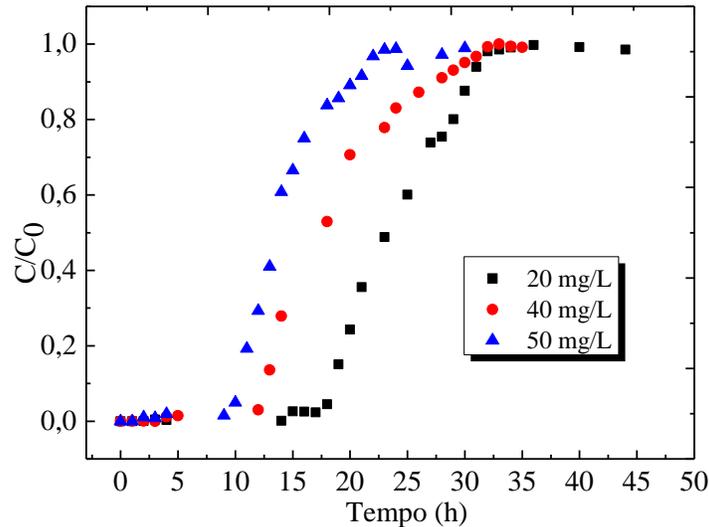


Figura 4.31. Curvas de ruptura nas diferentes concentrações para o paracetamol em leito fixo de carvão ativado de babaçu, BB, em água sem dureza

É possível observar na Figura 4.31 que para concentrações mais baixas (20 mg/L) ou mais elevadas (50 mg/L) a saturação da curva é mais lenta. A saturação do leito ocorreu primeiramente na concentração investigada de 50 mg/L, indicando uma diminuição das resistências à difusão até os sítios de troca, o que provavelmente seja decorrente da minimização das resistências difusionais (McCABE *et al.*, 1993).

Na Tabela 4.39, as quais as observações qualitativas podem ser melhor avaliadas, são apresentados os valores calculados do comprimento da *ZTM*, das quantidades de paracetamol retidas até o ponto de ruptura, considerado como o tempo equivalente à saída de 5% (McCABE *et al.*, 1993) da concentração da solução de alimentação de cromo, a capacidade de troca do leito U_i^{tr} , a razão operacional R_o e da variância adimensional σ_θ^2 , conforme apresentados na seção 2.9.1.

Tabela 4.39. Valores dos parâmetros de transferência de massa calculados para a remoção de paracetamol pelo carvão ativado de babaçu, BB, em água sem dureza

| Concentração (mg/L) | ZTM (cm) | σ_{θ}^2 | R_0 | U_i^{tr} (mg/g) |
|--------------------------------|---------------------|---------------------------------------|-------------------------|---|
| 20 | 0,25 | 0,65 | 0,96 | 0,11 |
| 40 | 0,10 | 0,31 | 0,93 | 0,13 |
| 50 | 0,07 | 0,20 | 0,86 | 0,16 |

Dos valores dos parâmetros obtidos para os ensaios, apresentados na Tabela 4.52, nota-se que quando a coluna é operada na concentração de 50 mg/L, atinge-se a ZTM mínima do sistema. Com relação às razões operacionais, observa-se que R_0 assume o menor valor na vazão de concentração de 50 mg/L, sendo, portanto, mais um indicativo de que esta seja a concentração ótima de trabalho, isto é, a que minimiza os efeitos difusionais no leito.

Nota-se também, que a variância adimensional σ_{θ}^2 , é a menor na concentração de 50mg/L, em comparação com outras, o que implica um menor grau de dispersão. Outro indicativo importante para a escolha da concentração ótima é o maior valor obtido para a capacidade dinâmica da coluna U^{th} quando se opera a 3 mL/min utilizando a concentração de 50 mg/L.

4.6.2. Avaliação da concentração ótima em água dura

As curvas de ruptura para as diferentes concentrações iniciais de alimentação da solução, com a coluna operando na vazão de 3 mL/min de solução de paracetamol são apresentadas na Figura 4.32.

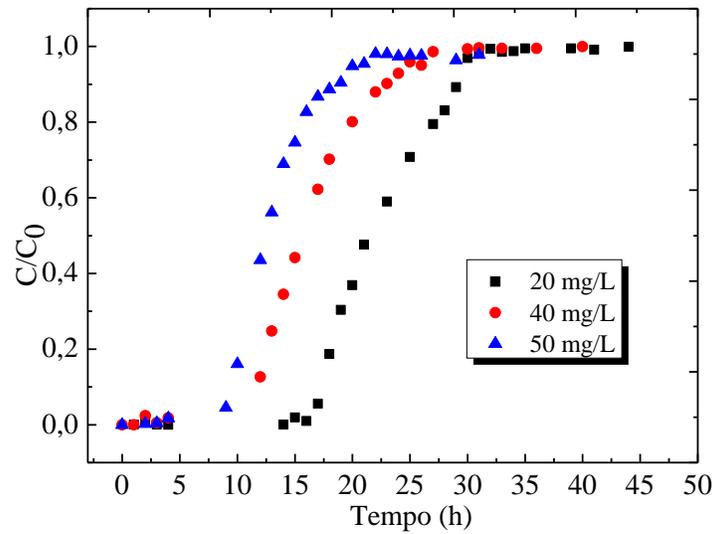


Figura 4.32. Curvas de ruptura nas diferentes concentrações para o paracetamol em leito fixo de carvão ativado de babaçu, BB, em água com dureza

Na Tabela 4.40 estão apresentados os valores calculados dos parâmetros de transferência de massa para cada ensaio do paracetamol em água com dureza, mantendo-se a vazão fixa em 3 mL/min.

Tabela 4.40. Valores dos parâmetros de transferência de massa calculados para a remoção de paracetamol pelo carvão ativado de babaçu, BB, em água com dureza

| Concentração (mg/L) | ZTM (cm) | σ_{θ}^2 | R_0 | U_i^{tr} (mg/g) |
|------------------------|-------------|---------------------|-------|----------------------|
| 20 | 0,21 | 0,64 | 0,85 | 0,10 |
| 40 | 0,10 | 0,39 | 0,98 | 0,12 |
| 50 | 0,07 | 0,18 | 0,98 | 0,14 |

Dos valores dos parâmetros apresentados na Tabela 4.52, observa-se que entre as concentrações de alimentação, a melhor condição de operação é na concentração de 50 mg/L, pois nota-se que o valor da ZTM é menor, além do fato de que o valor da capacidade dinâmica da coluna U_i^{tr} , também aumentam próximo a esse valor.

Um fato interessante é que para concentração de 50 mg/L, observa-se que R_0 e σ_θ^2 apresentam um valor consideravelmente menores, indicando que há uma diminuição nos efeitos de difusão, e dispersão axial.

Pode-se observar a partir das curvas de ruptura apresentadas na Figura 4.32 que o ensaio para a concentração de alimentação de 50 mg/L apresenta um tempo útil de coluna e uma inclinação menores que a curva obtida para a alimentação para as outras concentrações iniciais.

4.6.3. Avaliação do modelo proposto por Silva (2001)

Os resultados das curvas de ruptura experimentais e simuladas para a adsorção do paracetamol utilizando carvão de babaçu, BB, em águas com e sem dureza que é apresentada na Figura 4.33.

Os resultados apresentados na Figura 4.33 mostram que há uma concordância entre as curvas de ruptura experimentais e simuladas, quando utilizado o parâmetro do modelo de isoterma de Langmuir para o sistema dinâmico. Também se observa que quanto mais elevadas as concentrações iniciais de paracetamol, menor é o tempo de ruptura e mais rapidamente ocorre a saturação do carvão, originando diferenciadas formas e inclinações da curva de ruptura (mais íngremes). Estas características são resultados das relações da isoterma de adsorção de equilíbrio e da transferência de massa dentro da coluna (Silva *et al.*, 2002).

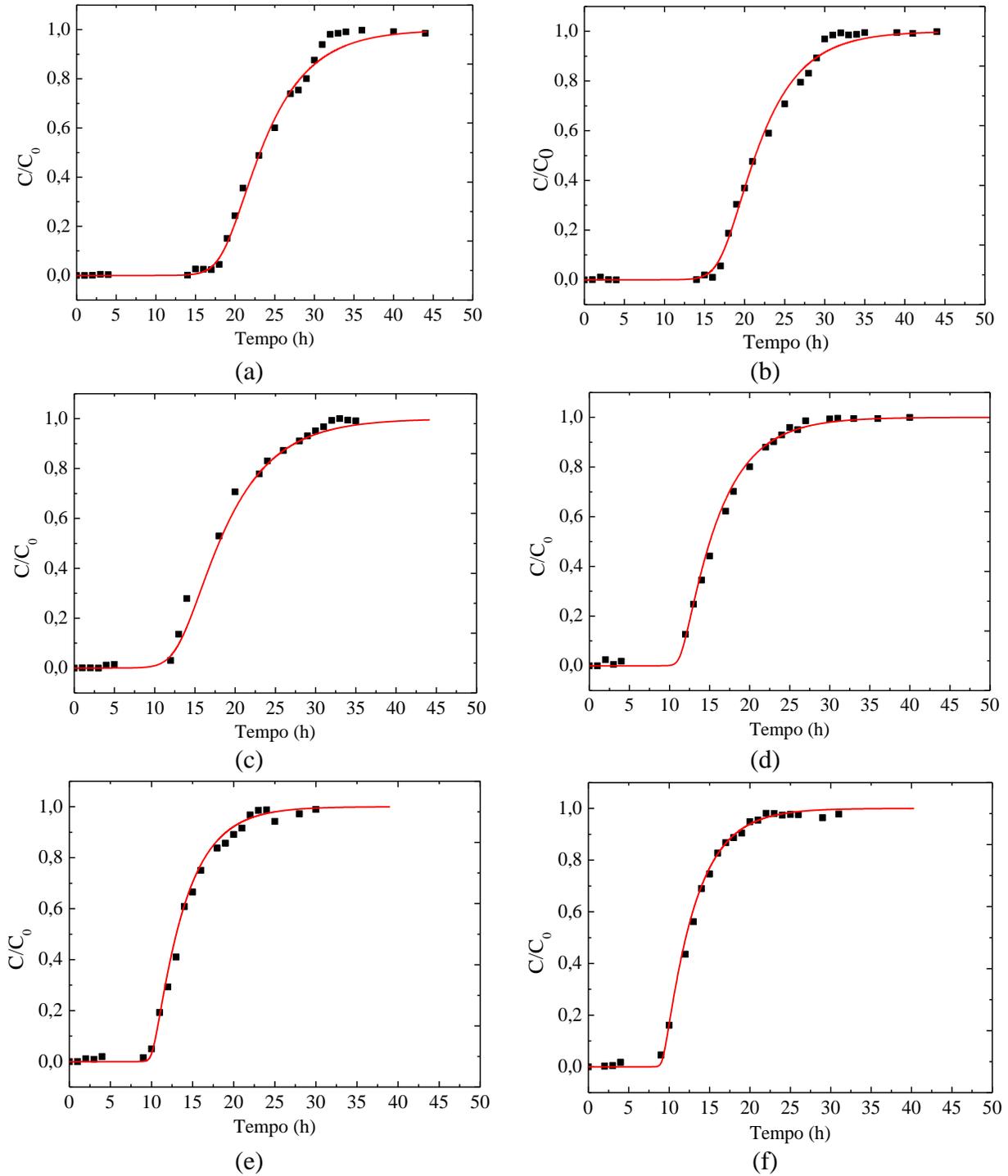


Figura 4.33. Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo nas diferentes concentrações de alimentação de paracetamol, (■, dados experimentais, — modelo de Silva (2001)), (a) 20 mg/L, sem dureza (b) 20 mg/L, com dureza (c) 40 mg/L, sem dureza (d) 40 mg/L, com dureza (e) 50 mg/L, sem dureza e (f) 50 mg/L, com dureza

Cossich *et al.* (2004) também empregaram os parâmetros da isoterma de Langmuir obtidas em sistema batelada para o íon cromo para modelar e simular os dados das curvas de ruptura experimentais em regime contínuo. Os autores verificaram que os dados de equilíbrio em batelada representaram apropriadamente os dados de equilíbrio do cromo em coluna.

Barros *et al.* (2004) avaliou o modelo de Silva (2001) para a troca iônica de cromo em zeolita NaX, e verificou que ao empregar os parâmetros das isotermas obtidas em condições dinâmicas, o modelo apresentou resultados melhores frente aos resultados obtidos pela utilização dos parâmetros do modelo de Freundlich, obtidos em batelada.

Na Tabela 4.41 são apresentados os coeficientes de transferência de massa (K_C) e dispersão axial (D_L) estimados com o modelo matemático para diferentes concentrações de alimentação do paracetamol.

Tabela 4.41. Parâmetros de coeficiente de transferência de massa ajustados pelo modelo proposto por SILVA (2001)

| C_0 (mg/L) | Sem Dureza | | | Com Dureza | | |
|-----------------|-------------------------------|----------------|-------------|-------------------------------|----------------|-------------|
| | D_L (cm ² /s) | K_C (1/h) | Erro (%) | D_L (cm ² /s) | K_C (1/h) | Erro (%) |
| 20 | 0,4255 | 0,2482 | 4,51 | 0,4300 | 0,3110 | 3,82 |
| 40 | 0,4950 | 0,3428 | 1,65 | 0,5127 | 0,3865 | 1,89 |
| 50 | 0,5465 | 0,4525 | 2,57 | 0,5785 | 0,4356 | 2,77 |

De acordo com a Tabela 4.41, os valores de função objetivo são pequenos quando os dados de equilíbrio da isoterma de Langmuir obtidas em sistema batelada são empregados, representando adequadamente os resultados experimentais.

Os valores do coeficiente de transferência de massa calculados para o sistema dinâmico variaram com a concentração inicial do paracetamol, indicando a dependência deste parâmetro em relação à concentração do soluto em solução na coluna de leito fixo, ressaltando que como somente uma pequena faixa de concentração é investigada, a relação direta de proporcionalidade entre K_C e a concentração de alimentação não deve ser extrapolada. O coeficiente global de transferência de massa cresceu com o aumento da concentração de alimentação, pois K_C está relacionado com a difusividade efetiva do contra-

íon que também é uma função crescente da concentração. De fato, a relação entre K_C e a concentração de alimentação inicial já havia sido observada em SILVA (2001).

Gleuckfack & Coates (1947) correlacionaram K_C com a difusividade efetiva da molécula, uma vez que esta propriedade é função da concentração de alimentação, como observado por Zulfadhly *et al.* (2001). Os resultados sugerem que as condições de equilíbrio de adsorção para o íon cromo e manganês não foram modificadas pela forma de operação (batelada e contínuo).

Para os sistemas estudados, pode-se afirmar que o modelo de Silva (2001) é adequado para representar os dados experimentais utilizando os parâmetros do modelo de Langmuir para a operação em batelada. A vantagem do modelo de Silva (2001) é a sua simples aplicabilidade e demanda de esforço computacional é pequeno.

4.7. Adsorção da cafeína

Os estudos de adsorção da cafeína foram realizados a fim de identificar os carvões ativados com maior capacidade de adsorção, a partir do tratamento destes, por meio dos carvões ativos puros (sem tratamento de funcionalização), funcionalizados em ácido nítrico e funcionalizados em atmosfera inerte. As etapas que envolveram essa parte do trabalho foram a obtenção do tempo de equilíbrio e a construção das isotermas de adsorção.

4.7.1. Determinação do tempo de equilíbrio e efeito do pH da solução

Esta etapa da investigação foi realizada para determinar o tempo de contato necessário para se alcançar o equilíbrio de adsorção entre os carvões ativados em estudo com a solução em diferentes valores de pH, a saber: 3, 10 e real (sem ajuste), que apresenta o valor, aproximadamente, de 4,90.

Segundo MENÉNDEZ-DIAZ *et al.* (2006) ao variar o pH ocorre alteração química da superfície dos carvões, devido à dissociação dos grupos funcionais de superfície. O carvão ativado vai ser positivamente carregada para solução $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, e carregado negativamente para $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, uma vez que a funcionalidade dissociará libertando prótons, deixando a superfície do carvão carregada negativamente.

Assim, a um dado pH, as superfícies dos carvões e as espécies da cafeína podem coexistir num sistema complexo, em que as taxas semelhantes ou opostas podem estar presentes, podendo ocorrer uma repulsão ou atração eletrostática.

Analisando a influência do pH, como se pode observar nas Figuras 4.38 a 4.46, no processo de adsorção verifica-se que, para os carvões, o aumento do pH não prejudica significativamente a eficiência de remoção dos carvões para a cafeína.

Nas Figuras 4.34, 4.35 e 4.36 são apresentados o processo de adsorção da cafeína nos carvões BB, DD e NO, nota-se que em 180 minutos o sistema se encontra em equilíbrio, pois não há uma variação significativa da concentração a partir desse tempo. E, que todas as amostras de carvão sem funcionalização não eliminam todas as moléculas da cafeína em solução, mas nota-se que após 3 horas a concentração restante é muito baixa.

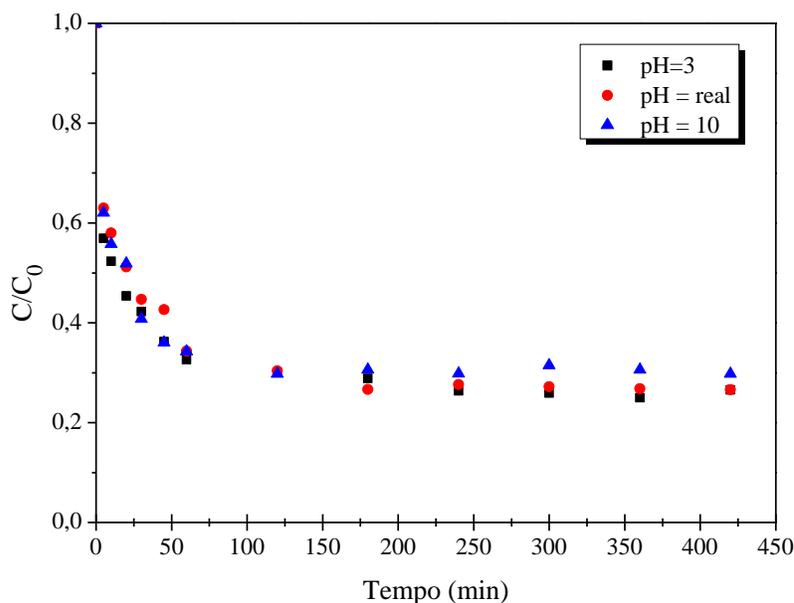


Figura 4.34. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, BB, em diferentes pH

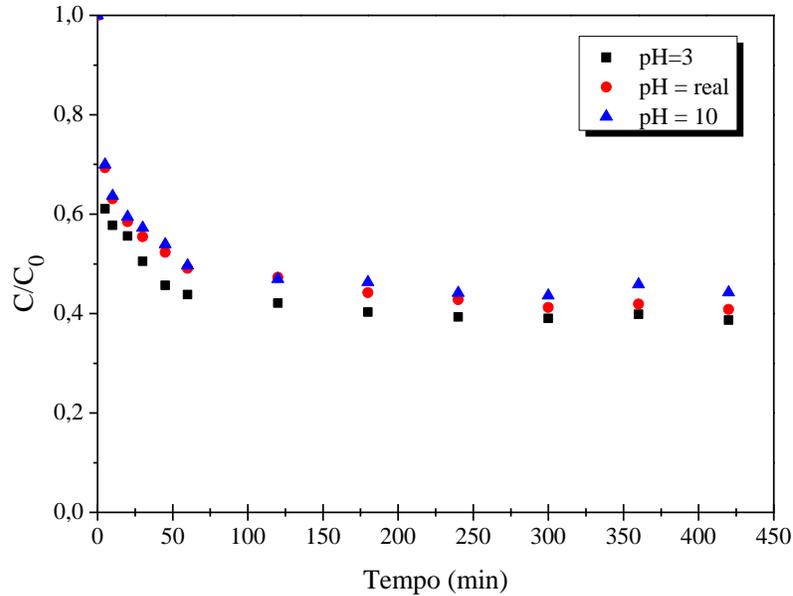


Figura 4.35. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, DD, em diferentes pH

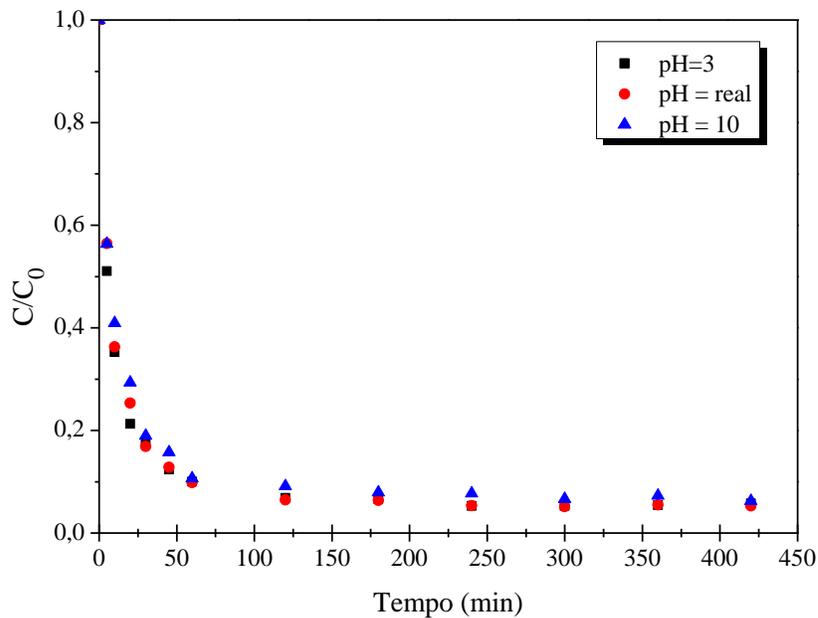


Figura 4.36. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, NO, em diferentes pH

Pela análise das curvas das Figuras 4.34, 4.35 e 4.36 é possível observar que os carvões ativados apresentam diferentes comportamentos cinéticos, em que de acordo com a eficiência na remoção da cafeína, os carvões ativados podem ser ordenados da seguinte forma, $NO > BB > DD$. Em pH real e 3 os valores de remoção no tempo de equilíbrio são similares, para os carvões BB, DD e NO. Para pH 10, a remoção da cafeína se mantém praticamente a

mesma para o carvão NO, em relação aos outros pH investigados, para os carvões BB e DD há uma pequena diminuição na remoção do fármaco.

Os baixos potenciais de remoção em pH básico são devidos a repulsão eletrostática entre o carvão (BB ou DD) e a molécula da cafeína, já que os pH_{PCZ} dos carvões BB e DD são 7,4, e 7,6, respectivamente, estão abaixo do pH da solução, resultando em superfícies com carga negativa ($pH_{PCZ} < pH$) e o pK_a do cafeína ser igual a 8,3 ($pK_a < pH_{PCZ}$), estando este desprotonado na solução.

Nas Figuras 4.37, 4.38 e 4.39, são apresentados os processos de adsorção da cafeína por meio dos carvões BA, DA e NA. Verifica-se que os pH iguais 3 e real, em que a forma neutra da cafeína é dominante ($pH < pK_a$), a remoção é maior para amostras investigadas com funcionalização em HNO_3 . De fato, as amostras de carvões ativados não removeram todas as moléculas de cafeína em solução, mas nota-se que após 180 minutos a concentração restante do fármaco é baixa.

De acordo com Rodríguez-Reinoso et al. (2001) uma possível explicação para as diferentes remoções variando-se os pH é devido ao carácter anfotérico da superfície do carvão, ou seja, a existência de grupos ácidos e básicos, pois em aplicações em fase líquida as propriedades de sua superfície são influenciadas pelo valor de pH da solução. Para carvões tipicamente anfotéricos, a superfície está carregada positivamente quando $pH < pH_{PCZ}$ e negativamente carregada quando $pH > pH_{PCZ}$ (BANDOSZ & ANIA, 2006).

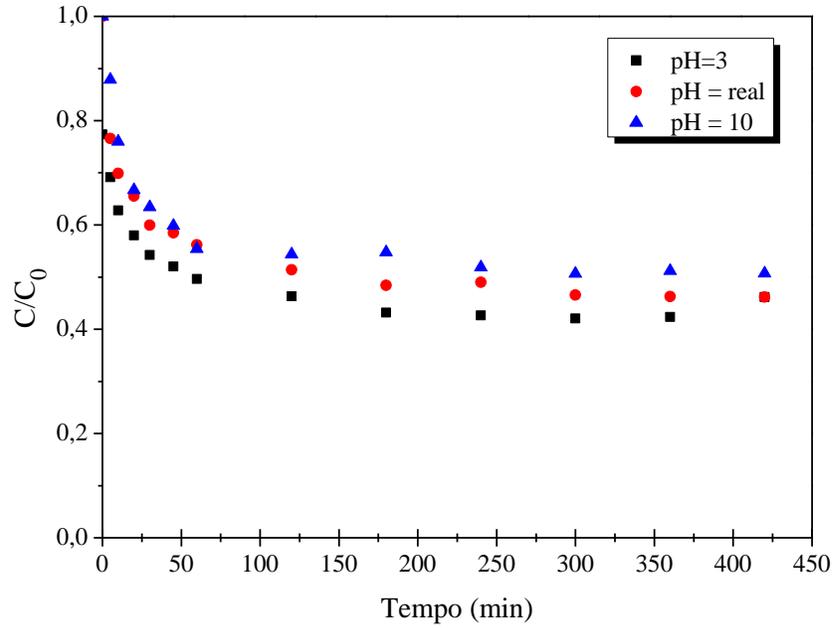


Figura 4.37. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, BA, em diferentes pH

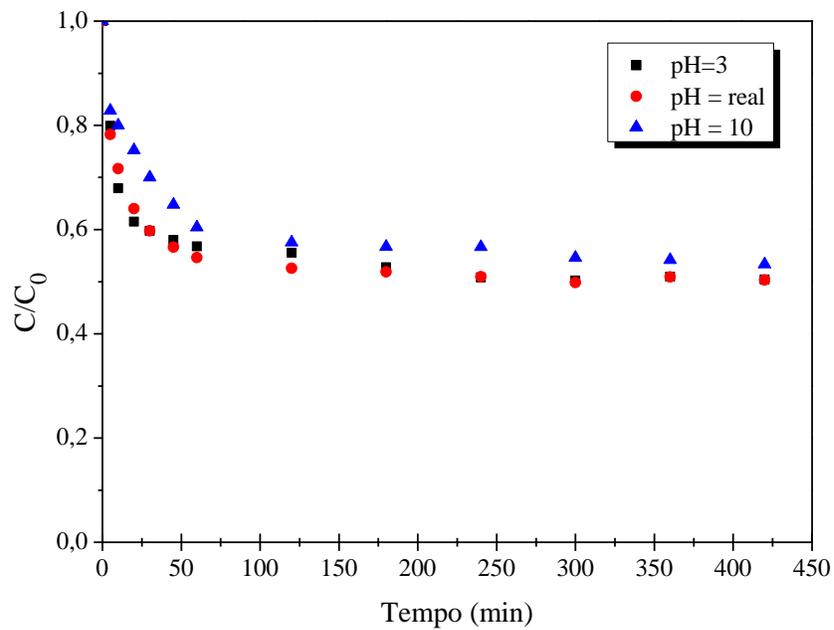


Figura 4.38. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, DA, em diferentes pH

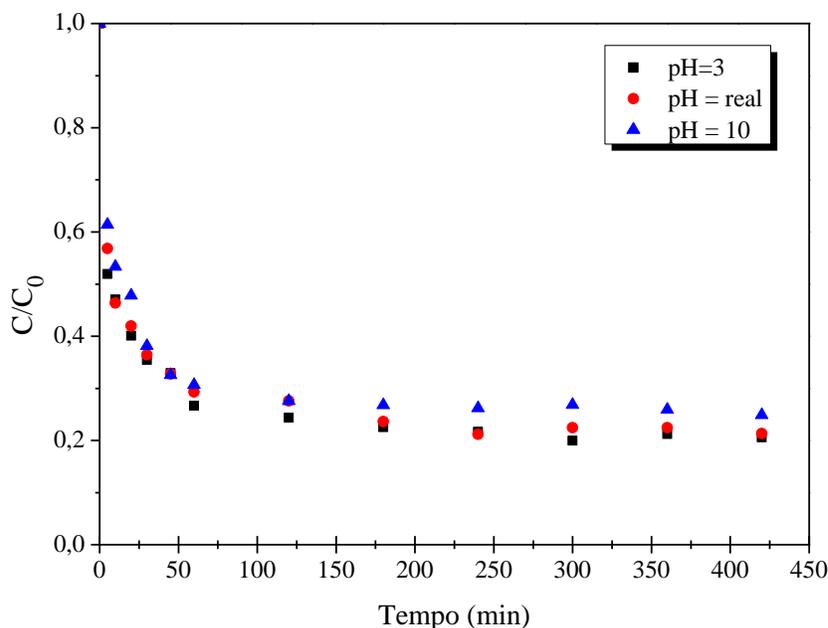


Figura 4.39. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, NA em diferentes pH

É possível observar que os carvões ativados apresentam diferentes comportamentos cinéticos, em que de acordo com a eficiência na remoção da cafeína os carvões ativados podem ser ordenados da seguinte forma, $NA > BA > DA$. Para pH 10, nota-se que há uma diminuição na remoção do fármacos em relação aos outros pH investigados, uma possível explicação para o baixo potencial de remoção em pH básico pode ser devido a repulsão eletrostática entre o carvão (BA, DA ou NA) e a molécula da cafeína, já que o pH_{PCZ} dos carvões BA, DA e NA são igual 2,8, 3,0 e 2,7, respectivamente, estão abaixo do pH da solução, resultando em superfícies com carga negativa ($pH_{PCZ} < pH$) e o pK_a do paracetamol ser igual a 9,4 ($pK_a < pH_{PCZ}$), ficando este desprotonado em pH igual a 10.

Nas Figuras 4.40, 4.41 e 4.42 observa-se que processo de adsorção da cafeína nos carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte, BI, DI e NI, em 180 minutos o sistema se encontra em equilíbrio, pois não há uma variação significativa da concentração a partir desse tempo. Verifica-se que os pH igual 3 e real, em que a forma neutra da cafeína é dominante ($pH < pK_a$), a remoção é maior para amostras investigadas com funcionalização em atmosfera inerte. E, as amostras de carvões ativados não eliminam todas as moléculas de cafeína em solução, mas nota-se que após 3 horas a concentração restante é baixa.

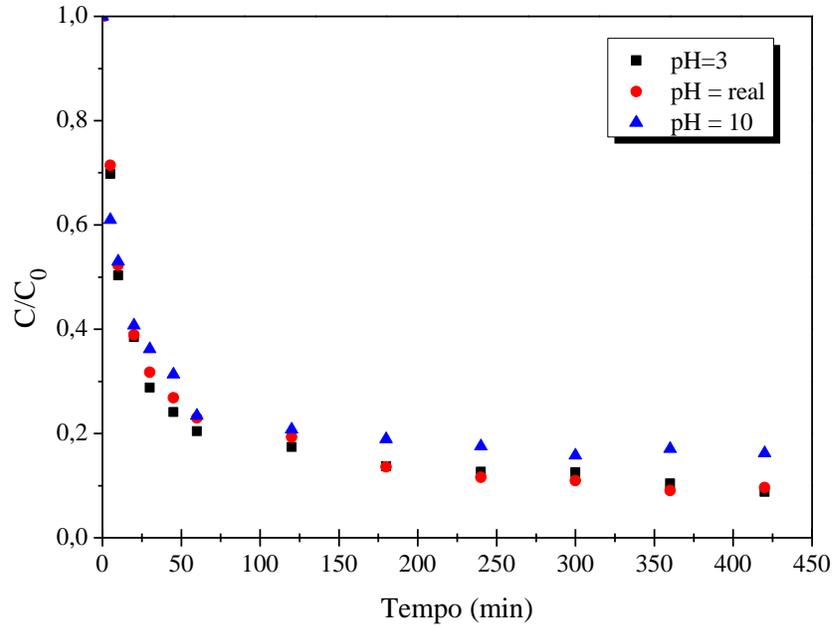


Figura 4.40. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, BI, em diferentes pH

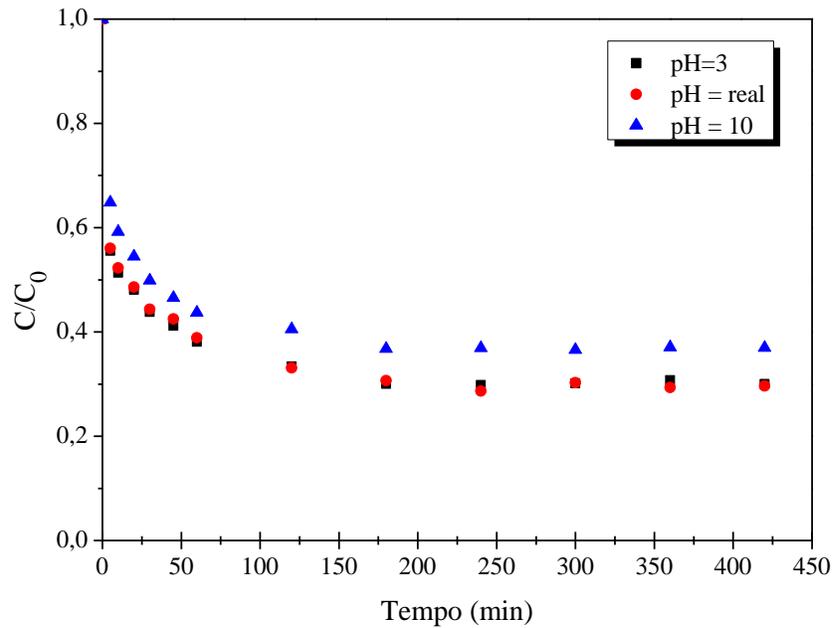


Figura 4.41. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, DI, em diferentes pH

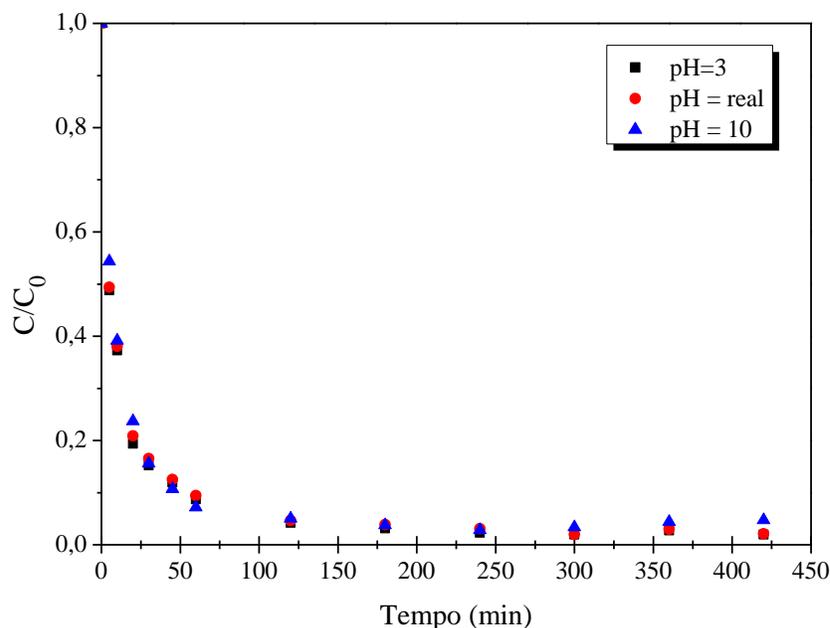


Figura 4.42. Tempo de equilíbrio da cafeína para o carvão, NI, em diferentes pH

De acordo com as Figuras 4.40, 4.41 e 4.42 é possível observar que os carvões ativados apresentam diferentes comportamentos cinéticos, em que de acordo com a eficiência na remoção do paracetamol os carvões ativados podem ser ordenados da seguinte forma, NI > BI > DI. Para pH igual a 10, há uma diminuição na remoção do fármacos em relação aos pH investigado, é possível explicar o baixo potencial de remoção em pH básico, devido a repulsão eletrostática entre o carvão (BI, DI ou NI) e a molécula da cafeína, pois os pH_{PCZ} dos carvões BI, DI e NI são igual 9,4, 9,2 e 8,0, respectivamente e o pH da solução é igual a 10, resultou em superfícies com carga negativa ($pH_{PCZ} < pH$) e o pK_a da cafeína ficou desprotonado ($pK_a < pH_{PCZ}$).

Pela análise das curvas das Figuras 4.34 a 4.42 é possível observar que os carvões ativados apresentam diferentes comportamentos cinéticos, que de acordo com quantidade removido de cafeína, analisando em um mesmo pH, os carvões ativados podem ser ordenados da seguinte forma, BI > BB > BA, DI > DD > DA e NI > NO > NA.

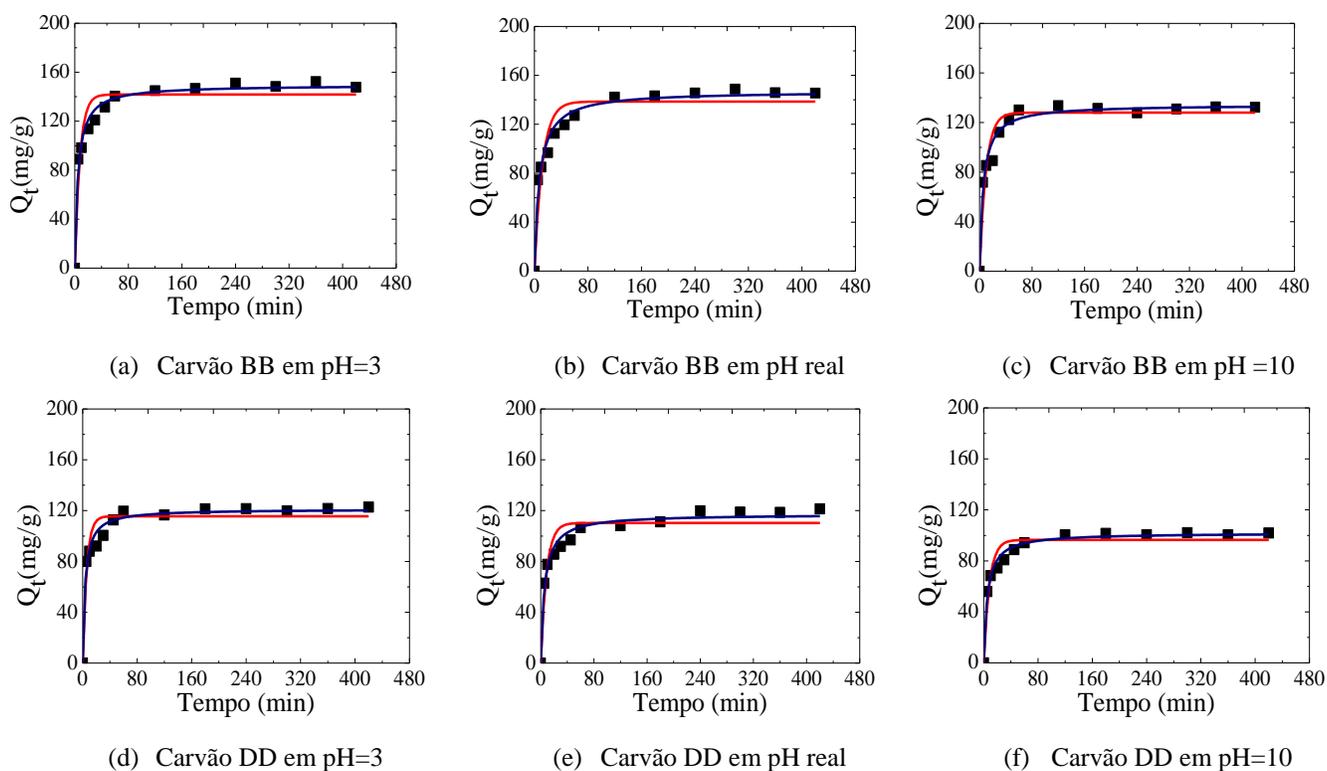
A influência pH na adsorção de medicamentos foram previamente relatados em outro estudo realizado por Sotelo *et al.* (2012). As características de adsorção de carvão ativado foram estudados em uma faixa de pH variando entre 3 e 9 para a cafeína e diclofenaco. Os autores concluíram que a adsorção é dependente do pH e no caso da cafeína, a sua ligação

em carvão ativado é principalmente devido a uma interação não eletrostática envolvendo ponte de hidrogênio.

4.7.2. Cinética de adsorção dos carvões ativados sem funcionalização

Para o ajuste dos resultados experimentais obtidos é testada a equação cinética de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898), e a equação cinética de pseudo-segunda ordem (Ho & McKay, 1999).

Na Figura 4.43 são apresentados os gráficos de adsorção da cafeína para os carvões ativados em estudados sem funcionalização, BB, DD, NO, com variação do pH, aplicado os dados experimentais no modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



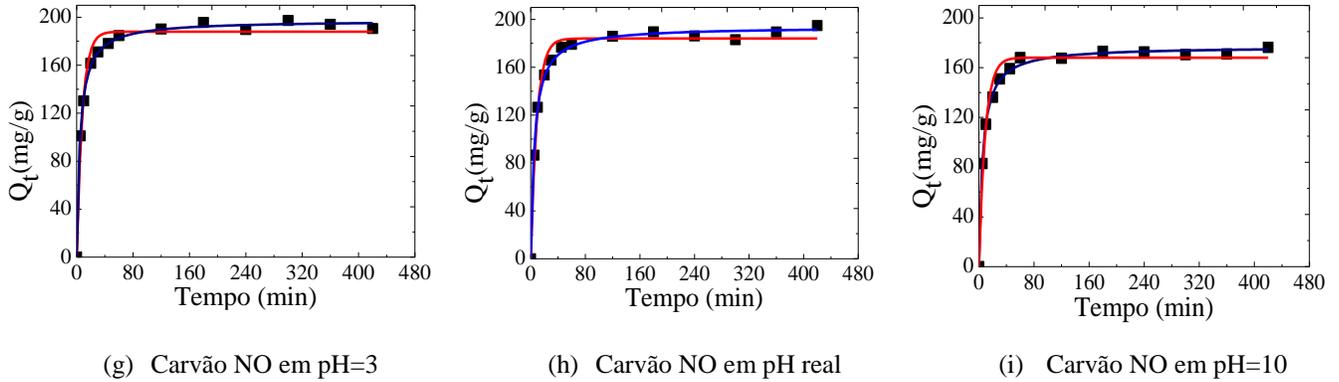


Figura 4.43. Cinética de adsorção da cafeína em carvões ativados sem funcionalização a 23°C, em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental)

De fato, já pelas figuras é possível notar que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor. Além disso, na Tabela 4.42 na qual são apresentados os coeficientes de correlação bem como os parâmetros cinéticos, observa-se que a adsorção do paracetamol nos carvões testados obedece a equação de pseudo-segunda ordem, pois apresenta maiores coeficientes de correlação (R^2) e menor valor de erro associado aos parâmetros.

Tabela 4.42. Parâmetros da cinética de adsorção da cafeína em carvão ativado sem funcionalização, BB, DD e NO em pH iguais a 3, Real e 10

| Amostra | pH | Pseudo-primeira ordem | | | Pseudo-segunda ordem | | |
|---------|------|-----------------------|-------------------|--------|----------------------|----------------------|--------|
| | | q_{eq} | k_1 | R^2 | q_{eq} | k_2 | R^2 |
| BB | 3 | 141,8386 ± 3,9228 | 0,1323 ± 0,02251 | 0,9227 | 149,5772 ± 2,2569 | 0,001432 ± 0,0001806 | 0,9827 |
| | Real | 138,5961 ± 4,7018 | 0,08382 ± 0,01504 | 0,9048 | 147,1738 ± 2,9236 | 0,001395 ± 0,0001402 | 0,9753 |
| | 10 | 127,9968 ± 3,5319 | 0,06026 ± 0,01602 | 0,9302 | 134,4832 ± 2,5863 | 0,001331 ± 0,0002002 | 0,9742 |
| DD | 3 | 115,5073 ± 3,1371 | 0,1731 ± 0,03192 | 0,9186 | 121,1603 ± 2,0890 | 0,002350 ± 0,0003524 | 0,9753 |
| | Real | 110,2409 ± 3,4994 | 0,1174 ± 0,02205 | 0,9055 | 117,1969 ± 2,2096 | 0,002112 ± 0,0002253 | 0,9751 |
| | 10 | 96,4421 ± 2,6817 | 0,1006 ± 0,02001 | 0,9251 | 101,9595 ± 1,4777 | 0,001882 ± 0,0002118 | 0,9872 |
| NO | 3 | 187,9282 ± 2,8229 | 0,1241 ± 0,01122 | 0,9776 | 197,3756 ± 1,0788 | 0,001162 ± 0,0000517 | 0,9977 |
| | Real | 184,0488 ± 2,4623 | 0,1100 ± 0,00852 | 0,9834 | 193,9002 ± 1,4865 | 0,001131 ± 0,0000471 | 0,9959 |
| | 10 | 168,0811 ± 2,5938 | 0,1093 ± 0,00975 | 0,9778 | 177,0019 ± 1,1008 | 0,001020 ± 0,0000514 | 0,9972 |

Portanto, comparando os parâmetros da Tabela 4.42, tem-se que para os valores de q_{eq} e k obtidos para os carvões ativados sem funcionalização se encaixa melhor com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, pois está mais próximo do valor experimental e o erros associados são menores, indicando então que processo de quimiossorção é mais favorável. A quimiossorção provavelmente ocorre por interações eletrostáticas entre as regiões com potencial negativo da molécula do paracetamol com os grupos funcionais presentes no carvão ativado.

Os resultados ao ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentado na Tabela 4.43, confirmando as eficiências de remoção, re , previstos aos resultados experimentais. Para as três amostras investigadas nota-se que o pH influencia nos parâmetros, sendo que o pH igual a 10, apresenta os piores valores, devido a repulsão eletrostática.

O carvão NO tem valores de velocidade inicial de adsorção (h) muito mais elevados do que as amostras DD e BB, quando comparados os ensaios em mesmo pH. O $t_{1/2}$ (tempo de meia vida) confirma os resultados das velocidades iniciais de adsorção (h) quanto maior a velocidade inicial de adsorção, menor é o tempo necessário para reter metade do paracetamol que será adsorvido no equilíbrio, de entre estas amostras, o NO é o material em que o processo é mais rápido seguido do BB e por último o DD.

Quanto a constante de velocidade pseudo-segunda ordem (k_2) os valores apresentados na Tabela 4.43, aumentam com a diminuição dos valores de pH, para ambos os absorventes. No entanto, para o mesmo pH, o valor obtido de k_2 , para a amostra NO é sempre mais elevado do que para as amostras BB e DD. Este resultado pode ser, em parte, explicada pelo fato de que a amostra NO, apresenta maiores volume de microporos (poros de transporte), conforme os dados apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.43. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção da cafeína para as amostras de carvões ativados sem funcionalização

| Amostras | pH | k_2 (g/mg.min) | h (mg/g.min) | $t_{(1/2)}$ (min) | $q_{eq,calc}$ (mg/g) | $C_{e,calc}$ (mg/dm ³) | re^a (%) |
|----------|------|---------------------|-------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------|
| BB | 3 | 0,001432 | 32,04 | 4,66 | 149,5772 | 28,34 | 72,52 |
| | Real | 0,001395 | 30,21 | 4,87 | 147,1738 | 29,54 | 71,35 |
| | 10 | 0,001331 | 24,07 | 5,88 | 134,4832 | 35,88 | 65,20 |
| DD | 3 | 0,002350 | 34,49 | 3,51 | 121,1603 | 42,54 | 58,74 |
| | Real | 0,002112 | 29,01 | 4,04 | 117,1969 | 44,53 | 56,82 |
| | 10 | 0,001882 | 19,56 | 5,21 | 101,9595 | 52,14 | 49,53 |
| NO | 3 | 0,001162 | 45,27 | 4,36 | 197,3756 | 4,95 | 95,69 |
| | Real | 0,001131 | 42,52 | 4,55 | 193,9002 | 6,17 | 95,26 |
| | 10 | 0,001020 | 31,96 | 5,53 | 177,0019 | 6,93 | 92,73 |

$$re = \frac{(C_e - C_{e,calc})}{C_0} \times 100$$

Os valores apresentados na Tabela 4.43 mostram que, para todos os adsorventes ($C_{e,calc}$) aumenta ligeiramente com o aumento do pH para 10. No entanto, deve ser enfatizado, que a eficiência de remoção é maior que 70 % para o carvão BB, para pH 3 e real. A eficiência de remoção (re) para o paracetamol os carvões podem ser ordenados na seguinte sequência, NO > BB > DD, estando esta sequência de acordo com o volume de supermicroporos obtido a partir da análise das isotermas de N₂, apresentada na Tabela 4.1.

Outros fatores podem estar interferindo no processo de adsorção da cafeína nos carvões ativados sem funcionalização, um destes fatores é o pH no ponto de carga zero. De acordo com as Tabelas 4.55 e 4.56 para todos os ensaios na adsorção da cafeína em carvões ativados sem funcionalização, a quantidade adsorvida aumenta quando o pH da solução diminuí para valores abaixo dos pH_{PZC}, indicando uma interação mais forte da superfície dos carvões sem funcionalização com a forma aniônica da cafeína.

Em pH real e 3, a amostra comercial, NO, e as amostras, BB e DD possuem uma carga superficial ligeiramente positiva ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$). A pH igual a 10, todas as amostras apresentaram carga superficial negativa ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$), ocorrendo repulsão eletrostática, o que justifica os piores rendimentos a este pH.

Comparando a adsorção do paracetamol e cafeína quanto à eficiência de remoção (*re*) conforme pode ser analisado na Figura 4.44, observa-se que a adsorção do paracetamol é muito mais eficaz, para os carvões BB e DD, para os ensaios em pH igual a 3 e real, e já para o carvão NO, nota-se que há uma similaridade para estes pH. Em pH igual a 10, nota-se que a eficiência de remoção, *re*, é semelhante para os carvão BB e DD, e para o carvão, NO, a adsorção da cafeína se torna superior ao paracetamol.

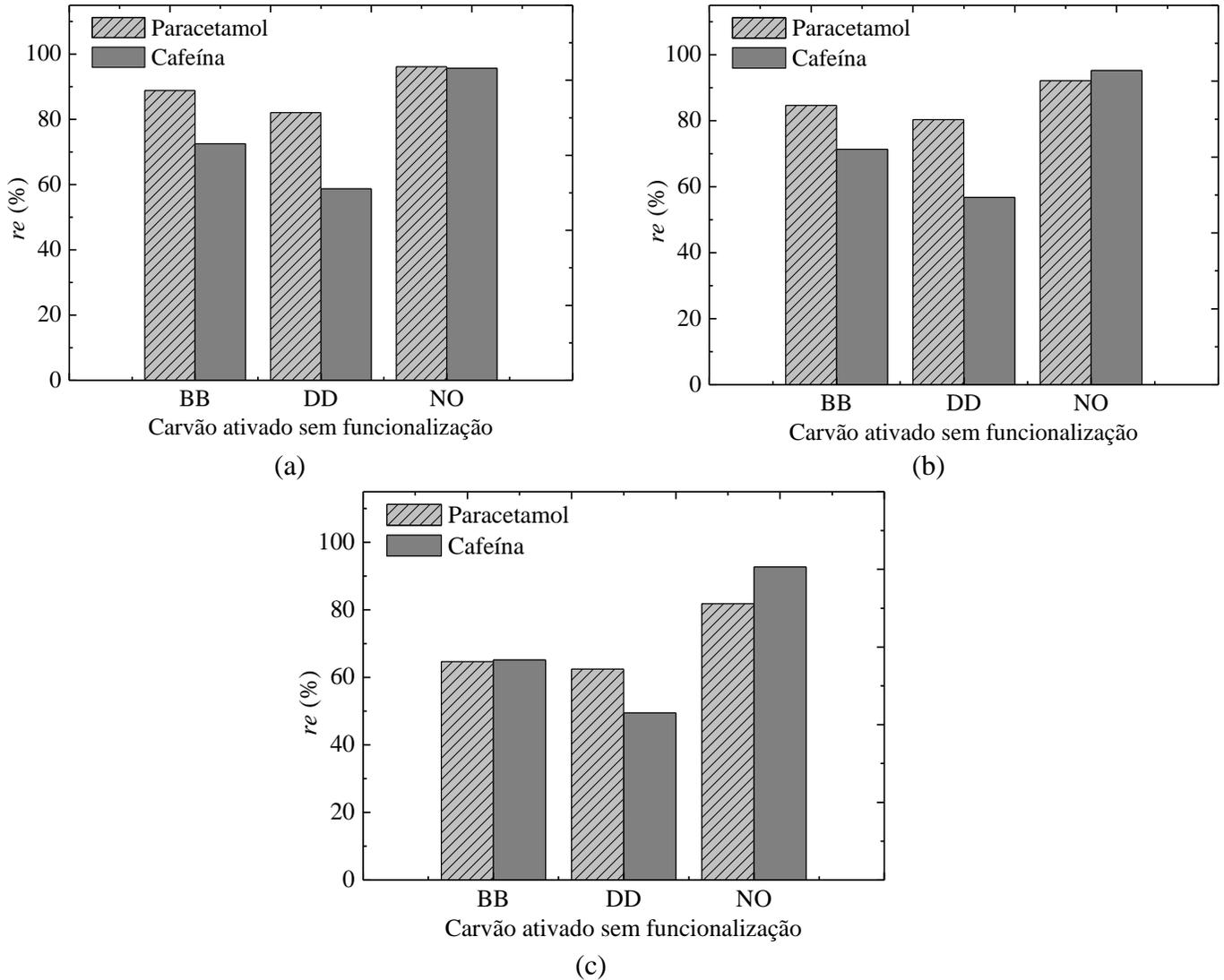


Figura 4.44. Comparação da eficiência de remoção na adsorção do paracetamol e cafeína nos carvões ativados sem funcionalização, BB, DD e NO em (a) pH igual a 3, (b) pH real, e (c) pH igual a 10

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

Na Figura 4.45 são construídos os gráficos de Q_t x t , ajustados a modelagens não lineares para os carvões, BA, DA, NA, com variação do pH. Na Tabela 4.44 são apresentados os coeficientes de correlação dos ajustes, e os parâmetros cinéticos aos dados experimentais até oito horas dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. De fato,

é possível observar que o melhor ajuste é o pseudo-segunda ordem, resultado semelhante ao encontrado para os carvões sem funcionalização.

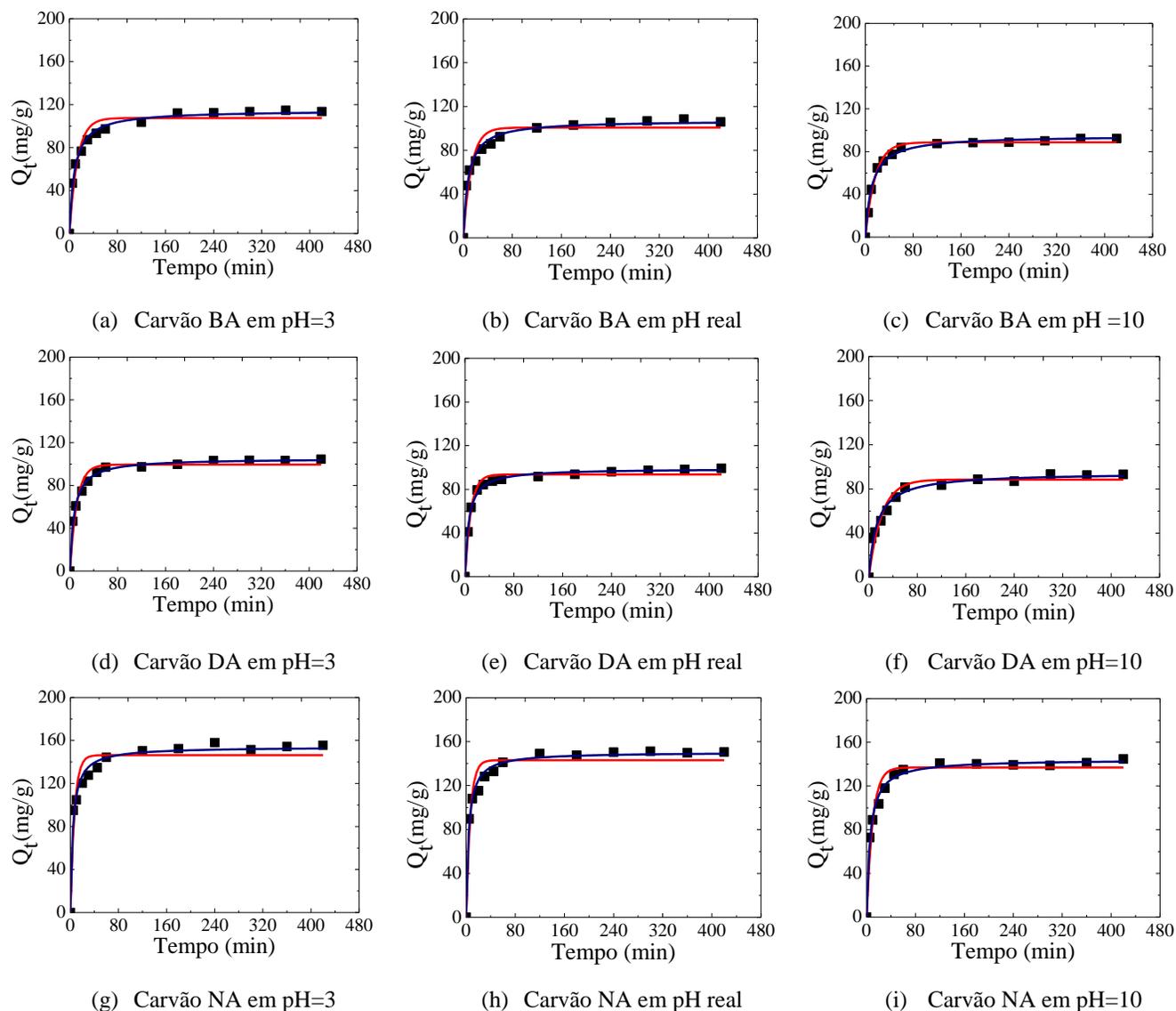


Figura 4.45. Cinética de adsorção cafeína em carvões ativados com funcionalização em HNO_3 a 23 °C, em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental)

Tabela 4.44. Parâmetros da cinética de adsorção da cafeína em carvão ativados com funcionalização em HNO₃, BA, DA e NA em pH iguais a 3, Real e 10

| Amostra | pH | Pseudo-primeira ordem | | | Pseudo-segunda ordem | | |
|---------|------|-----------------------|-------------------|--------|----------------------|----------------------|--------|
| | | q_{eq} | k_1 | R^2 | q_{eq} | k_2 | R^2 |
| BA | 3 | 107,5093 ± 2,9954 | 0,07740 ± 0,01234 | 0,9244 | 114,7446 ± 1,3593 | 0,001141 ± 0,0001212 | 0,9859 |
| | Real | 100,7096 ± 3,11901 | 0,07542 ± 0,01072 | 0,9404 | 107,2651 ± 1,6557 | 0,001029 ± 0,0000529 | 0,9919 |
| | 10 | 88,6772 ± 1,1358 | 0,06084 ± 0,00369 | 0,9895 | 95,0722 ± 1,3002 | 0,000952 ± 0,0000828 | 0,9913 |
| DA | 3 | 99,4705 ± 1,3813 | 0,1057 ± 0,008922 | 0,9806 | 105,3360 ± 0,8190 | 0,001682 ± 0,0001414 | 0,9947 |
| | Real | 93,6346 ± 2,0623 | 0,08703 ± 0,00966 | 0,9641 | 99,0623 ± 0,8803 | 0,001342 ± 0,0000754 | 0,9962 |
| | 10 | 88,5332 ± 2,6649 | 0,04765 ± 0,00626 | 0,9438 | 94,7998 ± 2,0286 | 0,000782 ± 0,0001021 | 0,9795 |
| NA | 3 | 146,3266 ± 3,9132 | 0,1476 ± 0,02523 | 0,9249 | 154,0742 ± 2,2621 | 0,001741 ± 0,0001981 | 0,9829 |
| | Real | 143,0311 ± 3,4330 | 0,1313 ± 0,02342 | 0,9388 | 150,4154 ± 1,7659 | 0,001632 ± 0,0001674 | 0,9890 |
| | 10 | 136,9361 ± 3,0937 | 0,1018 ± 0,01298 | 0,9534 | 144,2865 ± 1,6267 | 0,001190 ± 0,0001021 | 0,9912 |

Segundo Choi *et al.*, (2008), por meio dos estudos de modelagem é possível comprovar que existem diferentes fases na cinética de adsorção em fase aquosa. O primeiro estágio da curva representa um rápido decréscimo na concentração da fase aquosa devido a adsorção instantânea na superfície externa do adsorvente. A adsorção na segunda etapa ocorre lentamente como resultado da limitação pela difusão intrapartícula. No terceiro estágio, a concentração na fase sólida e líquida estão próximas do equilíbrio. O segundo e o terceiro estágio são limitados por vários fatores como as características do adsorvente e a concentração do adsorvato. Na maioria dos sistemas, a primeira etapa da adsorção ocorre em tempos inferiores a 1 hora, independente da concentração inicial.

Em relação aos parâmetros da equação de cinéticas de pseudo-segunda apresentados na Tabela 4.45, os carvões funcionalizados em HNO₃ seguiram mesmo comportamento dos carvões sem funcionalização, em relação a constante de velocidade pseudo-segunda ordem, k_2 , tempo de meia vida, $t_{1/2}$, e de velocidade inicial de adsorção, h .

Tabela 4.45. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção da cafeína para as amostras de carvões ativados com funcionalização em HNO₃

| Amostras | pH | k_2 (g/mg.min) | h (mg/g.min) | $t_{(1/2)}$ (min) | $q_{eq,calc}$ (mg/g) | $C_{e,calc}$ (mg/dm ³) | re^a (%) |
|----------|------|---------------------|-------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------|
| BA | 3 | 0,001141 | 11,83 | 8,02 | 114,7446 | 45,94 | 55,53 |
| | Real | 0,001029 | 9,64 | 9,05 | 107,2651 | 49,68 | 51,88 |
| | 10 | 0,000952 | 8,06 | 11,05 | 95,0722 | 50,29 | 49,60 |
| DA | 3 | 0,001682 | 18,66 | 5,64 | 105,3360 | 50,97 | 50,81 |
| | Real | 0,001342 | 13,17 | 7,52 | 99,0623 | 52,55 | 47,79 |
| | 10 | 0,000782 | 7,08 | 13,37 | 94,7998 | 56,12 | 46,13 |
| NA | 3 | 0,001741 | 41,33 | 3,73 | 154,0742 | 22,33 | 77,53 |
| | Real | 0,001632 | 36,92 | 4,07 | 150,4154 | 26,10 | 74,23 |
| | 10 | 0,001190 | 24,77 | 5,82 | 144,2865 | 26,68 | 73,28 |

Pode-se observar que o carvão NA tem valores de velocidade inicial de adsorção (h) muito mais elevados do que as amostras DA e BA, quando comparados aos ensaios em mesmo pH. O $t_{1/2}$ (tempo de meia vida) confirmam os resultados das velocidades iniciais de adsorção (h) quanto maior a velocidade inicial de adsorção, menor é o tempo necessário para reter metade da cafeína que será adsorvido no equilíbrio, de entre estas amostras, o NA é o material em que o processo é mais rápido seguido do BA e por último o DA.

Quanto a constante de velocidade pseudo-segunda ordem (k_2) os valores apresentados na Tabela 4.45, aumentam com a diminuição dos valores de pH, para ambos os adsorventes. No entanto, para o mesmo pH, o valor obtido de k_2 , para a amostra NA é sempre mais elevado do que para as amostras BA e DA. Este resultado pode ser, em parte, explicada pelo fato de que a amostra NA, apresenta maiores volume de microporos (poros de transporte).

A concentração da cafeína que permaneceu na solução em equilíbrio, ($C_{e,calc}$), é possível concluir que os carvões BA, DA e NA apresentaram um ligeiro aumento da concentração se comparados com os carvões BB, DD e NO. O comportamento diferente dos carvões com funcionalização em HNO_3 é, provavelmente, uma consequência direta das características intrínsecas de sua estrutura microporosa, ou seja, o volume supermicroporoso (V_{aSuper}), conforme apresentada na Tabela 4.1.

De acordo com a eficiência de remoção (re) para a cafeína os carvões com funcionalização em HNO_3 podem ser ordenados na seguinte sequência, $NA > BA > DA$. Estudos previamente realizados sobre a adsorção de compostos farmacêuticos em carvões ativados têm revelado que a quantidade de poluente adsorvida é normalmente diretamente proporcional ao volume de microporos mais largos ($V_{a\ super}$) (Mestre *et al.*, 2007; Mestre *et al.*, 2009; Cabrita, Ruiz *et al.*, 2010; Mestre *et al.*, 2010; Mestre *et al.*, 2011).

Podem ser vários os fatores que podem estar interferindo no processo de adsorção do cafeína em carvões ativados com funcionalização em HNO_3 , um destes fatores pode ser o pH no ponto de carga zero. Uma vez que, o conhecimento da carga superficial dos carvões durante o processo de adsorção do cafeína é crucial para a compreensão das interações entre os carvões ativados e o soluto.

Em pH real e 3, as amostras possuem uma carga superficial ligeiramente positiva ($pH < pH_{PCZ}$). A pH igual a 10, todas as amostras apresentaram carga superficial negativa

($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$), ocorrendo repulsão eletrostática, o que justifica os piores rendimentos a este pH.

Os resultados da análise elementar dos carvões ativados apresentados na Tabela 4.2 revelam que, a maior capacidade de adsorção do carvão NA para a cafeína, quando comparado com aos restantes carvões ativados, foi devido à presença de grupos superficiais de oxigênio que neste caso parecem interferir negativamente e à presença de grupos superficiais de nitrogênio que interferiram positivamente na capacidade global de adsorção do carvão NA.

Tipicamente, quanto maior é o teor de oxigênio na superfície de um carvão ativado, mais forte é o seu carácter ácido (embora haja grupos básicos com oxigênio) (LEI LI *et al.*, 2002).

Comparando a adsorção do paracetamol e cafeína quanto à eficiência de remoção, *re*, para os carvões sem funcionalização e com funcionalização em HNO_3 , conforme pode ser analisado na Figura 4.46, observa-se que a adsorção do paracetamol é muito mais eficaz, para os carvões BB, BA, DD, em pH 3 e real, sendo que a quantidade de fármacos retido nos carvões BB e DD é maior que nos carvões BA e DA.

Para o carvão NA, nota-se que há uma similaridade na eficiência de remoção, (*re*), para pH igual a 10, e a remoção de paracetamol é maior que a cafeína para os outros valores de pH.

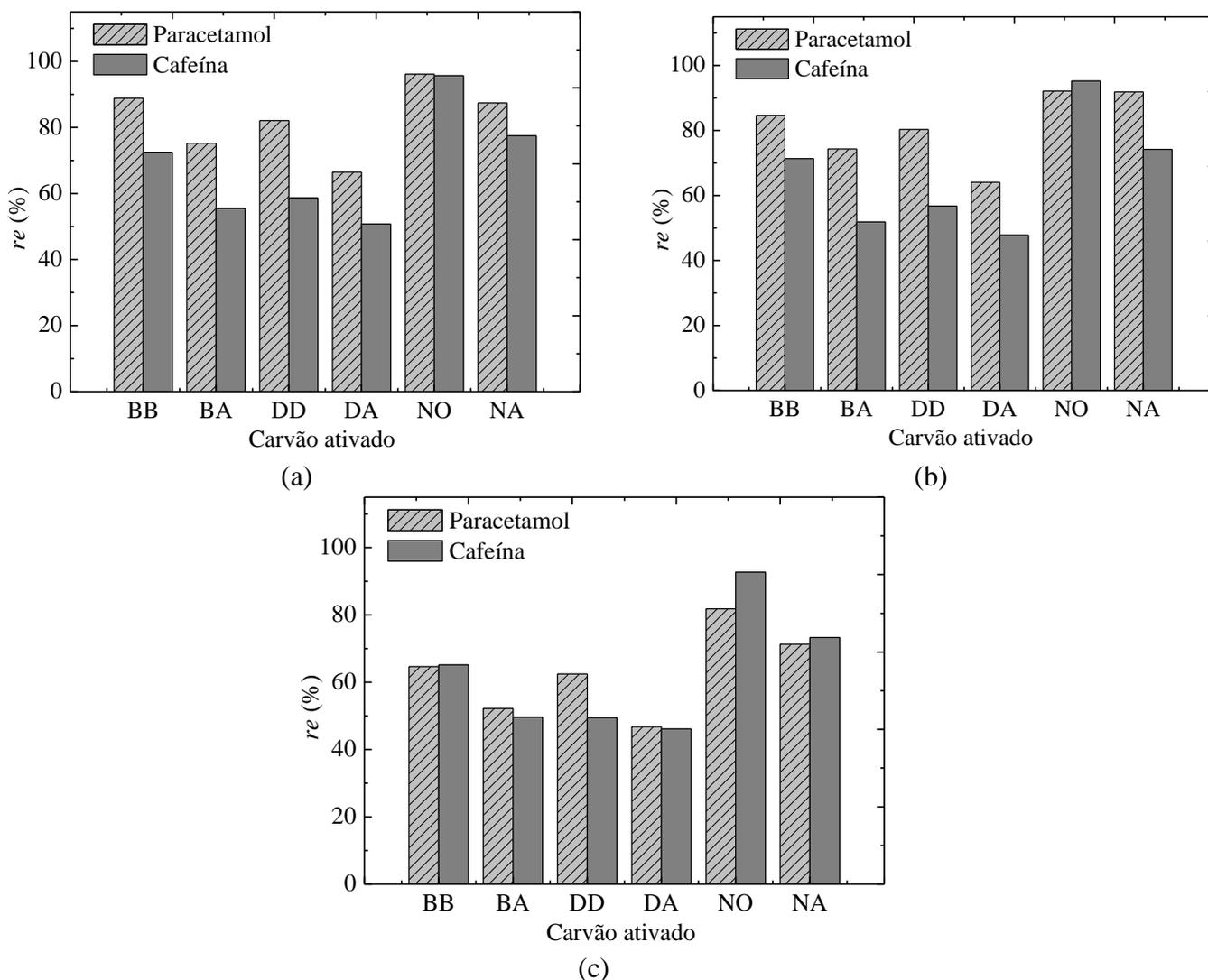


Figura 4.46. Comparação da eficiência de remoção na adsorção do paracetamol e cafeína nos carvões ativados sem funcionalização, BB, DD e NO e com funcionalização em HNO_3 , BA, DA e NA, em (a) pH igual a 3, (b) pH real, e (c) pH igual a 10

4.7.4. Cinética de adsorção dos carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte

Para investigar o mecanismo de adsorção da cafeína quanto à ordem dos processos e determinação das constantes de velocidade dos mesmos, para os carvões ativados em atmosfera inerte (BI, DI e NI), os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são empregados. Dessa maneira, os valores referentes a esses modelos estão

apresentados na Tabela 4.46, e os gráficos de adsorção da cafeína em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte são apresentados na Figura 4.47.

Considerando os melhores ajustes aos coeficientes de correlação obtidos, R^2 , e os menores erros associados aos parâmetros para ambas às equações, podemos considerar que todos os ensaios de adsorção seguem o mecanismo de pseudo-segunda ordem, indicando então que processo de quimiossorção é mais favorável.

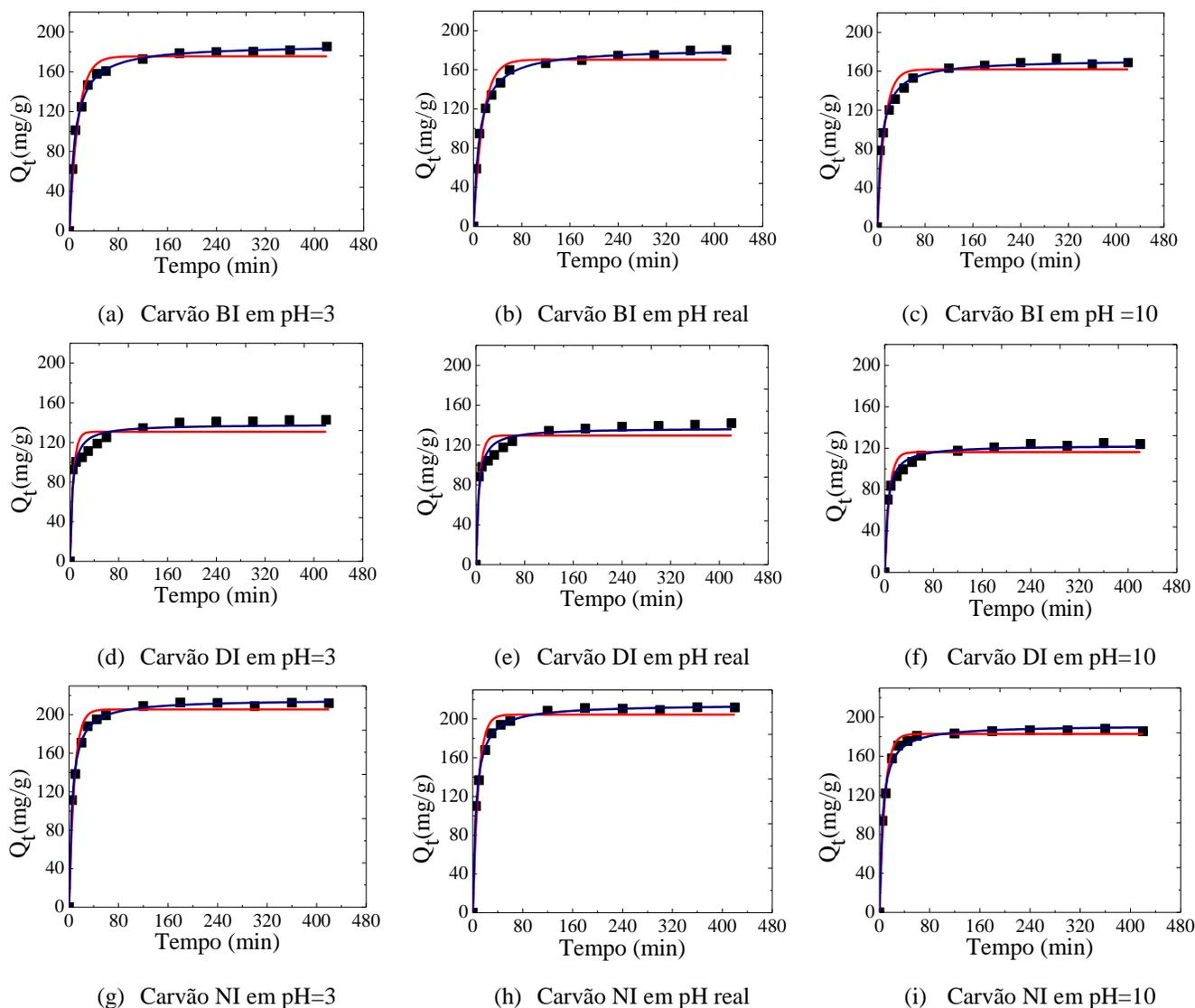


Figura 4.47. Cinética de adsorção da cafeína em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte a 23 °C, em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental).

Tabela 4.46. Parâmetros da cinética de adsorção da cafeína em carvão ativado com funcionalização em atmosfera inerte, BI, DI e NI em pH iguais a 3, Real e 10

| Amostra | pH | Pseudo-primeira ordem | | | Pseudo-segunda ordem | | |
|---------|------|-----------------------|--------------------|--------|----------------------|------------------------|--------|
| | | q_{eq} | k_1 | R^2 | q_{eq} | k_2 | R^2 |
| BI | 3 | 175,4725 ± 3,1857 | 0,07062 ± 0,006391 | 0,9761 | 187,2247 ± 1,1464 | 0,0005807 ± 0,000238 | 0,9979 |
| | Real | 170,3491 ± 3,4962 | 0,06491 ± 0,006450 | 0,9707 | 182,0899 ± 1,1306 | 0,0005640 ± 0,000201 | 0,9980 |
| | 10 | 161,9127 ± 4,2932 | 0,04266 ± 0,01154 | 0,9426 | 171,9418 ± 1,9803 | 0,0002587 ± 0,000328 | 0,9918 |
| DI | 3 | 130,8621 ± 4,2064 | 0,1810 ± 0,04109 | 0,8835 | 138,3596 ± 3,1363 | 0,001930 ± 0,0004004 | 0,9585 |
| | Real | 129,5774 ± 4,0989 | 0,1678 ± 0,03559 | 0,8935 | 137,0457 ± 2,8282 | 0,001824 ± 0,0003268 | 0,9661 |
| | 10 | 116,1905 ± 3,1658 | 0,1342 ± 0,02262 | 0,9252 | 122,8125 ± 1,7091 | 0,001710 ± 0,0001987 | 0,9853 |
| NI | 3 | 205,5555 ± 3,3983 | 0,1184 ± 0,01162 | 0,9734 | 216,0840 ± 1,1031 | 0,0009817 ± 0,00003821 | 0,9980 |
| | Real | 200,4379 ± 3,5825 | 0,1104 ± 0,01180 | 0,9704 | 210,1212 ± 1,0529 | 0,0008921 ± 0,00003211 | 0,9982 |
| | 10 | 182,8583 ± 2,0344 | 0,0874 ± 0,005268 | 0,9880 | 191,8290 ± 1,5035 | 0,0006001 ± 0,00002589 | 0,9955 |

Os ajustes do modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentado na Tabela 4.47 confirmam as eficiências de remoção previstos aos resultados experimentais. De acordo com as três amostras de carvões funcionalizadas em atmosfera inerte é possível observar que o pH influenciou nos valores dos parâmetros encontrados, sendo que em pH igual a 10, apresentou os piores valores.

Tabela 4.47. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção da cafeína para as amostras de carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte

| Amostras | pH | k_2 (g/mg.min) | h (mg/g.min) | $t_{(1/2)}$ (min) | $q_{eq,calc}$ (mg/g) | $C_{e,calc}$ (mg/dm ³) | re^a (%) |
|----------|------|---------------------|-------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------|
| BI | 3 | 0,0005807 | 20,40 | 9,19 | 187,2247 | 9,88 | 90,46 |
| | Real | 0,0005640 | 18,71 | 9,73 | 182,0899 | 10,14 | 89,98 |
| | 10 | 0,0002587 | 7,59 | 22,59 | 171,9418 | 15,80 | 84,41 |
| DI | 3 | 0,001930 | 36,86 | 3,75 | 138,3596 | 33,37 | 67,46 |
| | Real | 0,001824 | 34,28 | 3,99 | 137,0457 | 35,35 | 64,21 |
| | 10 | 0,001710 | 25,80 | 4,76 | 122,8125 | 39,29 | 60,98 |
| NI | 3 | 0,0009817 | 45,83 | 4,71 | 216,0840 | 1,73 | 98,23 |
| | Real | 0,0008921 | 41,28 | 5,22 | 210,1212 | 2,21 | 97,25 |
| | 10 | 0,0006001 | 22,08 | 8,69 | 191,8290 | 5,89 | 94,21 |

$$re = \frac{(C_0 - C_{e,calc})}{C_0} \times 100$$

Observa-se que o carvão NI tem valores de velocidade inicial de adsorção (h) mais elevados do que as amostras DI e BI, quando comparados os ensaios em mesmo pH. O $t_{1/2}$ (tempo de meia vida) confirmam os resultados das velocidades iniciais de adsorção (h), quanto maior a velocidade inicial de adsorção, menor é o tempo necessário para reter metade

da cafeína que será adsorvido no equilíbrio, de entre estas amostras, o NI é o material em que o processo é mais rápido seguido do BI e por último o DI.

Em relação à constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, k_2 , os valores citados na Tabela 4.47 diminuem na seguinte ordem: NI > BI > DI. O comportamento diferente dos carvões com funcionalização em atmosfera inerte é, provavelmente, uma consequência direta das características intrínsecas de sua estrutura microporosa, ou seja, o volume supermicroporoso ($V_{\alpha Super}$), conforme apresentada na Tabela 4.1.

Comparando as amostras BI, DI, NI, estas possuem volume de microporos e supermicroporos maiores que os carvões BB, DD e NO, o que certamente favorece a adsorção mais rápida da cafeína em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte.

Estudos previamente realizados sobre a adsorção de compostos farmacêuticos em carvões ativados têm revelado que a quantidade de poluente adsorvida é normalmente diretamente proporcional ao volume de microporos mais largos ($V_{\alpha super}$) (Mestre *et al.*, 2007; Mestre *et al.*, 2009; Cabrita, Ruiz *et al.*, 2010; Mestre *et al.*, 2010; Mestre *et al.*, 2011).

De acordo com os dados de adsorção da Figura 4.47 e Tabela 4.47, a quantidade adsorvida da cafeína aumentou quando o pH da solução diminuiu para valores abaixo dos pH_{PZC} .

Em pH 3 e real as amostras possuem uma carga superficial ligeiramente positiva ($pH < pH_{PCZ}$). A pH 10, todas as amostras apresentaram carga superficial negativa ($pH > pH_{PCZ}$), ocorrendo repulsão eletrostática, o que justifica os piores rendimentos a este pH.

Outro fator significativo é a presença de heteroátomos, que interferem na interação entre a cafeína e a superfície do carvão. De fato, os resultados da análise elementar dos carvões ativados apresentados na Tabela 4.2 revelam que, a maior capacidade de adsorção é o carvão NI, seguido do BI e por último o carvão DI. Justificando o maior rendimento destes carvões, pois há menor presença de grupos superficiais de oxigênio que neste caso 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.

Comparando a adsorção do paracetamol e cafeína quanto à eficiência de remoção (*re*), para todos os materiais adsorventes impregados netes estudo, conforme pode ser analisado na Figura 4.48, observa-se que a adsorção do paracetamol é muito mais eficaz, para os quase todos os carvões, em pH iguais a 3 e real, exceto para o carvão NO e NI, em que apresenta similaridades para ambos os fármacos. Em pH igual a 10, é possível observar que a eficiência de remoção (*re*), é maior para a cafeína para os carvões BI, NO e NI.

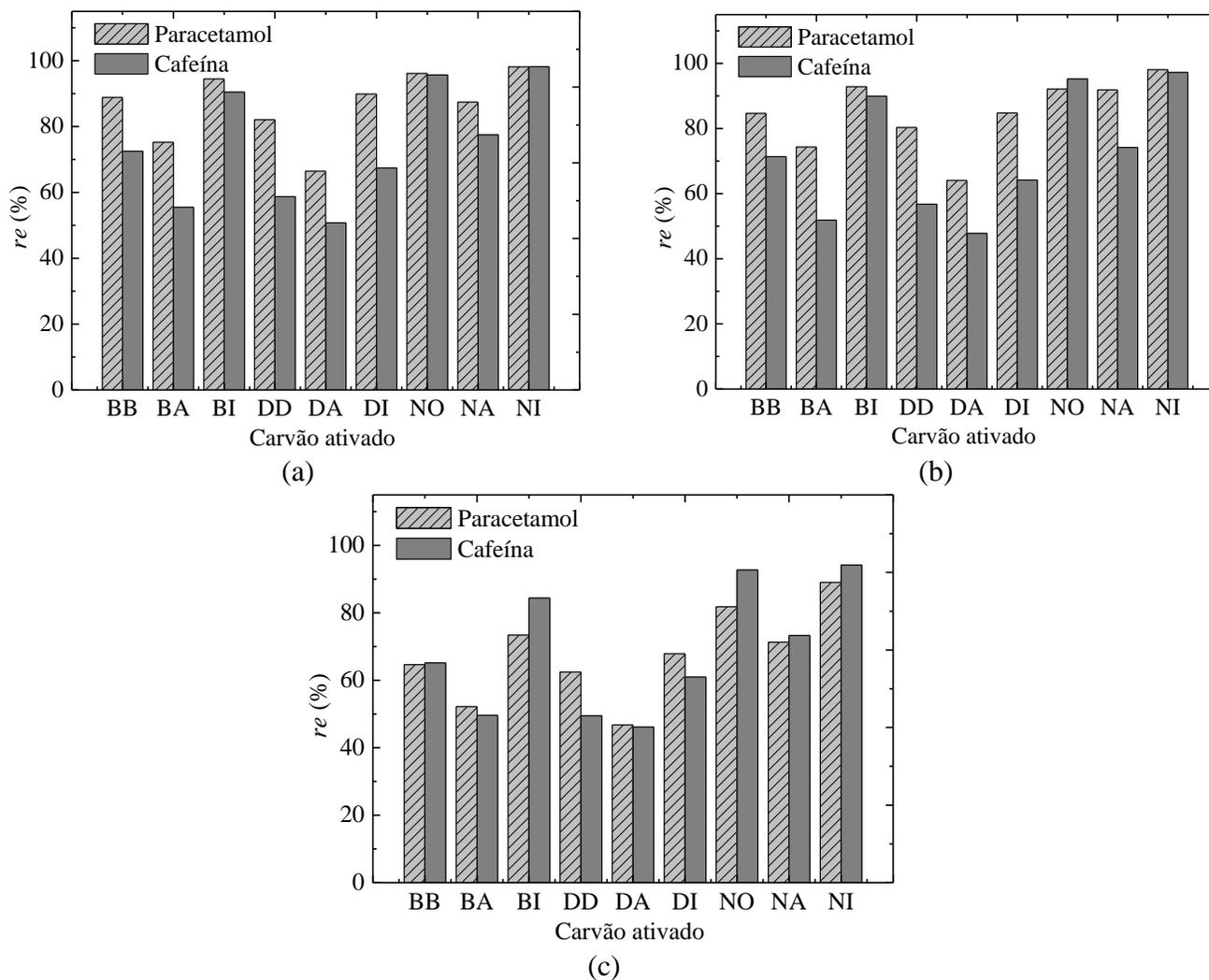


Figura 4.48. Comparação da eficiência de remoção na adsorção do paracetamol e cafeína nos carvões ativados sem funcionalização, BB, DD e NO, com funcionalização em HNO₃, BA, DA e NA, e com funcionalização em atmosfera inerte, BI, DI e NI, em (a) pH igual a 3, (b) pH real, e (c) pH igual a 10

4.8. Isoterma de adsorção cafeína

4.8.1. Isoterma de adsorção para os carvões ativados sem funcionalização

As isotermas de adsorção, ou seja, curvas que descrevem o equilíbrio entre a quantidade de cafeína adsorvida no adsorvente (mg/g) e a quantidade de cafeína na solução (mg/L), a uma temperatura constante, são mostradas na Figura 4.53.

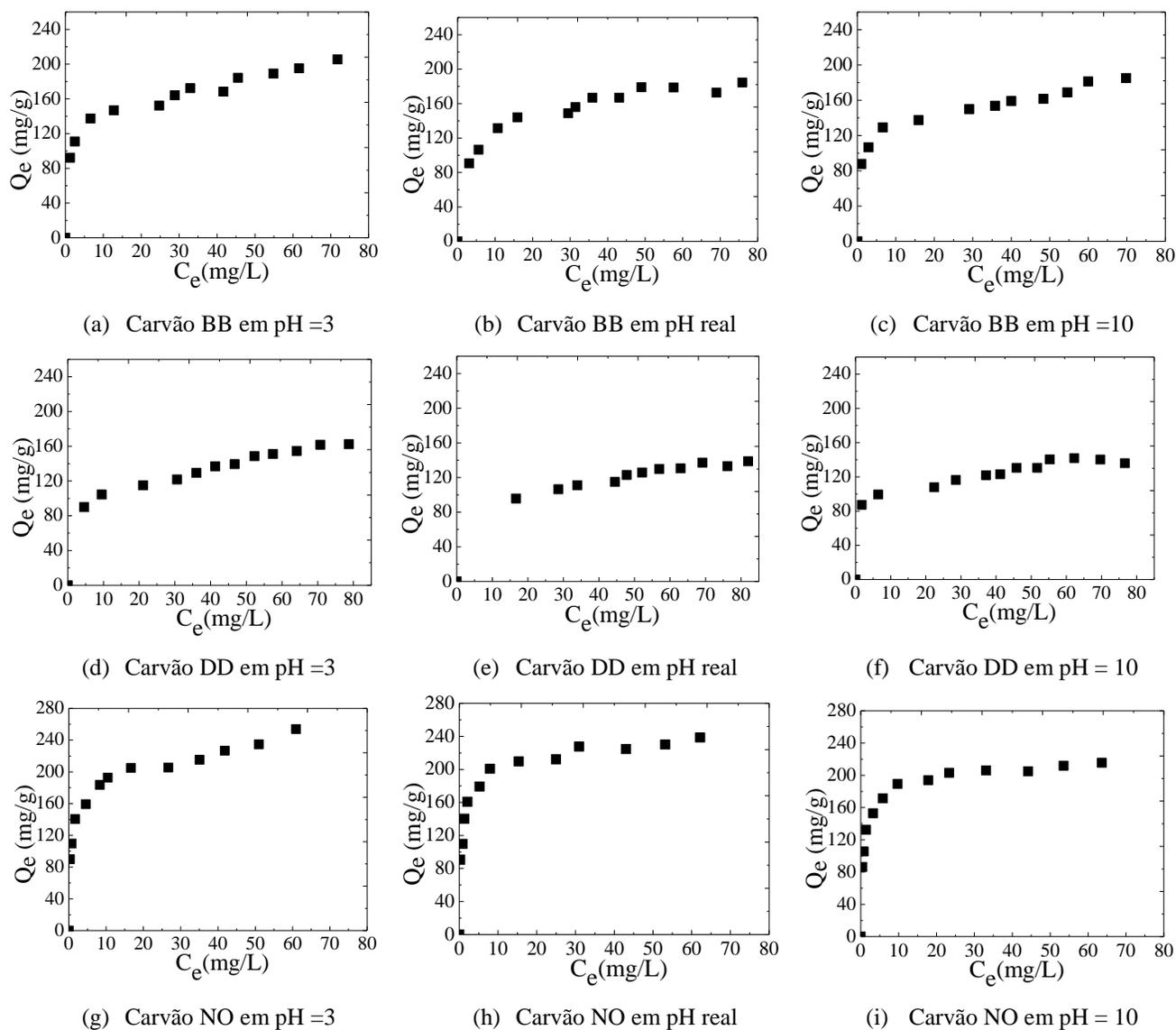


Figura 4.49. Isoterma de adsorção da cafeína em carvões ativados sem funcionalização a 23 °C, em diferentes valores de pH.

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) e tipo I, de acordo com a IUPAC (1985). Tal associação é uma característica de sólidos microporos, já comentada na seção 2.7, podendo ser relacionado com os fenômenos de adsorção envolvendo interações cooperativa, como condensação capilar ou de múltiplas camadas de adsorção (CHOMA & JARONIEC, 2006).

Analisando a influência do pH é mais uma vez nota-se que o aumento do pH provoca uma diminuição na eficiência de remoção de todos os carvões, mesmo não sendo significativa, conforme pode ser analisado na Figura 4.49. Este comportamento está relacionado com o pKa e a química superficial destes carvões, contribuindo para o aumento ou diminuição da eficiência de remoção, conforme discutido anteriormente na análise dos dados cinéticos.

Como se pode observar na Figura 4.49 o carvão ativado NO é o que apresenta uma maior capacidade de adsorção, seguido do BB e por fim o DD. A capacidade de adsorção desses adsorventes pode estar relacionada ao tamanho de diâmetro médio de poros, conforme apresentado na Tabela 4.1 e Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, pois o carvão NO apresenta-se predominantemente microporoso o que pode facilitar a difusão das moléculas nos sítios de adsorção (CABRITA *et al.*, 2010).

Os parâmetros obtidos pelos modelo de Langmuir e de Freundlich juntamente com os coeficientes de correlação das linearizações (R^2), teste qui-quadrado (χ^2) e o qui-quadrado reduzido ($\chi^2_{reduzido}$) são apresentados na Tabela 4.48 e 4.49, respectivamente.

Os valores dos coeficientes de correlação (R^2) dos ajustes apresentados não são suficientes para determinar o melhor modelo para cada isoterma de adsorção, tendo que ser realizado também a análise não linear pelo teste do qui-quadrado (χ^2). Estudos recentes têm discutido as vantagens desta análise na seleção do modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais (HO, 2004; MESTRE, *et al.*, 2007; MESTRE *et al.*, 2009; CABRITA *et al.*, 2010).

Tabela 4.48. Parâmetros das isotermas de Freundlich, em diferentes valores de pH, a 23°C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização

| Amostras | pH | k_F | $1/n$ | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|----------|--------|--------|----------|---------------------|
| BB | 3 | 91,7153 | 0,1794 | 0,9874 | 38,42 | 120,25 |
| | Real | 88,0832 | 0,1815 | 0,9854 | 45,63 | 117,27 |
| | 10 | 72,8446 | 0,2352 | 0,9857 | 37,25 | 130,58 |
| DD | 3 | 60,0907 | 0,2217 | 0,9898 | 20,14 | 104,22 |
| | Real | 55,3573 | 0,2444 | 0,9954 | 28,55 | 111,14 |
| | 10 | 41,7085 | 0,3011 | 0,9814 | 26,33 | 100,85 |
| NO | 3 | 121,6981 | 0,1555 | 0,9871 | 20,33 | 90,27 |
| | Real | 115,4123 | 0,1707 | 0,9706 | 25,36 | 100,24 |
| | 10 | 107,2973 | 0,2255 | 0,9654 | 29,33 | 107,18 |

Tabela 4.49. Parâmetros das isotermas de Langmuir, em diferentes valores de pH, a 23°C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização

| Amostras | pH | q_m | k_L | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|----------|--------|--------|----------|---------------------|
| BB | 3 | 184,6030 | 0,5885 | 0,9334 | 42,36 | 154,44 |
| | Real | 179,1542 | 0,5236 | 0,9800 | 37,25 | 140,55 |
| | 10 | 166,9497 | 0,3806 | 0,9298 | 58,77 | 165,24 |
| DD | 3 | 160,1962 | 0,1929 | 0,9441 | 55,51 | 160,01 |
| | Real | 156,0375 | 0,1709 | 0,9898 | 31,22 | 147,25 |
| | 10 | 132,2532 | 0,1101 | 0,9292 | 65,23 | 200,14 |
| NO | 3 | 222,0018 | 1,1496 | 0,9306 | 32,22 | 111,27 |
| | Real | 215,6398 | 1,0853 | 0,9550 | 39,57 | 130,25 |
| | 10 | 207,6854 | 0,8684 | 0,9835 | 23,33 | 101,22 |

Segundo os parâmetro R^2 , χ^2 e $\chi_{reduzido}^2$, os resultados obtidos pelas isotermas de adsorção da cafeína utilizando os carvões ativados, BB, DD e NO, a equação de Freundlich apresenta melhor ajuste para os ensaios investigados, exceto para o carvão NO, em pH igual a 10, em que a equação de Langmuir se ajusta melhor.

Nota-se que os valores de χ^2 e $\chi_{reduzido}^2$ obtidos no ajuste pela Langmuir são bastante semelhantes aos obtidos com o ajuste à equação de Freundlich, assim, e uma vez que a equação de Langmuir é uma equação teórica e portanto os seus parâmetros têm um significado físico bem definido, neste trabalho iremos analisar os parâmetros obtidos pelo ajuste a equação Langmuir.

Pela análise dos resultados dos parâmetros de Langmuir obtidos, apresentados na Tabela 4.65, é possível ordenar os carvões ativados comparando-os em mesmo valores de pH e capacidade de adsorção na monocamada (q_m). De acordo com a capacidade de adsorção na monocamada (q_m), tem-se que, NO > BB > DD, o que está de acordo as propriedade texturais determinados por adsorção de N₂ para estes três adsorventes, conforme apresentado na Tabela 4.1.

Nota-se que o volume de supermicroporos (V_{aSuper}) é maior para o carvão ativado, NO, seguido do BB, e por fim, DD, que é compatível com a capacidade de adsorção na monocamada (q_m).

Estes resultados apresentam a mesma tendência já previamente discutida anteriormente, encontrados por meio das análises dos resultados cinéticos, confirmando a mesma influência na remoção da cafeína em solução. Este comportamento esta relacionado com a química superficial destes carvões e pKa da cafeína.

Como já mencionado no tópico 2.6.1, a constante de Langmuir (k) é uma medida da afinidade. Deste modo, de acordo com os valores de k apresentados na Tabela 4.65, se comparar os carvões ativados em um mesmo valor de pH, observar-se que o carvão ativado NO é o que apresenta maior afinidade para a cafeína, seguido do carvão ativado BB e por fim, DD.

A fim de obter um ajuste que representasse de forma mais precisa os dados de equilíbrio, foram avaliados também outros modelos que incorporam Langmuir e Freundlich.

Nas Tabelas 4.50, 4.51, 4.52 e 4.53, são apresentados os valores dos parâmetros das equações de Temkin, Sips, Tóth, e Redlich-Peterson.

Os modelos Temkin, Sips, Tóth, e Redlich-Peterson apresentaram um bom ajuste em relação a R^2 , χ^2 e $\chi^2_{reduzido}$. Por outro lado, apresentaram erros significativos associados os parâmetros, que mostra uma inconsistência física destes modelos.

É interessante notar que em muitos estudos aplicam as equações de Redlich-Peterson, Sips, Temkin e Toth para isothermas de sistemas sólido-líquido em carvões ativados (Bercic *et al.*, 1996; Ho *et al.*, 2002; Allen *et al.*, 2003; Richard *et al.*, 2009). Porém nestes estudos apenas se procura a isoterma que melhor se ajusta aos dados experimentais não sendo realizadas interpretação dos parâmetros obtidos e do seu significado físico, o que é um ajuste pobre.

Com base nos resultados obtidos pode concluir-se que para o sistema estudado (adsorção a cafeína em carvão ativado sem funcionalização), que o ajuste das isothermas de Langmuir e de Freundlich dão resultados consistentes.

Tabela 4.50. Parâmetros das isotermas de Temkin, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização

| Amostras | pH | B (mg/g) | k_t (L/mg) | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|------------------|------------------|--------|----------|---------------------|
| BB | 3 | 41,1733 ± 7,6633 | 9,5590 ± 1,2290 | 0,9821 | 32,56 | 97,63 |
| | Real | 39,6597 ± 6,9985 | 8,0612 ± 0,8995 | 0,9903 | 24,50 | 80,55 |
| | 10 | 32,1386 ± 9,3385 | 6,9998 ± 1,3366 | 0,9802 | 38,33 | 124,37 |
| DD | 3 | 26,0761 ± 5,3689 | 5,1800 ± 0,7785 | 0,9803 | 40,23 | 111,25 |
| | Real | 23,9663 ± 4,3552 | 4,5622 ± 1,2239 | 0,9863 | 21,33 | 102,36 |
| | 10 | 18,3663 ± 2,3652 | 3,6574 ± 1,0028 | 0,9752 | 26,78 | 130,47 |
| NO | 3 | 65,2333 ± 5,3337 | 13,6985 ± 2,3350 | 0,9859 | 44,78 | 157,33 |
| | Real | 60,3680 ± 4,7858 | 12,7859 ± 1,9968 | 0,9901 | 32,69 | 123,55 |
| | 10 | 52,7859 ± 6,0039 | 9,6358 ± 0,8958 | 0,9879 | 51,69 | 107,38 |

Tabela 4.51. Parâmetros das isotermas de Sips, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização

| Amostras | pH | q_s (mg/g) | k_s (L/mg) | b_s | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|--------------------|-----------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BB | 3 | 255,1412 ± 60,2871 | 0,3914 ± 0,0788 | 0,5826 ± 0,1112 | 0,9745 | 60,27 | 190,55 |
| | Real | 249,6856 ± 57,3690 | 0,3723 ± 0,0665 | 0,5123 ± 0,2004 | 0,9897 | 59,63 | 201,33 |
| | 10 | 227,3389 ± 70,8850 | 0,2925 ± 0,0739 | 0,4425 ± 0,0998 | 0,9853 | 70,52 | 207,37 |
| DD | 3 | 204,2278 ± 40,6658 | 0,2111 ± 0,0601 | 0,3522 ± 0,0785 | 0,9888 | 71,22 | 222,25 |
| | Real | 192,3334 ± 30,3660 | 0,1758 ± 0,0775 | 0,3125 ± 0,1002 | 0,9785 | 54,67 | 200,36 |
| | 10 | 185,6785 ± 45,8568 | 0,1526 ± 0,0758 | 0,2785 ± 0,0589 | 0,9680 | 81,22 | 211,26 |
| NO | 3 | 280,3667 ± 58,6654 | 0,5659 ± 0,1124 | 0,7985 ± 0,0785 | 0,9856 | 37,96 | 159,37 |
| | Real | 276,6378 ± 51,3652 | 0,5367 ± 0,0985 | 0,7444 ± 0,0889 | 0,9901 | 49,63 | 167,19 |
| | 10 | 259,3378 ± 34,6690 | 0,4896 ± 0,0586 | 0,7055 ± 0,0704 | 0,9888 | 48,77 | 139,57 |

Tabela 4.52. Parâmetros das isotermas de Tóth, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização

| Amostras | pH | q_{to} (mg/g) | k_{to} (L/mg) | n_{to} | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|----------|------|--------------------|--------------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BB | 3 | 279,5498 ± 70,3668 | 1,4255 ± 0,5885 | 0,4192 ± 0,2004 | 0,9858 | 36,36 | 127,56 |
| | Real | 270,6436 ± 72,5528 | 1,3139 ± 0,4777 | 0,3808 ± 0,2550 | 0,9898 | 45,99 | 134,69 |
| | 10 | 251,3659 ± 61,4785 | 0,9578 ± 0,6859 | 0,2998 ± 0,1758 | 0,9715 | 51,74 | 102,55 |
| DD | 3 | 230,6585 ± 50,3690 | 1,0147 ± 0,5574 | 0,2744 ± 0,1005 | 0,9758 | 66,33 | 185,36 |
| | Real | 224,3257 ± 47,2201 | 0,9586 ± 0,5417 | 0,2352 ± 0,1147 | 0,9689 | 52,47 | 142,33 |
| | 10 | 214,9856 ± 37,2985 | 0,9014 ± 0,4185 | 0,1955 ± 0,0997 | 0,9755 | 69,76 | 137,56 |
| NO | 3 | 301,2227 ± 74,2225 | 1,8957 ± 0,3636 | 0,6785 ± 0,2589 | 0,9859 | 29,35 | 99,63 |
| | Real | 295,4958 ± 66,9857 | 1,8012 ± 0,4005 | 0,6325 ± 0,2685 | 0,9785 | 37,89 | 111,15 |
| | 10 | 287,6325 ± 71,2558 | 1,6598 ± 0,5748 | 0,4895 ± 0,2247 | 0,9890 | 45,69 | 105,27 |

Tabela 4.53. Parâmetros das isotermas de Redlich-Peterson, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados sem funcionalização

| Amostras | pH | q_r (mg/g) | k_R (L/mg) | n_R | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|---------------------|-----------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BB | 3 | 217,2540 ± 20,3698 | 1,0122 ± 0,3335 | 0,9207 ± 0,1558 | 0,9915 | 15,22 | 70,56 |
| | Real | 210,3666 ± 22,7750 | 0,9255 ± 0,2589 | 0,8761 ± 0,1859 | 0,9909 | 19,63 | 75,33 |
| | 10 | 187,2221 ± 15,3385 | 0,7785 ± 0,4110 | 0,7250 ± 0,2222 | 0,9881 | 22,33 | 88,63 |
| DD | 3 | 175,3322 ± 34,3975 | 0,8566 ± 0,3014 | 0,6925 ± 0,0985 | 0,9904 | 10,58 | 81,11 |
| | Real | 170,9859 ± 39,2580 | 0,7958 ± 0,2471 | 0,6258 ± 0,1147 | 0,9913 | 8,53 | 70,98 |
| | 10 | 162,7495 ± 16,9758 | 0,6604 ± 0,2001 | 0,5579 ± 0,0859 | 0,9897 | 14,56 | 95,33 |
| NO | 3 | 240,3335 ± 39,6520 | 1,4269 ± 0,5884 | 1,2125 ± 0,3331 | 0,9900 | 9,63 | 52,33 |
| | Real | 233,7598 ± 30,2227 | 1,3859 ± 0,3785 | 1,1440 ± 0,2985 | 0,9899 | 15,33 | 55,67 |
| | 10 | 217,4714 ± 17,24227 | 1,2014 ± 0,2257 | 1,0909 ± 0,1744 | 0,9936 | 12,99 | 69,33 |

4.8.2. Isoterma de adsorção para os carvões ativados com funcionalização em HNO_3

As isotermas de adsorção da cafeína utilizando os carvões ativados com funcionalização em HNO_3 mostram um comportamento bem diferente daquele observado com carvões ativados sem funcionalização, conforme pode ser visto na Figura 4.50.

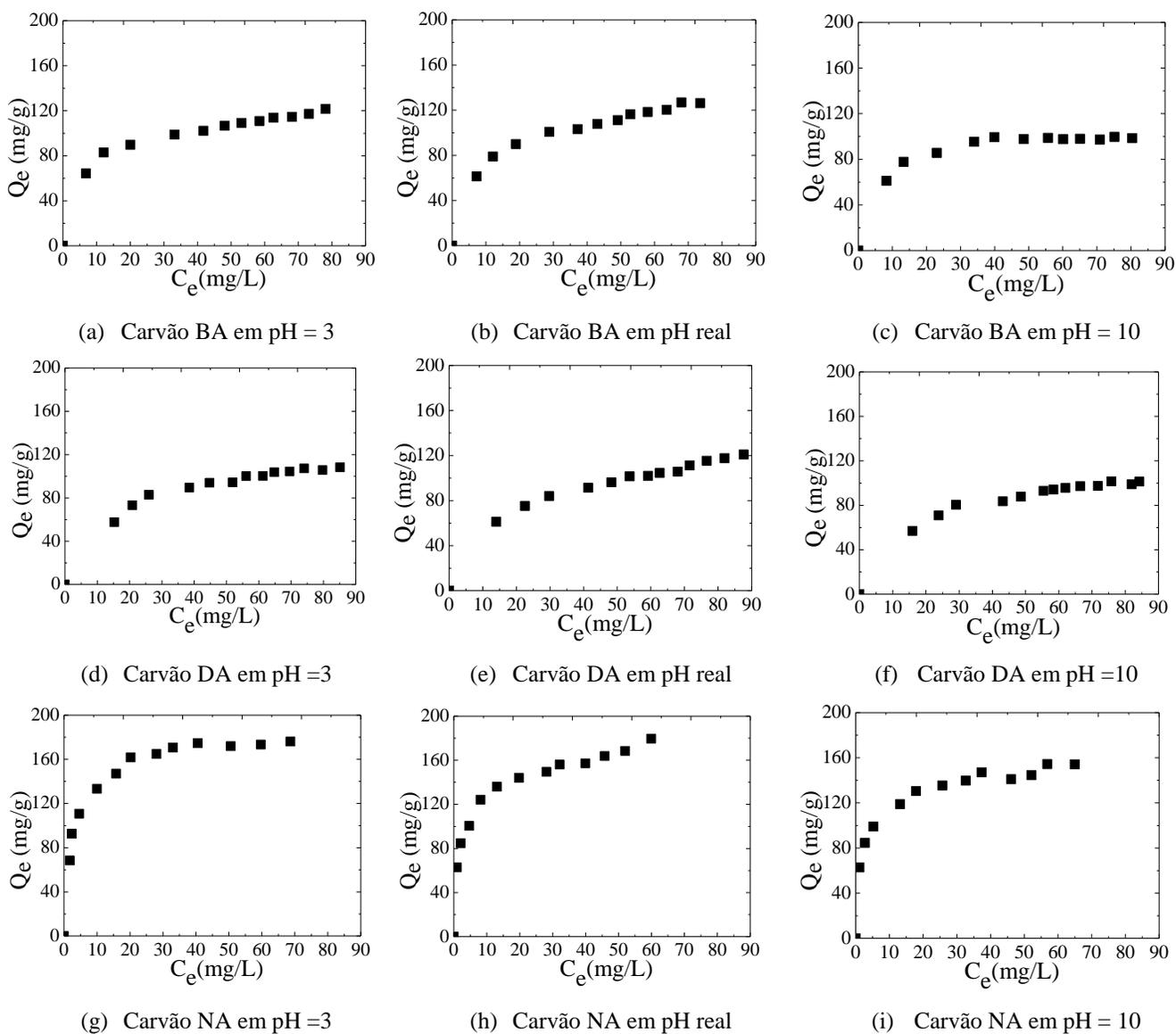


Figura 4.50. Isoterma de adsorção da cafeína em carvões ativados com funcionalização em HNO_3 a 23 °C, em diferentes valores de pH

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) e tipo I, de acordo com a IUPAC (1985).

Analisando a influência do pH, é mais uma vez notório, que o aumento do pH provoca uma diminuição significativa na eficiência de remoção dos carvões, , mesmo não sendo significativa. Este comportamento está relacionado com o pKa do farmaco em estudo e a química superficial destes carvões, contribuindo dessa forma para diminuição ou aumento da eficiência de remoção (Mestre *et al.*, 2009, Cabrita *et al.*, 2010)

Os parâmetros obtidos pelas linearizações as isotermas Freundlich e Langmuir, são apresentados nas Tabela 4.54 e 4.55, respectivamente, juntamente com os coeficientes de correlação das linearizações (R^2) análise não linear pelo teste do qui-quadrado (χ^2) e o qui-quadrado reduzido ($\chi^2_{reduzido}$).

Tabela 4.54. Parâmetros das isotermas de Freundlich, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO₃

| Amostras | pH | k_F | $1/n$ | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|----------|------|---------|--------|--------|----------|---------------------|
| BA | 3 | 44,5293 | 0,2264 | 0,9952 | 5,08 | 55,93 |
| | Real | 37,9498 | 0,2409 | 0,9944 | 6,58 | 72,40 |
| | 10 | 49,1920 | 0,3222 | 0,9714 | 22,35 | 245,88 |
| DA | 3 | 28,8024 | 0,3037 | 0,9860 | 11,66 | 139,94 |
| | Real | 24,6608 | 0,3505 | 0,9969 | 2,97 | 35,71 |
| | 10 | 19,1318 | 0,3852 | 0,9894 | 7,65 | 91,87 |
| NA | 3 | 79,5542 | 0,2103 | 0,9927 | 5,57 | 60,91 |
| | Real | 74,8990 | 0,2433 | 0,9846 | 33,37 | 180,36 |
| | 10 | 68,3039 | 0,2103 | 0,9863 | 46,24 | 104,29 |

Tabela 4.55. Parâmetros das isotermas de Langmuir, em diferentes valores de pH, a 23°C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO₃

| Amostras | pH | q_m | k_L | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|----------|--------|--------|----------|---------------------|
| BA | 3 | 135,0435 | 0,1436 | 0,9879 | 12,84 | 141,25 |
| | Real | 127,9759 | 0,1014 | 0,9886 | 13,77 | 151,55 |
| | 10 | 107,7273 | 0,1784 | 0,9925 | 5,84 | 64,26 |
| DA | 3 | 129,5080 | 0,0592 | 0,9943 | 4,72 | 56,71 |
| | Real | 123,7499 | 0,0497 | 0,9888 | 10,88 | 130,62 |
| | 10 | 115,6160 | 0,0378 | 0,9949 | 3,65 | 43,84 |
| NA | 3 | 169,0066 | 0,4178 | 0,9767 | 14,56 | 129,33 |
| | Real | 161,8361 | 0,3527 | 0,9945 | 8,52 | 58,36 |
| | 10 | 150,9264 | 0,4543 | 0,9769 | 55,27 | 139,99 |

Segundo os coeficientes de correlação das linearizações (R^2), análise não linear pelo teste do qui-quadrado (χ^2) e do qui-quadrado reduzido ($\chi^2_{reduzido}$), os resultados obtidos pelas isotermas de adsorção da cafeína usando os carvões funcionalizados em HNO₃ a equação de Freundlich e Langmuir apresentam resultados semelhantes para todos os ensaios.

Em relação a capacidade de adsorção na monocamada (q_m), para um mesmo valor de pH, tem-se que, NA > BA > DA, o que está de acordo as propriedade texturais determinados por adsorção de N₂ para estes três adsorventes, conforme apresentado na Tabela 4.1. Para as propriedade texturais apresentadas na Tabela 4.1, há uma redução dos valores para os carvões após tratamento oxidativo, isto ocorre devido a diminuição das suas propriedades texturais, como os parâmetros, A_{BET} e V_{αSuper}.

De fato, com a capacidade de adsorção na monocamada (q_m), para um mesmo valor de pH, tem-se que, NA > BA > DA, o que está de acordo as propriedade texturais determinados por adsorção de N₂ para estes três adsorventes, conforme apresentado na Tabela 4.1.

Nota-se que o volume de supermicroporos ($V_{\alpha\text{Super}}$) é maior para o carvão ativado, NA, seguido do BA, e por fim, DA, o que confere com a capacidade de adsorção na monocamada (q_m), apresentada na Tabela 4.55.

De acordo com as propriedades texturais apresentadas na Tabela 4.1, para os carvões ativados sem funcionalização e com funcionalização em HNO_3 , respectivamente, há uma redução dos valores para os carvões após tratamento oxidativo, isto ocorre devido a diminuição das suas propriedades texturais, como os parâmetros, A_{BET} e $V_{\alpha\text{Supe}}$.

O decréscimo que se observa no volume poroso deve-se fundamentalmente à diminuição do volume associado aos microporos mais largos ($V_{\alpha\text{Super}}$). Esta conclusão está de acordo com os resultados encontrados na literatura referentes à propriedade textural quando em tratamentos oxidativos e também devido à destruição das paredes dos poros e/ou ao estreitamento das aberturas dos poros devido à fixação de grupos superficiais oxigenados (Ania *et al.*, 2011; Ruiz *et al.*, 2010; Carzola-Amorós *et al.*, 1998).

A fim de obter um ajuste que representasse de forma mais precisa os dados de equilíbrio, foram avaliados também outros modelos que incorporam Langmuir e Freundlich. Nas Tabelas 4.56, 4.57, 4.58 e 4.59, são apresentados os valores dos parâmetros das equações de Temkin, Sips, Tóth, e Redlich-Peterson.

Tabela 4.56. Parâmetros das isotermas de Temkin, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO₃

| Amostras | pH | B (mg/g) | k_t (L/mg) | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|------------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BA | 3 | 26,2089 ± 2,6366 | 6,0507 ± 3,3333 | 0,9958 | 3,44 | 42,93 |
| | Real | 21,8391 ± 5,3766 | 5,4244 ± 4,5244 | 0,9956 | 5,31 | 58,42 |
| | 10 | 15,2538 ± 3,3001 | 4,6050 ± 3,8859 | 0,9775 | 17,53 | 92,84 |
| DA | 3 | 20,2152 ± 6,3698 | 2,6691 ± 1,9856 | 0,9915 | 7,05 | 84,61 |
| | Real | 18,3485 ± 5,3254 | 2,0569 ± 1,2225 | 0,9965 | 3,69 | 33,25 |
| | 10 | 12,3374 ± 1,2568 | 1,7581 ± 1,0025 | 0,9934 | 4,77 | 57,35 |
| NA | 3 | 39,2555 ± 6,3330 | 9,6322 ± 5,7810 | 0,9966 | 5,01 | 56,33 |
| | Real | 37,2141 ± 3,6927 | 8,5699 ± 4,0014 | 0,9978 | 3,66 | 33,39 |
| | 10 | 30,0014 ± 2,3222 | 6,3378 ± 3,2512 | 0,9941 | 4,96 | 44,91 |

Tabela 4.57. Parâmetros das isotermas de Sips, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO₃

| Amostras | pH | q_s (mg/g) | k_s (L/mg) | b_s | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|--------------------|-----------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BA | 3 | 208,2281 ± 70,2252 | 0,1777 ± 0,0410 | 0,4889 ± 0,2214 | 0,9951 | 5,17 | 51,71 |
| | Real | 200,1985 ± 66,2778 | 0,1568 ± 0,0522 | 0,4571 ± 0,1748 | 0,9848 | 6,22 | 62,27 |
| | 10 | 181,2953 ± 42,6955 | 0,1124 ± 0,0105 | 0,3411 ± 0,1559 | 0,9955 | 3,45 | 34,54 |
| DA | 3 | 160,3696 ± 29,3375 | 0,1026 ± 0,0441 | 0,2455 ± 0,1147 | 0,9943 | 4,73 | 52,05 |
| | Real | 154,3378 ± 28,7885 | 0,0912 ± 0,0345 | 0,2360 ± 0,1241 | 0,9844 | 5,48 | 65,77 |
| | 10 | 143,0001 ± 23,3225 | 0,0801 ± 0,0089 | 0,1958 ± 0,1001 | 0,9945 | 3,97 | 43,73 |
| NA | 3 | 235,6666 ± 66,3257 | 0,3324 ± 0,1007 | 0,6017 ± 0,1252 | 0,9961 | 13,60 | 90,66 |
| | Real | 230,2784 ± 61,4440 | 0,2985 ± 0,1235 | 0,5748 ± 0,0985 | 0,9855 | 14,33 | 101,23 |
| | 10 | 222,9850 ± 66,0025 | 0,2214 ± 0,1411 | 0,4269 ± 0,1599 | 0,9901 | 10,22 | 70,26 |

Tabela 4.58. Parâmetros das isotermas de Tóth, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO₃

| Amostras | pH | q_{to} (mg/g) | k_{to} (L/mg) | n_{to} | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|--------------------|--------------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BA | 3 | 210,9530 ± 85,3663 | 0,8424 ± 0,2698 | 0,2882 ± 0,0998 | 0,9952 | 5,04 | 50,45 |
| | Real | 201,6392 ± 78,2250 | 0,8019 ± 0,3696 | 0,2556 ± 0,1002 | 0,9950 | 6,02 | 60,29 |
| | 10 | 185,3651 ± 66,9658 | 0,7191 ± 0,4111 | 0,2014 ± 0,0785 | 0,9956 | 3,38 | 33,82 |
| DA | 3 | 178,2366 ± 44,2658 | 0,6678 ± 0,3529 | 0,1856 ± 0,1112 | 0,9941 | 4,87 | 53,58 |
| | Real | 173,3666 ± 48,6390 | 0,6125 ± 0,3224 | 0,1717 ± 0,0859 | 0,9965 | 3,35 | 36,86 |
| | 10 | 165,2470 ± 23,3333 | 0,5214 ± 0,2258 | 0,1425 ± 0,0777 | 0,9955 | 4,97 | 53,81 |
| NA | 3 | 243,6458 ± 71,2225 | 1,2655 ± 0,5144 | 0,4117 ± 0,1005 | 0,9962 | 13,07 | 101,22 |
| | Real | 233,6985 ± 63,2278 | 1,2002 ± 0,3625 | 0,3696 ± 0,1147 | 0,9901 | 15,24 | 111,00 |
| | 10 | 224,3577 ± 56,3985 | 1,1147 ± 0,2748 | 0,2777 ± 0,0859 | 0,9952 | 18,33 | 127,78 |

Tabela 4.59. Parâmetros das isotermas de Redlich-Peterson, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em HNO₃

| Amostras | pH | q_r (mg/g) | k_R (L/mg) | n_R | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|----------|------|--------------------|-----------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BA | 3 | 160,2247 ± 31,3125 | 0,7668 ± 0,3325 | 0,8265 ± 0,1220 | 0,9956 | 4,57 | 45,72 |
| | Real | 153,3798 ± 27,4158 | 0,7222 ± 0,2148 | 0,7981 ± 0,1002 | 0,9954 | 3,52 | 25,29 |
| | 10 | 141,2355 ± 14,3652 | 0,5126 ± 0,1147 | 0,6363 ± 0,1352 | 0,9962 | 2,89 | 28,98 |
| DA | 3 | 125,7859 ± 21,1111 | 0,5236 ± 0,2014 | 0,4585 ± 0,1014 | 0,9940 | 3,03 | 25,34 |
| | Real | 116,3255 ± 17,258 | 0,4856 ± 0,2352 | 0,4269 ± 0,1205 | 0,9966 | 3,24 | 35,71 |
| | 10 | 110,2541 ± 23,9500 | 0,3966 ± 0,2110 | 0,3222 ± 0,1444 | 0,9945 | 3,98 | 43,83 |
| NA | 3 | 174,5266 ± 15,3301 | 1,0522 ± 0,1225 | 0,9425 ± 0,2221 | 0,9965 | 12,28 | 65,23 |
| | Real | 172,6668 ± 11,2003 | 0,9855 ± 0,1052 | 0,9014 ± 0,1722 | 0,9901 | 7,85 | 80,36 |
| | 10 | 151,2447 ± 12,2147 | 0,8114 ± 0,1147 | 0,8470 ± 0,1965 | 0,9914 | 6,14 | 61,47 |

Os modelos Temkin, Sips, Tóth, e Redlich-Peterson apresentaram um bom ajuste em relação a R^2 , χ^2 e $\chi^2_{reduzido}$. Por outro lado, apresentaram erros significativos associados os parâmetros, que mostra uma inconsistência física destes modelos.

É interessante notar que em muitos estudos aplicam as equações de Redlich-Peterson, Temkin e Toth para isotermas de sistemas sólido-líquido em carvões ativados (Bercic *et al.*, 1996; Ho *et al.*, 2002; Allen *et al.*, 2003; Richard *et al.*, 2009). Porém nestes estudos apenas se procura a isoterma que melhor se ajusta aos dados experimentais não sendo realizadas interpretação dos parâmetros obtidos e do seu significado físico, o que é um ajuste pobre.

4.8.3. 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 mostram um comportamento diferente daquele observado com carvões ativados sem funcionalização e com funcionalização em HNO_3 , conforme pode ser visto na Figura 4.51. Analisando os ensaios no mesmo valor de pH, o carvão ativado NI apresenta maior capacidade de adsorção, seguido do carvão BI e por fim o carvão DI.

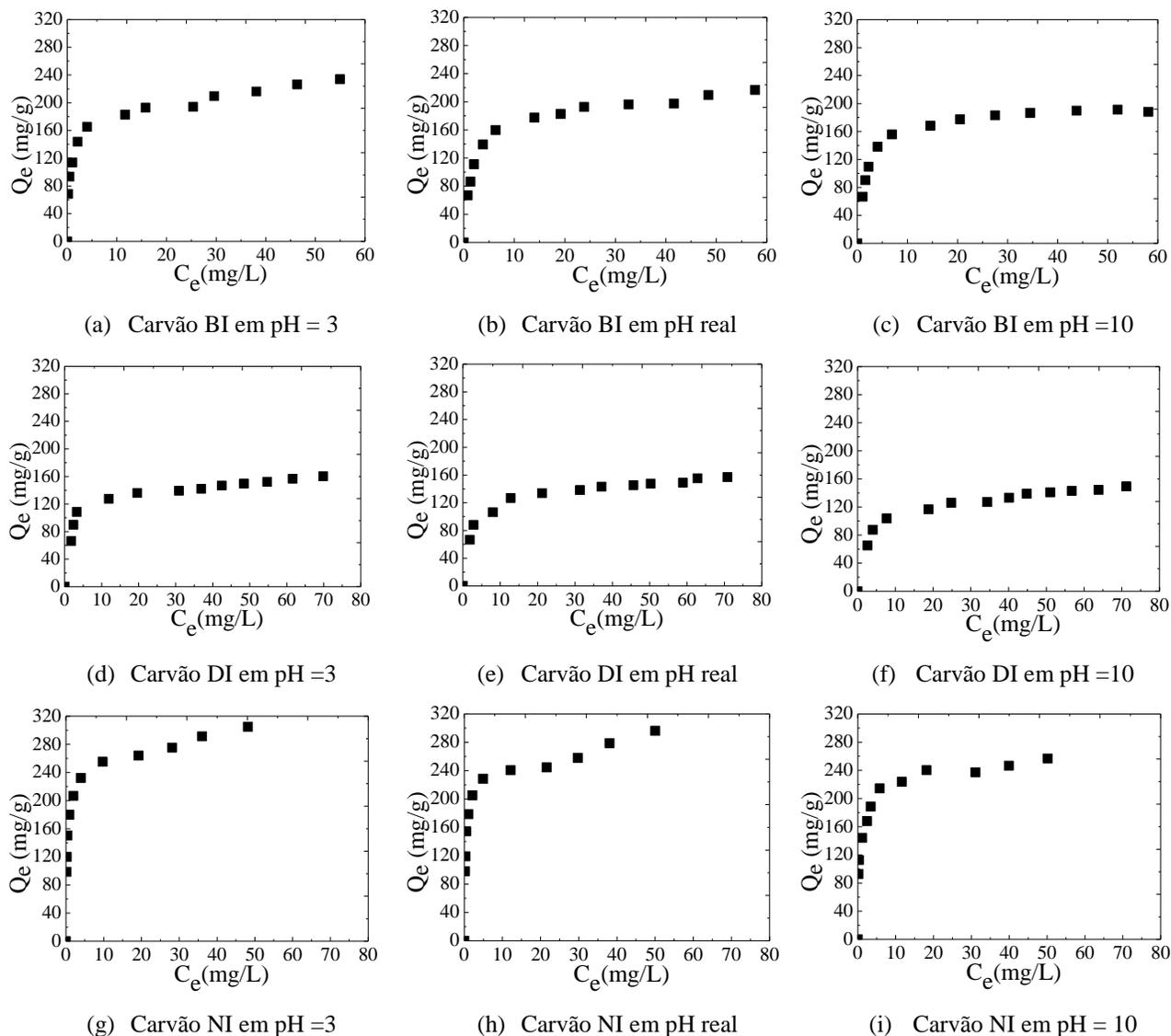


Figura 4.51. Isoterma de adsorção da cafeína em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte, a 23 °C, em diferentes valores de pH (— equação de Freundlich, - - equação de Langmuir, ■ experimental)

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) e tipo I, de acordo com a IUPAC (1985).

Analisando a influência do pH é mais uma vez notório que o aumento do pH provoca uma diminuição significativa na eficiência de remoção de ambos os carvões, este comportamento está relacionado com o pKa e a química superficial destes carvões,

contribuindo para o aumento ou diminuição da eficiência de remoção, conforme discutido anteriormente na análise dos dados cinéticos.

Os parâmetros obtidos pelas linearizações as isothermas Freundlich e Langmuir, são apresentados nas Tabelas 4.60 e 4.61, respectivamente, juntamente com os coeficientes de correlação das linearizações, R^2 , análise não linear pelo teste do qui-quadrado, χ^2 , e o qui-quadrado reduzido, $\chi^2_{reduzido}$.

Tabela 4.60. Parâmetros das isothermas de Freundlich, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte

| Amostras | pH | k_F | $1/n$ | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|----------|--------|--------|----------|---------------------|
| BI | 3 | 115,2230 | 0,1715 | 0,9823 | 36,86 | 111,36 |
| | Real | 95,2762 | 0,2098 | 0,9632 | 49,33 | 132,44 |
| | 10 | 87,112 | 0,2444 | 0,9428 | 77,57 | 174,25 |
| DI | 3 | 77,6517 | 0,2001 | 0,9699 | 62,33 | 159,33 |
| | Real | 71,1422 | 0,2110 | 0,9820 | 36,28 | 112,39 |
| | 10 | 63,3751 | 0,2422 | 0,9869 | 25,33 | 88,58 |
| NI | 3 | 169,9113 | 0,1223 | 0,9702 | 55,63 | 151,69 |
| | Real | 163,0767 | 0,1404 | 0,9630 | 67,89 | 187,65 |
| | 10 | 145,0164 | 0,1522 | 0,9686 | 88,33 | 202,22 |

Tabela 4.61. Parâmetros das isotermas de Langmuir, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte

| Amostras | pH | q_m | k_L | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|----------|------|----------|--------|--------|----------|---------------------|
| BI | 3 | 212,1812 | 1,3223 | 0,9466 | 48,26 | 188,33 |
| | Real | 205,8042 | 0,9306 | 0,9907 | 34,22 | 129,37 |
| | 10 | 191,6502 | 0,5378 | 0,9976 | 8,76 | 89,76 |
| DI | 3 | 155,0258 | 0,5235 | 0,9792 | 43,33 | 133,54 |
| | Real | 150,8675 | 0,4725 | 0,9858 | 40,36 | 102,36 |
| | 10 | 143,7098 | 0,3019 | 0,9841 | 28,96 | 94,57 |
| NI | 3 | 275,7639 | 2,6369 | 0,9626 | 68,33 | 201,33 |
| | Real | 262,4966 | 2,5282 | 0,9610 | 78,77 | 234,37 |
| | 10 | 237,8003 | 1,9222 | 0,9443 | 102,33 | 247,48 |

Segundo os coeficientes de correlação das linearizações (R^2), análise não linear pelo teste do qui-quadrado (χ^2) e do qui-quadrado reduzido ($\chi^2_{reduzido}$), os resultados obtidos pelas isotermas de adsorção da cafeína usando o carvão BI e DI a equação de Freundlich e Langmuir apresentam bons resultados e comportamentos semelhantes.

Se compararmos os valores dos parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir encontrados para carvões NO, BB e DD, apresentados nas Tabelas 4.48 e 4.49, respectivamente, em relação aos carvões seus respectivos carvões após tratamento em atmosfera inerte, NI, BI e DI é possível observar que o tratamento dos destes carvões aumentou a capacidade e energia de adsorção da cafeína.

Os valores obtidos mostram que o carvão NI tem uma capacidade de adsorção na monocamada (q_m) ligeiramente maior, o que revela que, de acordo com a análise dos resultados das propriedades texturais, ou seja, a capacidade de adsorção dos carvões para o paracetamol está diretamente relacionada com o volume de supermicroporos, pois esta amostra é a que apresenta o maior valor de $V_{\alpha Super}$. De fato, com a capacidade de adsorção

na monocamada (q_m), para um mesmo valor de pH, tem-se que, $NI > BI > DI$, o que está de acordo as propriedades texturais determinados por adsorção de N_2 para estes três adsorventes, conforme apresentado na Tabela 4.1.

De acordo com as propriedades texturais apresentadas na Tabela 4.1, para os carvões ativados com funcionalização atmosfera inerte, há uma redução dos valores para os carvões após tratamento em N_2 , isto ocorre devido ao aumento das suas propriedades texturais, como os parâmetros, A_{BET} e V_{aSuper} . Segundo Bandoz & Ania (2006) quanto mais estreitos são os microporos onde ocorre a adsorção, menor é o potencial do processo de adsorção.

O acréscimo no volume poroso deve-se fundamentalmente ao aumento do volume associado aos microporos mais largos (V_{aSuper}). Esta conclusão está de acordo com os resultados encontrados na literatura referentes à propriedade textural quando em tratamentos atmosfera inerte, pois há o aumento das aberturas dos poros e a fixação de grupos superficiais (Amendra, 2011; Mestre *et al.*, 2011).

De fato, os carvões, NI, BI e DI, apresentam a mesma tendência já previamente discutida anteriormente, encontrados por meio das análises dos resultados cinéticos, confirmando a mesma influência na remoção do paracetamol em solução. Este comportamento está relacionado com a química superficial destes carvões e pKa da cafeína.

Como já mencionado no tópico 2.6.1, a constante de Langmuir (k) é uma medida da afinidade. Deste modo, de acordo com os valores de k apresentados na Tabela 4.81, se comparar os carvões ativados em um mesmo valor de pH, observar-se que o carvão ativado NI é o que apresenta maior afinidade com a cafeína, seguido do carvão ativado BI e por fim, DI.

É interessante notar que a isoterma de Freundlich, apresenta um ajuste relativamente bom, tanto pela análise não linear do teste qui-quadrado (χ^2) como o qui-quadrado reduzido ($\chi^2_{reduzido}$), conforme pode ser analisado na Tabela 4.60. Apesar de ter valores semelhantes aos obtidos pela aplicação da equação de Langmuir, o que é concordante com o que se vê na Figura 4.51, em que é possível observar que os pontos experimentais das isotermas de adsorção, para as três amostras de carvões ativados, se ajustam relativamente bem tanto à equação de Langmuir como à equação de Freundlich.

Nas tabelas 4.62, 4.63, 4.64 e 4.65, são apresentados os valores dos parâmetros das equações de Temkin, Sips, Tóth, e Redlich-Peterson, respectivamente, na tentativa de encontrar um melhor ajuste aos dados experimentais.

Os modelos Temkin, Sips, Tóth, e Redlich-Peterson apresentaram um bom ajuste em relação a R^2 , χ^2 e $\chi^2_{reduzido}$. Por outro lado, apresentaram erros significativos associados os parâmetros, que mostra uma inconsistência física destes modelos.

Tabela 4.62. Parâmetros das isotermas de Temkin, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte

| Amostras | pH | B (mg/g) | k_t (L/mg) | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|-------------------|------------------|--------|----------|---------------------|
| BI | 3 | 68,4780 ± 10,1366 | 17,6742 ± 2,6858 | 0,9931 | 13,66 | 53,33 |
| | Real | 65,2267 ± 12,3337 | 15,6574 ± 2,0014 | 0,9898 | 18,33 | 74,32 |
| | 10 | 58,3327 ± 19,3688 | 11,3748 ± 1,9859 | 0,9921 | 17,37 | 97,22 |
| DI | 3 | 45,6322 ± 9,6333 | 11,2576 ± 2,0025 | 0,9925 | 24,68 | 85,30 |
| | Real | 42,3652 ± 14,3980 | 9,3367 ± 1,8595 | 0,9897 | 31,24 | 102,11 |
| | 10 | 37,7895 ± 12,3888 | 6,2547 ± 1,9998 | 0,9904 | 20,98 | 74,36 |
| NI | 3 | 81,3622 ± 15,3398 | 22,3361 ± 3,8782 | 0,9914 | 30,22 | 91,74 |
| | Real | 77,3695 ± 16,3477 | 20,3978 ± 6,3258 | 0,9899 | 41,22 | 105,47 |
| | 10 | 68,9652 ± 15,6963 | 17,9859 ± 4,5823 | 0,9927 | 24,96 | 84,26 |

Tabela 4.63. Parâmetros das isotermas de Sips, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte

| Amostras | pH | q_s (mg/g) | k_s (L/mg) | b_s | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|--------------------|-----------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BI | 3 | 294,9859 ± 44,6650 | 0,6424 ± 0,2204 | 0,7036 ± 0,1258 | 0,9908 | 24,48 | 64,52 |
| | Real | 287,3658 ± 48,6333 | 0,6214 ± 0,1958 | 0,6585 ± 0,1025 | 0,9809 | 28,97 | 77,14 |
| | 10 | 269,0124 ± 40,3990 | 0,5526 ± 0,1785 | 0,5997 ± 0,1007 | 0,9958 | 20,69 | 59,63 |
| DI | 3 | 241,4848 ± 70,3692 | 0,4152 ± 0,1147 | 0,4441 ± 0,0998 | 0,9925 | 30,11 | 74,48 |
| | Real | 237,6895 ± 65,7536 | 0,3699 ± 0,2257 | 0,4259 ± 0,1258 | 0,9889 | 35,65 | 68,39 |
| | 10 | 230,7444 ± 45,3002 | 0,3222 ± 0,1251 | 0,3785 ± 0,1014 | 0,9959 | 19,33 | 49,25 |
| NI | 3 | 327,9985 ± 52,6996 | 0,7152 ± 0,1005 | 0,9224 ± 0,1129 | 0,9885 | 40,26 | 102,32 |
| | Real | 323,3378 ± 56,4859 | 0,6785 ± 0,1224 | 0,8744 ± 0,1004 | 0,9901 | 37,89 | 78,33 |
| | 10 | 315,7458 ± 50,2333 | 0,6025 ± 0,0895 | 0,8170 ± 0,0985 | 0,9859 | 51,36 | 122,74 |

Tabela 4.64. Parâmetros das isotermas de Tóth, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte

| Amostras | pH | q_{to} (mg/g) | k_{to} (L/mg) | n_{to} | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|--------------------|--------------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BI | 3 | 343,3580 ± 51,2360 | 3,0650 ± 1,1111 | 0,6602 ± 0,2336 | 0,9916 | 30,16 | 91,25 |
| | Real | 337,6587 ± 47,4752 | 2,8596 ± 1,2003 | 0,6348 ± 0,2144 | 0,9921 | 24,25 | 85,32 |
| | 10 | 324,3378 ± 65,3334 | 2,6897 ± 1,0985 | 0,5887 ± 0,2236 | 0,9890 | 41,22 | 120,36 |
| DI | 3 | 294,3325 ± 66,3690 | 2,0025 ± 1,0078 | 0,4425 ± 0,2477 | 0,9912 | 41,26 | 102,56 |
| | Real | 287,5650 ± 51,3669 | 1,9147 ± 1,1208 | 0,4159 ± 0,2110 | 0,9900 | 37,69 | 84,52 |
| | 10 | 271,2658 ± 47,2890 | 1,7459 ± 0,7987 | 0,3749 ± 0,2066 | 0,9881 | 48,36 | 124,36 |
| NI | 3 | 370,3341 ± 37,9968 | 3,2658 ± 1,3385 | 0,8598 ± 0,3695 | 0,9914 | 29,22 | 108,32 |
| | Real | 361,1478 ± 36,1147 | 3,2254 ± 1,2705 | 0,8011 ± 0,3147 | 0,9956 | 27,23 | 100,33 |
| | 10 | 352,3685 ± 30,1158 | 3,0014 ± 1,6985 | 0,7411 ± 0,3474 | 0,9895 | 38,96 | 139,67 |

Tabela 4.65. Parâmetros das isotermas de Redlich-Peterson, em diferentes valores de pH, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte

| Amostras | pH | q_r (mg/g) | k_R (L/mg) | n_R | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|------|--------------------|-----------------|-----------------|--------|----------|---------------------|
| BI | 3 | 256,3314 ± 70,2555 | 1,8140 ± 0,9522 | 1,3325 ± 0,4152 | 0,9932 | 13,21 | 54,36 |
| | Real | 247,2666 ± 62,3657 | 1,7425 ± 0,8557 | 1,2788 ± 0,3596 | 0,9924 | 9,32 | 44,29 |
| | 10 | 233,3347 ± 59,6333 | 1,5974 ± 0,8578 | 1,1569 ± 0,6214 | 0,9902 | 15,33 | 62,57 |
| DI | 3 | 221,3369 ± 62,6258 | 1,1124 ± 0,2333 | 0,9745 ± 0,3337 | 0,9920 | 26,33 | 85,32 |
| | Real | 215,2471 ± 57,6368 | 1,0256 ± 0,2014 | 0,9214 ± 0,3569 | 0,9907 | 15,36 | 51,24 |
| | 10 | 204,3378 ± 50,2696 | 0,8124 ± 0,4152 | 0,8526 ± 0,5578 | 0,9961 | 12,69 | 48,32 |
| NI | 3 | 274,2859 ± 55,3328 | 2,0114 ± 0,8224 | 1,6652 ± 0,8592 | 0,9899 | 21,36 | 60,24 |
| | Real | 268,3690 ± 68,3254 | 1,8957 ± 0,6859 | 1,6522 ± 0,7411 | 0,9904 | 14,26 | 55,37 |
| | 10 | 251,4748 ± 74,2257 | 1,7548 ± 0,5874 | 1,5337 ± 0,5958 | 0,9915 | 12,33 | 61,74 |

4.9. Influência da dureza da água no processo de adsorção da cafeína

4.9.1. Estudo da cinética de adsorção da cafeína para diferentes durezas de água

No sentido de investigar a influência da dureza da água no processo de adsorção, são estudados a cinética de adsorção da cafeína em diferente graus de dureza, usando carvões ativados funcionalizados em atmosfera inerte, em pH de solução igual a 3, pois nesta condição os adsorventes apresentaram as melhores eficiências de remoção da cafeína, conforme estudados anteriormente, nos itens 4.7 e 4.8. Na Figura 4.52, são apresentados os resultados cinéticos.

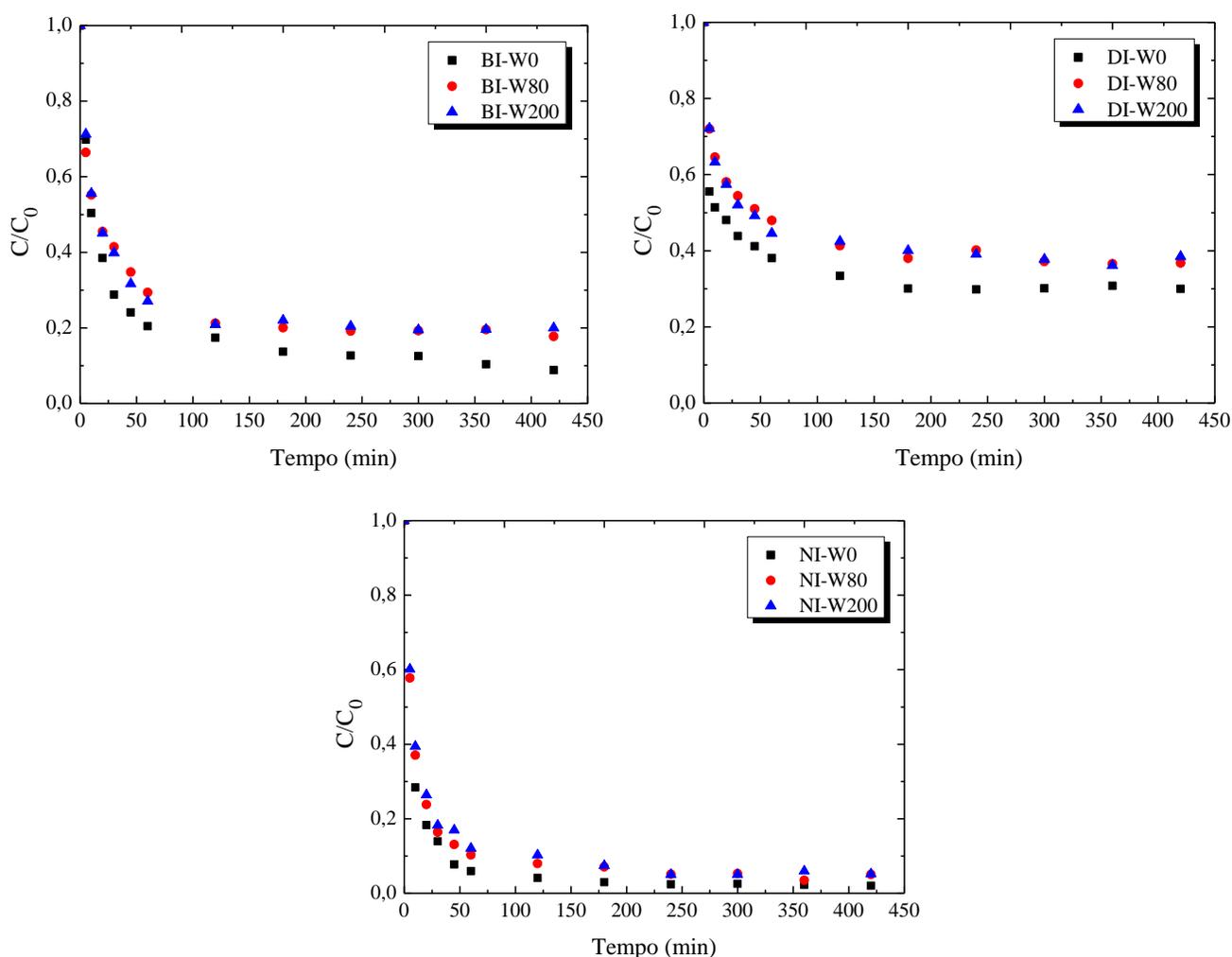


Figura 4.52. Resultados cinéticos da adsorção da cafeína para os carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte, a 23 °C, em pH igual a 3, em águas de diferentes durezas

Pela análise da Figura 4.52 é possível observar que a presença dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} , responsáveis pelo aumento da dureza das águas sintéticas, afeta significativamente a cinética de adsorção, tendo claramente uma menor eficiência na remoção da cafeína por adsorção nos carvões ativados.

Nota-se que a eficiência de remoção do carvão NI, é superior do que o carvão BI, seguindo co carvão DI, o que é de se esperar analisando as propriedades texturais dos carvões apresentadas na Tabela 4.1.

Na Figura 4.23 e Tabela 4.66 são apresentados os dados de adsorção da cafeína para os carvões ativados, BI, DI, NI, com variação da dureza, aplicado os dados experimentais no modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

No que diz respeito à constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2) o carvão BI apresenta valores superiores aos obtidos ao carvão DI, e inferior aos valores obtidos pelo carvão NI, se comparados em um mesmo grau de dureza. Este resultado está de acordo com o esperado, uma vez que o carvão NI apresenta maior volume de microporos que os carvões BI e DI, sendo que estes microporos são considerados poros de transporte, é que quanto maior o volume maior é a velocidade inicial do processo de adsorção.

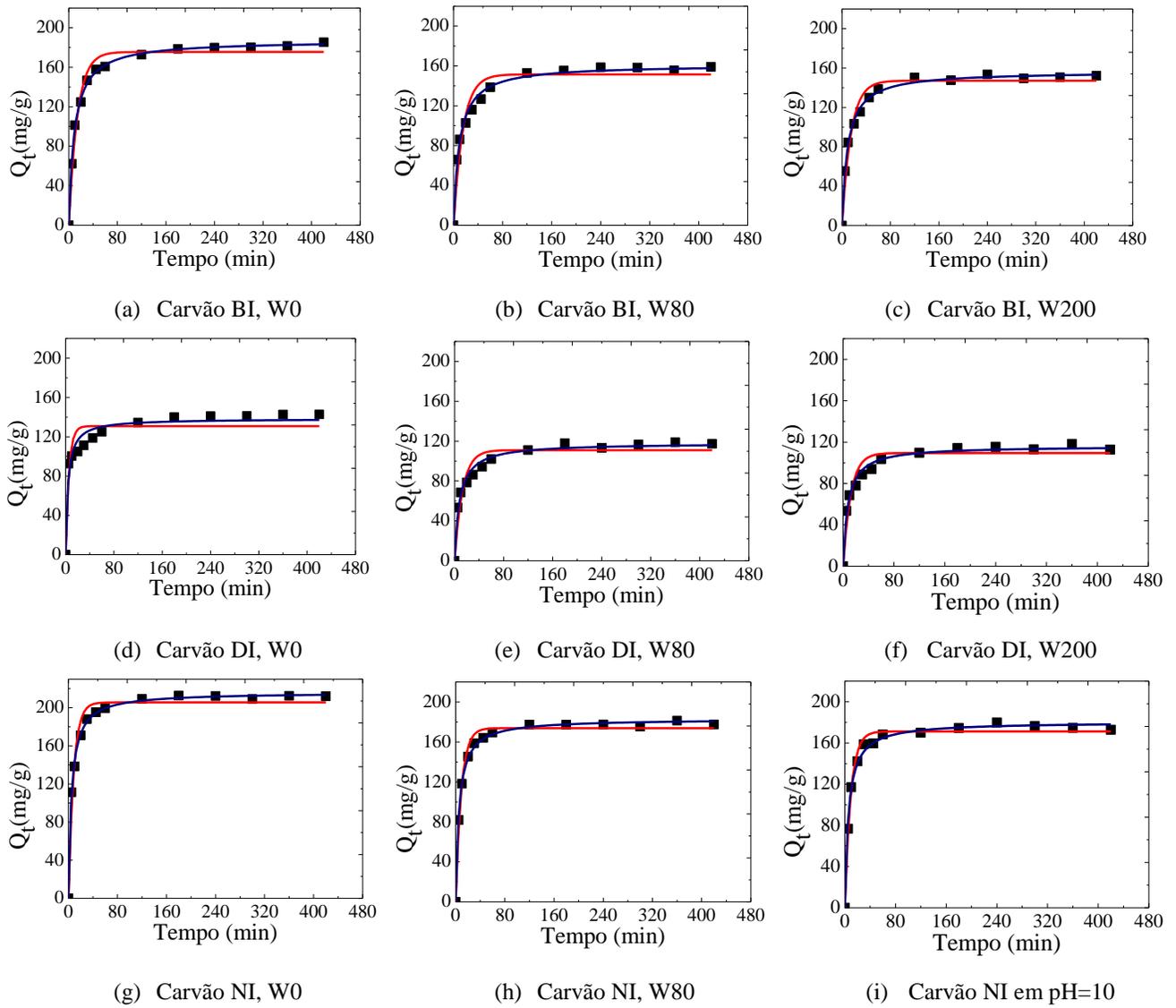


Figura 4.53. Cinética de adsorção da cafeína em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte a 23 °C, em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental)

Tabela 4.66. Parâmetros da cinética de adsorção da cafeína em carvão ativados com funcionalização em atmosfera inerte, BI, DI e NI em pH igual a 3, a 23 °C, em diferentes graus de dureza

| Amostra | Abreviações | Pseudo-primeira ordem | | | Pseudo-segunda ordem | | |
|---------|-------------|-----------------------|--------------------|--------|----------------------|------------------------|--------|
| | | q_{eq} | k_1 | R^2 | q_{eq} | k_2 | R^2 |
| BI | W0 | 175,4725 ± 3,1857 | 0,07062 ± 0,006391 | 0,9761 | 187,2247 ± 1,1464 | 0,0005807 ± 0,000238 | 0,9979 |
| | W80 | 151,4685 ± 4,4462 | 0,06564 ± 0,009370 | 0,9372 | 161,2560 ± 2,3174 | 0,0006545 ± 0,0000624 | 0,9887 |
| | W200 | 147,1569 ± 3,0276 | 0,06792 ± 0,006881 | 0,9694 | 156,6019 ± 1,3509 | 0,0006885 ± 0,0000397 | 0,9959 |
| DI | W0 | 130,8621 ± 4,2064 | 0,1810 ± 0,04109 | 0,8835 | 138,3596 ± 3,1363 | 0,001930 ± 0,0004004 | 0,9585 |
| | W80 | 110,9659 ± 3,6010 | 0,07716 ± 0,01288 | 0,9171 | 118,1489 ± 2,0488 | 0,001040 ± 0,0001247 | 0,9822 |
| | W200 | 109,4226 ± 3,2777 | 0,08277 ± 0,01306 | 0,9268 | 116,2606 ± 1,8011 | 0,001140 ± 0,0001252 | 0,9852 |
| NI | W0 | 205,5555 ± 3,3983 | 0,1184 ± 0,01162 | 0,9734 | 216,0840 ± 1,1031 | 0,0009817 ± 0,00003821 | 0,9980 |
| | W80 | 173,8112 ± 2,1558 | 0,1096 ± 0,00786 | 0,9858 | 183,0875 ± 1,1935 | 0,0009843 ± 0,00005147 | 0,9971 |
| | W200 | 171,2020 ± 2,0801 | 0,1072 ± 0,00748 | 0,9866 | 180,4887 ± 1,7140 | 0,00009682 ± 0,0000715 | 0,9939 |

Os ajustes ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentado na Tabela 4.67 confirmam as eficiências de remoção previstos aos resultados experimentais. De acordo com as três amostras de carvões funcionalizadas em atmosfera inerte é possível observar que a presença dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} influencia nos valores dos parâmetros encontrados.

Tabela 4.67. Parâmetros das cinéticas de pseudo-segunda ordem da adsorção da cafeína para as amostras de carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte, em diferentes graus de dureza

| Amostras | Abreviações | k_2 (g/mg.min) | h (mg/g.min) | $t_{(1/2)}$ (min) | $q_{eq,calc}$ (mg/g) | $C_{e,calc}$ (mg/dm ³) | re^a (%) |
|----------|-------------|---------------------|-------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------|
| BI | W0 | 0,0005807 | 20,40 | 9,19 | 187,2247 | 9,88 | 90,46 |
| | W80 | 0,0006545 | 17,01 | 9,57 | 161,2560 | 16,95 | 82,62 |
| | W200 | 0,0006885 | 16,58 | 10,02 | 156,6019 | 17,28 | 80,12 |
| DI | W0 | 0,001930 | 36,86 | 3,75 | 138,3596 | 33,37 | 67,46 |
| | W80 | 0,001040 | 14,51 | 8,12 | 118,1489 | 39,50 | 61,80 |
| | W200 | 0,001140 | 15,40 | 7,54 | 116,2606 | 40,22 | 60,01 |
| NI | W0 | 0,0009817 | 45,83 | 4,71 | 216,0840 | 1,73 | 98,23 |
| | W80 | 0,0009843 | 32,99 | 5,54 | 183,0875 | 2,88 | 96,94 |
| | W200 | 0,0009682 | 31,54 | 5,72 | 180,4887 | 4,02 | 84,82 |

$$re = \frac{(C_e - C_{e,calc})}{C_0} \times 100$$

Com base nos valores de remoção apresentados na Tabela 4.67, verifica-se que estes estão de acordo com o resultado representado na Figura 4.53. De fato, a presença dos íons afeta a remoção da cafeína, levando à diminuição da eficiência de remoção à medida que a dureza aumenta. Para o carvão BI, uma diminuição de 10 % e 12% na eficiência de remoção (re), para água moderadamente dura (W80), e água dura (W200), respectivamente. A eficiência de remoção (re) para o carvão BI, em presença de água moderadamente dura (W80) e água dura (W200), há uma diminuição de 5% e 7%,

respectivamente. Para o carvão NI observa-se que a eficiência de remoção (*re*) diminui para 2%, e 5%, aproximadamente, ao aumentar o grau de dureza para água moderadamente dura (W80) ou água dura (W200), respectivamente.

Para os parâmetros cinéticos do ajuste da equação de pseudo-segunda ordem apresentados na Tabela 4.67, nota-se que à medida que a dureza aumenta, a velocidade inicial de adsorção (*h*) diminui, e o tempo de meia vida aumenta ($t_{1/2}$). O $t_{1/2}$ está de acordo com os resultados das velocidades iniciais de adsorção, quanto maior a velocidade inicial de adsorção, menor é o tempo necessário para reter metade do paracetamol que será adsorvido no equilíbrio.

No sentido de compreender melhor os parâmetros que podem justificar estes resultados, foi necessário à determinação da solubilidade cafeína com diferentes graus de dureza usados como solvente, e avaliou-se a adsorção dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} nos carvões ativado funcionalizados em atmosfera inerte, na presença e na ausência da cafeína. O teste de solubilidade do fármaco nas águas com diferentes graus de dureza, tem a finalidade verificar se esta maior remoção está relacionada com o fenômeno *salting-in* ou *salting-out*.

Contudo, a partir dos resultados obtidos para a solubilidade da cafeína, apresentados na Tabela 4.68, é possível observar que a presença dos íons afeta a solubilidade do paracetamol notando o aumento da solubilidade. Este ligeiro aumento da solubilidade se deve a alteração das interações eletrostáticas da cafeína, uma vez que o aumento da dureza leva uma ligeira diminuição do pH da dissolução (passa de 3,0 a 2,2) e conseqüentemente ao aumento de moléculas protonadas.

Tabela 4.68. Solubilidade da cafeína em água em diferentes graus de dureza

| Dureza (mg/L) | Solubilidade (mg/L) |
|---------------|---------------------|
| 0 | 1221 |
| 80 | 1302 |
| 200 | 1317 |

Deste modo, a menor eficiência de remoção obtida nas águas moderadamente dura e dura, pode ser atribuído à alteração da solubilidade da cafeína, uma vez que seria de esperar que o ligeiro aumento da solubilidade levasse à diminuição da eficiência de remoção, que esta de acordo com resultados que se obteve.

4.9.2. Estudo da isoterma da cafeína para diferentes durezas de água

Na realização do estudo das isotermas de adsorção da cafeína, em águas de diferentes graus de dureza nos carvões ativados funcionalizados em solução de pH igual a 3, é possível observar que o mecanismo mudou na presença dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} responsáveis pelo aumento da dureza das águas sintéticas, conforme pode ser analisado na Figura 4.54. Observa-se que a água deionizada e as águas sintéticas o mecanismo de adsorção se altera obedecendo as isotermas do tipo L ou F.

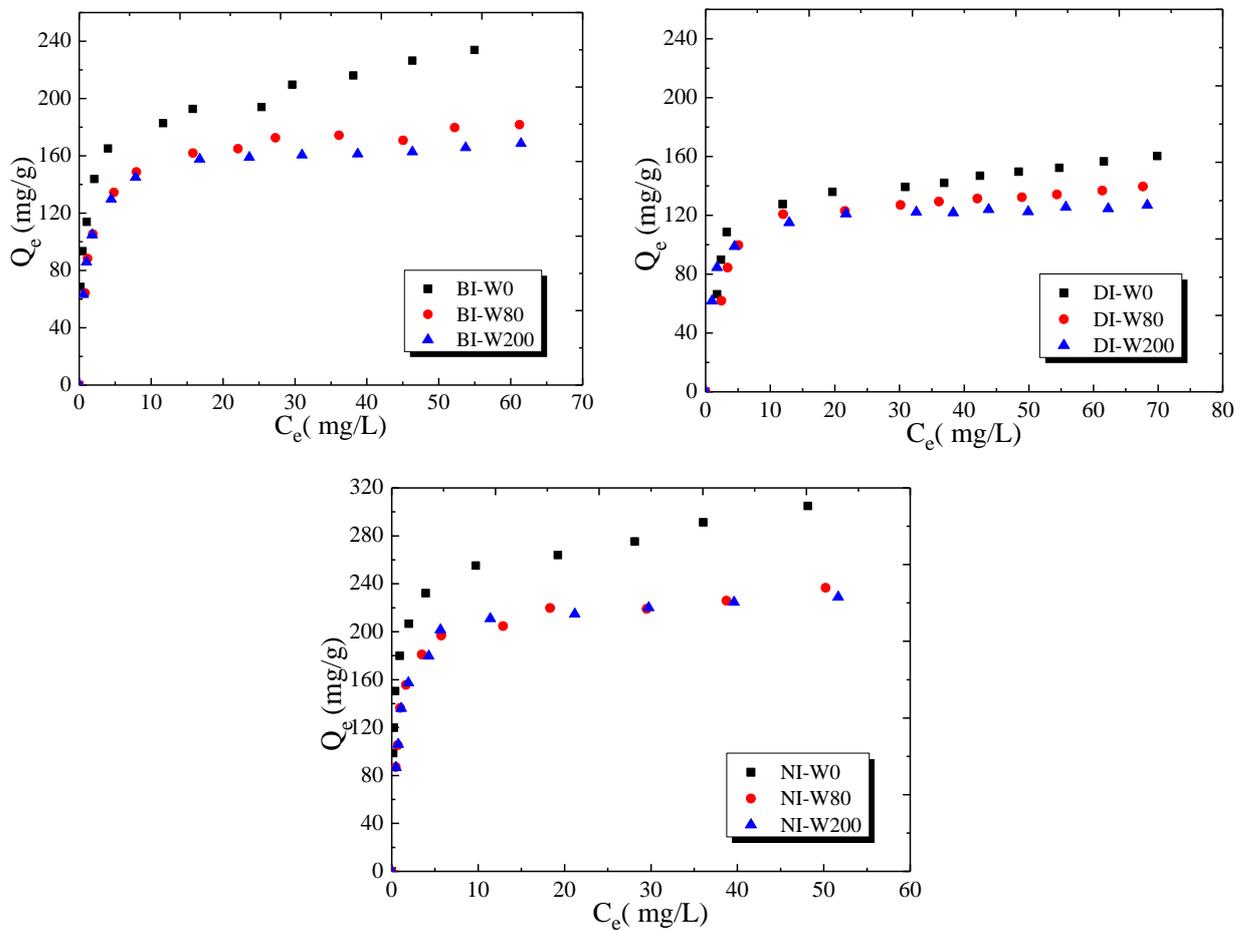


Figura 4.54. Isotherma de adsorção da cafeína para os carvões ativados, BI, DI e NI, a 23 °C, em pH igual a 3

Por meio da análise dos gráficos da Figura 4.54, das isotermas de adsorção cafeína observa-se que o carvão NI é o que tem maior capacidade de adsorção independentemente da dureza da água o que está de acordo com os resultados obtidos no estudo cinético. De

fato, o maior volume de microporos ($V_{\alpha\text{Total}}$) do carvão NI, e em particular, maior volume de microporos mais largos ($V_{\alpha\text{Super}}$), permite uma maior eficiência de remoção.

Os modelos de isoterma ajustados nas suas formas não lineares aos dados experimentais são as equações de Freundlich e Langmuir em que os valores dos parâmetros são apresentados nas Tabelas 4.69 e 4.70, respectivamente, juntamente com os coeficientes de correlação das linearizações, R^2 , análise não linear pelo teste do qui-quadrado, χ^2 , e o qui-quadrado reduzido, χ^2_{reduzido} .

Tabela 4.69. Parâmetros das isotermas de Freundlich, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte, em diferentes graus de dureza

| Amostras | Abreviações | k | $1/n$ | R^2 | χ^2 | χ^2_{reduzido} |
|-----------|-------------|----------|--------|--------|----------|----------------------------|
| BI | W0 | 115,2230 | 0,1715 | 0,9823 | 36,86 | 111,36 |
| | W80 | 92,48007 | 0,1921 | 0,9557 | 48,26 | 156,39 |
| | W200 | 88,1285 | 0,1955 | 0,9516 | 66,58 | 189,64 |
| DI | W0 | 77,6517 | 0,2001 | 0,9699 | 62,33 | 159,33 |
| | W80 | 69,4647 | 0,2325 | 0,9593 | 75,37 | 178,96 |
| | W200 | 66,6705 | 0,1852 | 0,9687 | 42,18 | 144,78 |
| NI | W0 | 169,9113 | 0,1223 | 0,9702 | 55,63 | 151,69 |
| | W80 | 132,4511 | 0,1452 | 0,9628 | 85,26 | 225,36 |
| | W200 | 131,7665 | 0,1785 | 0,9559 | 98,96 | 189,63 |

Tabela 4.70. Parâmetros das isotermas de Langmuir, a 23 °C para as amostras de carvões estudados com funcionalização em atmosfera inerte, em diferentes graus de dureza

| Amostras | Abreviações | q_m | k | R^2 | χ^2 | $\chi^2_{reduzido}$ |
|-----------|-------------|----------|--------|--------|----------|---------------------|
| BI | W0 | 212,1812 | 1,3223 | 0,9466 | 48,26 | 188,33 |
| | W80 | 179,4910 | 0,7205 | 0,9943 | 17,22 | 77,28 |
| | W200 | 166,6316 | 0,6660 | 0,9971 | 7,59 | 83,50 |
| DI | W0 | 155,0258 | 0,5235 | 0,9792 | 43,33 | 133,54 |
| | W80 | 140,5297 | 0,4035 | 0,9910 | 14,38 | 98,19 |
| | W200 | 126,1181 | 0,9983 | 0,9966 | 4,60 | 50,67 |
| NI | W0 | 275,7639 | 2,6369 | 0,9626 | 68,33 | 201,33 |
| | W80 | 227,3865 | 1,3128 | 0,9942 | 38,41 | 117,59 |
| | W200 | 226,7108 | 1,2160 | 0,9969 | 20,38 | 147,25 |

Os valores de R^2 , χ^2 e $\chi^2_{reduzido}$ em estudo são concordantes ao indicam que a isotermas de Langmuir e Frenlich apresentaram bons ajustes aos dados experimentais obtidos para a adsorção da cafeína nos adsorventes, BI, DI e NI, em água deionizada e águas sintéticas.

Analisando as águas sintéticas, em que o pH da solução é igual a 3, para cada carvão em estudo, na Figura 4.55 é possível confirmar que os ajustes dos dados experimentais pela equação de Langmuir, apresenta de fato um bom ajuste para toda a faixa de concentração estudada.

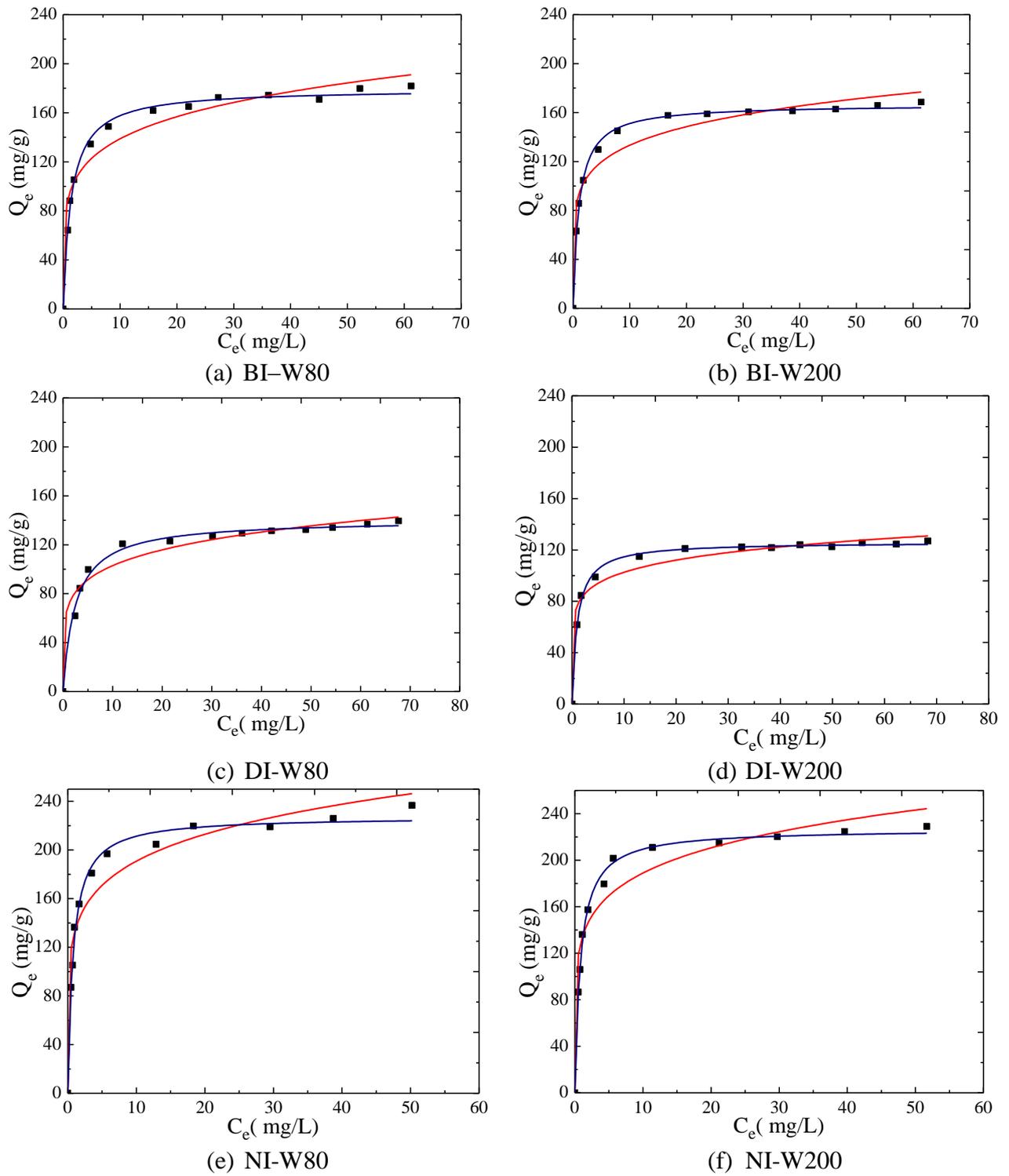


Figura 4.55. Isoterma de adsorção da cafeína em carvões ativados com funcionalização em atmosfera inerte, a 23 °C, em águas moderadamente dura (W80) e água dura (W200) (— equação de Freundlich, — equação de Langmuir, ■ experimental)

Os resultados dos ajustes confirmam a análise previamente realizada com base na configuração das isotermas obtidas. O aumento da dureza da água leva à alteração do

mecanismo de adsorção, uma vez que observa-se as isotermas do tipo L ou F, características de um processo de adsorção em que há maior afinidade do soluto para o adsorvente (Brunauer *et al.*, 1940).

4.10. Ensaios em colunas de leito fixo

4.10.1. Avaliação da concentração ótima em água sem dureza

Para a determinação da vazão ótima de alimentação da solução da cafeína foram realizados ensaios com partículas de 0,180 mm de diâmetro médio e concentrações de 50, 75 e 100 mg/L, que é uma faixa relativamente grande de investigação. As curvas de ruptura para as diferentes concentrações de alimentação da solução de 3 mL/min da cafeína estão apresentadas na Figura 4.56.

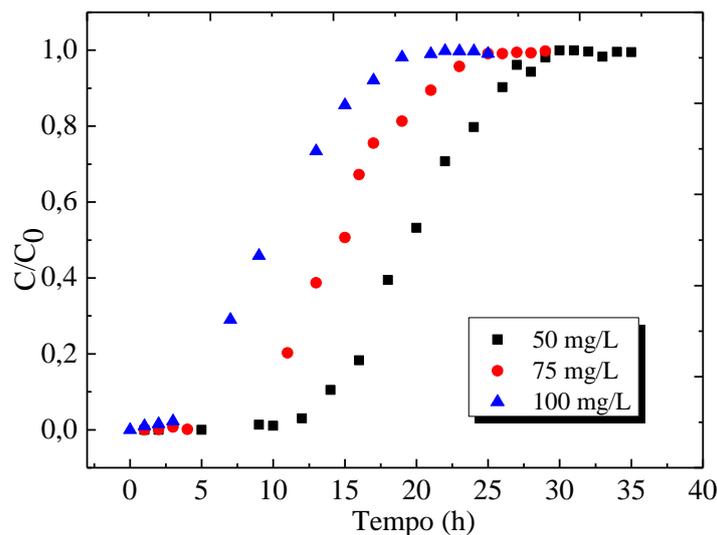


Figura 4.56. Curvas de ruptura nas diferentes concentrações para a cafeína em leito fixo de carvão ativado de babaçu, BB, em água sem dureza

É possível observar na Figura 4.63 que para concentrações mais baixas (50 mg/L) ou mais elevadas (100 mg/L) a saturação da curva é mais lenta. Este fato é característico de grandes comprimentos de zona de transferência de massa (*ZTM*) decorrentes de significativos problemas difusionais (McCABE *et al.*, 1993). Quanto mais elevadas às concentrações iniciais de cafeína, menor foi o tempo de ruptura e mais rapidamente ocorreu a saturação do material adsorvente, originando diferenciadas formas e inclinações da curva de ruptura. Estas características são resultados das relações da isoterma de adsorção de equilíbrio e da transferência de massa dentro da coluna (Silva *et al.*, 2002).

Na Tabela 4.71, as quais as observações qualitativas podem ser melhor avaliadas, são apresentados os valores calculados do comprimento da *ZTM*, das quantidades de paracetamol retidas até o ponto de ruptura, considerado como o tempo equivalente à saída de 5% (McCABE *et al.*, 1993) da concentração da solução de alimentação de cromo, a capacidade de troca do leito U_i^{tr} , a razão operacional R_0 e da variância adimensional σ_θ^2 , conforme apresentados na seção 2.9.1.

Tabela 4. 71. Valores dos parâmetros de transferência de massa calculados para a remoção da cafeína pelo carvão ativado de babaçu, BB, em água sem dureza

| Concentração (mg/L) | ZTM (cm) | σ_θ^2 | R_0 | U_i^{tr} (mg/g) |
|------------------------|-------------|-------------------|-------|----------------------|
| 50 | 0,32 | 0,22 | 0,99 | 0,26 |
| 75 | 0,58 | 0,37 | 0,97 | 0,23 |
| 100 | 0,71 | 1,33 | 0,99 | 0,23 |

Nota-se, pelos valores dos parâmetros obtidos para os ensaios, apresentados na Tabela 4.71, que na concentração de alimentação mais baixas, 50 mg/L, há um diminuição dos valores de *ZTM*, bem como um aumento na capacidade dinâmica da coluna. Entretanto, na concentração de 100 mg/L, observa-se que R_0 apresenta valores maiores, o que indica um aumento nos problemas difusionais do leito e a variância adimensional, (σ_θ^2) também aumenta consideravelmente com a diminuição da concentração de alimentação, o que indica um aumento no grau de dispersão.

4.10.2. Avaliação da concentração ótima em água dura

De maneira similar ao estudo realizado para águas sem dureza, foi realizada a investigação da influência da concentração inicial de alimentação da solução de paracetamol, em água dura, com concentração de 200 ppm. As curvas de ruptura para as diferentes concentrações iniciais de alimentação da solução, com a coluna operando na vazão de 3 mL/min de solução de cafeína são apresentadas na Figura 4.57.

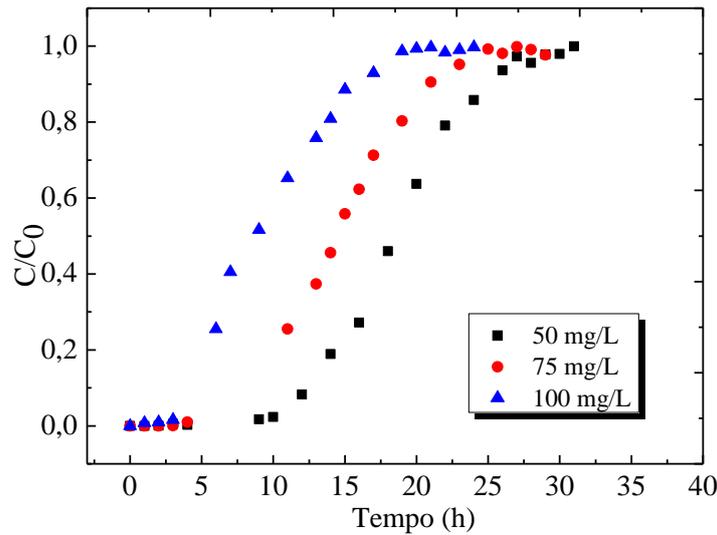


Figura 4.57. Curvas de ruptura nas diferentes concentrações para a cafeína em leito fixo de carvão ativado de babaçu, BB, em água com dureza

Na Tabela 4.72 estão apresentados os valores calculados dos parâmetros de transferência de massa para cada ensaio da cafeína em água com dureza, mantendo-se a vazão fixa em 3 mL/min, a assim como realizado para o estudo da influência da concentração de alimentação das soluções da cafeína em água sem dureza.

Segundo McCabe *et al.* (1993), o ponto de ruptura geralmente é alcançado com uma concentração de 5 a 10% da solução inicial. Observa-se que com o aumento da concentração inicial de adsorvato, o tempo de ruptura decresceu, da mesma forma que diminui o tempo de saturação da coluna. Os resultados obtidos mostraram que uma mudança no gradiente de concentração afeta a taxa de saturação do sistema, uma vez que um maior gradiente de concentração favorece o processo de transferência de massa. Comportamento semelhante foi verificado por Uddin *et al.* (2009).

Tabela 4.72. Valores dos parâmetros de transferência de massa calculados para a remoção da cafeína pelo carvão ativado de babaçu, BB, em água com dureza

| Concentração (mg/L) | ZTM (cm) | σ_{θ}^2 | R ₀ | U_i^{tr} (mg/g) |
|------------------------|-------------|---------------------|----------------|----------------------|
| 50 | 0,39 | 0,52 | 0,99 | 0,25 |
| 75 | 0,62 | 0,73 | 0,99 | 0,24 |
| 100 | 0,74 | 1,22 | 1,00 | 0,22 |

Dos valores dos parâmetros apresentados na Tabela 4.99, observa-se que entre as concentrações de alimentação, a condição de operação ótima é na concentração de 50 mg/L, pois nota-se que o valor da ZTM é menor, além do fato de que o valor da capacidade dinâmica da coluna U_i^{tr} , também aumentam próximo a esse valor.

Um fato interessante é que para concentração de 50 mg/L, observa-se que R_0 e σ_θ^2 apresentam um valor consideravelmente menores, indicando que há uma diminuição nos efeitos de difusão, e dispersão axial.

4.10.3. Avaliação do modelo proposto por Silva (2001)

Os resultados das curvas de ruptura experimentais e simuladas para a adsorção da cafeína utilizando carvão de babaçu, BB, em águas com e sem dureza que é apresentada na Figura 4.58.

Os resultados apresentados na Figura 4.58 mostram que há uma concordância entre as curvas de ruptura experimentais e simuladas, quando utilizado o parâmetro do modelo de isoterma de Langmuir para o sistema dinâmico. Também se observa que quanto mais elevadas às concentrações iniciais da cafeína menor é o tempo de ruptura e mais rapidamente ocorre a saturação do carvão, originando diferenciadas formas e inclinações da curva de ruptura (mais íngremes). Estas características são resultados das relações da isoterma de adsorção de equilíbrio e da transferência de massa dentro da coluna (Silva *et al.*, 2002).

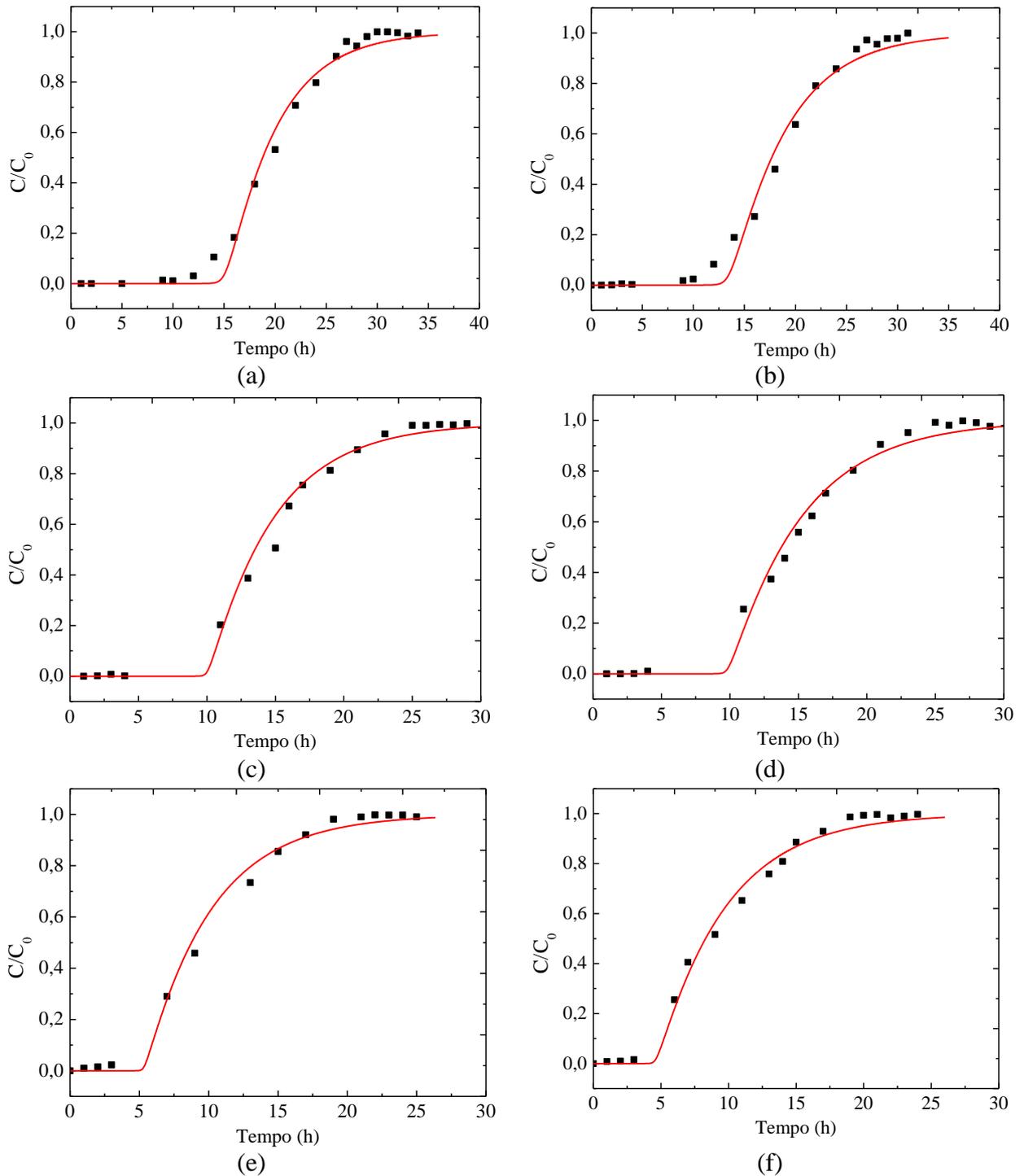


Figura 4.58. Curvas de ruptura experimentais e simuladas pelo modelo nas diferentes concentrações de alimentação de cafeína, (■ dados experimentais, — modelo de Silva (2001)), (a) 50 mg/L, sem dureza (b) 50 mg/L, com dureza (c) 75 mg/L, sem dureza (d) 75 mg/L, com dureza (e) 100 mg/L, sem dureza e (f) 100 mg/L, com dureza

Na Tabela 4.73 são apresentados os coeficientes de transferência de massa (K_C) e dispersão axial (D_L) estimados com o modelo matemático para diferentes concentrações de alimentação do paracetamol.

Tabela 4.73. Valores dos parâmetros de transferência de massa calculados para a remoção da cafeína pelo carvão ativado de babaçu, BB, em água com dureza

| C₀ (mg/L) | Sem Dureza | | | Com Dureza | | |
|---------------------------------------|---|--------------------------------------|---------------------------|---|--------------------------------------|---------------------------|
| | D_L (cm²/s) | K_C (1/h) | Erro (%) | D_L (cm²/s) | K_C (1/h) | Erro (%) |
| 50 | 0,7144 | 0,3256 | 6,33 | 0,7985 | 0,3401 | 5,32 |
| 75 | 0,8554 | 0,4561 | 2,18 | 0,8701 | 0,4554 | 2,99 |
| 100 | 1,2001 | 0,6014 | 3,45 | 1,3207 | 0,6498 | 4,21 |

De acordo com a Tabela 4.73, os valores de função objetivo são pequenos quando os dados de equilíbrio da isoterma de Langmuir obtidas em sistema batelada são empregados, representando adequadamente os resultados experimentais.

Os valores do coeficiente de transferência de massa calculados para o sistema dinâmico variaram com a concentração inicial do cafeína, indicando a dependência deste parâmetro em relação à concentração do soluto em solução na coluna de leito fixo, ressaltando que como somente uma pequena faixa de concentração é investigada, a relação direta de proporcionalidade entre K_C e a concentração de alimentação não deve ser extrapolada. O coeficiente global de transferência de massa cresceu com o aumento da concentração de alimentação, pois K_C está relacionado com a difusividade efetiva do contra-íon que também é uma função crescente da concentração. De fato, a relação entre K_C e a concentração de alimentação inicial já havia sido observada em SILVA (2001).

Para os sistemas estudados, pode-se afirmar que o modelo de Silva (2001) é adequado para representar os dados experimentais utilizando os parâmetros do modelo de Langmuir para a operação em batelada. A vantagem do modelo de Silva (2001) é a sua simples aplicabilidade e demanda de esforço computacional é pequeno

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A caracterização textural dos carvões ativados demonstrou que estes são sólidos essencialmente microporosos. Os carvões tal como foram fornecidos apresentam uma química superficial neutra, após as amostras serem modificada por oxidação com HNO_3 , este tratamento levou a um pequeno decréscimo do volume correspondente à microporosidade e, tal como era esperado ao decréscimo do valor de pH_{PCZ} para valores ácidos. As amostras foram também modificadas em um reator tubular, por meio de tratamento em atmosfera inerte, o que acarretou no aumento do volume correspondente à microposidade, e aumento do valor de pH_{PCZ} para valores básicos. A obtenção desta amostra permitiu assim avaliar o efeito da química superficial no processo de adsorção da cafeína e paracetamol.

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que os carvões ativados preparados a partir da casca de coco de babaçu e dendê, e comercial removem eficientemente o paracetamol e a cafeína em solução aquosa. Os ensaios realizados em funcionalização em atmosfera inerte apresentaram maior eficiência de remoção em todos os sistemas estudados, fato que se explica pelo maior volume de microporos e maior quantidade de grupos de nitrogênio na superfície.

Dentre os carvões preparados, a amostra obtidas a partir da funcionalização em atmosfera inerte, NI, foi a que apresentou maior capacidade de adsorção, seguido do carvão BI, e por ultimo DI.

Os resultados cinéticos apresentaram um bom ajuste à equação de pseudo-segunda ordem, sempre com coeficientes de determinação maiores em relação à pseudo-primeira ordem. Os ajustes ao modelo de pseudo-segunda ordem revelaram que nos sistemas a pH a 3, indica uma maior adsorção dos fármacos do que a pH igual a 10, pois a este pH todas as amostras apresentaram carga superficial negativa ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$), ocorrendo repulsão eletrostática, o que justifica os piores rendimentos a este pH. Estes resultados estão de acordo também com a maior velocidade inicial, obtida pelo ajuste da equação de pseudo-segunda ordem a pH 3.

No que respeita à influência do pH verificou-se uma diminuição na eficiência de remoção quando se aumenta o pH igual a 3 em relação ao pH igual a 10, esta diminuição parece estar diretamente relacionada com o pH da solução, pH_{pcz} da superfície dos

carvões, e pKa dos compostos, uma vez que em pH igual a 3, as amostras possuem uma carga superficial ligeiramente positiva ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$) e a pH igual a 10, as amostras apresentaram carga superficial negativa ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$), ocorrendo repulsão eletrostática.

Os ensaios de equilíbrio revelaram que a adsorção dos fármacos nos carvões ativados no ajustes de Langmuir são os resultados mais consistentes, indicando que o processo de quimissorção é predominante. No entanto, utilizaram-se outros modelos de isoterma; Sips; Tóth; Temkin e Redlich-Peterson, que incorporam características das equações de Langmuir e Freundlich. E apesar do ajuste das isotermas de adsorção da cafeína e do paracetamol pelos modelos para todos os carvões ativados, ao analisar os erros percentuais relacionados com os parâmetros, verificou-se que no caso o erro é significativo.

Nos ensaios de equilíbrio foram aplicadas funções erro de forma a estudar o ajuste das equações teóricas (que em muitos casos são funções tri-paramétricas) aos dados experimentais. Tal procedimento foi essencial para a determinação da equação que melhor se ajusta aos dados experimentais, normalizando os graus de liberdade. Os resultados obtidos e a literatura consultada revelaram que este é um campo de trabalho atual e que deverá continuar a ser explorado, uma vez que é crucial para um conhecimento do comportamento de adsorção dos contaminantes nos carvões ativados. Sendo, portanto, essencial que se proceda ao ajuste das equações na sua forma não linear a fim de se obterem os melhores ajustes e de se avaliar a concordância entre os resultados obtidos com os diferentes modelos.

Para o estudo da influência da dureza da água na adsorção da cafeína e paracetamol nos carvões funcionalizados em atmosfera inerte. Os resultados permitem concluir que a presença de íon Ca^{+2} e Mg^{+2} , responsáveis pelo aumento da dureza das águas sintéticas, afetaram significativamente a adsorção destes compostos, diminuindo a eficiência e a velocidade de remoção. Tal modificação no processo de adsorção devido à presença dos íons inorgânicos pode ser explicada pela alteração da solubilidade dos fármacos e pela possível adsorção competitiva destes.

No estudo de dessorção do paracetamol, empregando o carvão ativado de babaçu, dentre os regenerantes estudados a água e o NaOH não apresentaram boa capacidade de dessorção. Já os solventes orgânicos apresentaram eficiência de dessorção significativamente maior que a água e o NaOH, sendo que o etanol (94% v/v) apresentou maior remoção do composto, seguindo do metanol (98% v/v) e por fim o etanol (50% v/v),

O processo de dessorção mostrou ser mais lento que o de adsorção, além disso, a partir das isotermas de adsorção e de dessorção foi possível demonstrar que as isotermas possuem inclinações diferentes, o que caracteriza uma histerese, fato este associado à irreversibilidade do processo de adsorção/dessorção.

Além disso, a partir dos ciclos de adsorção e dessorção notou-se que na etapa de adsorção a interação carvão ativado/fármaco pode ocorrer tanto por interações fortes quanto por interações fracas. Assim, acredita-se que a interação do paracetamol com os grupos superficiais do carvão ativado seriam, predominantemente, por interações muito fortes (como ligações iônicas e covalentes), praticamente irreversíveis, e por interações fracas (como interações de van der Waals e eletrostática) devido a carga superficial do carvão pode estar carregada negativamente pelo menor pH da solução em relação ao ponto de carga zero, sendo que estas interações fracas seriam passíveis de serem dessorvidas. Por outro lado, supõe-se que a etapa de dessorção ocorra por substituição das moléculas dos álcoois e do composto.

Os ciclos também mostram a possibilidade de reutilizar o carvão ativado no processo de adsorção, visto que as quantidades adsorvidas após o primeiro ciclo permanecem constantes sendo que praticamente toda quantidade adsorvida é dessorvida na etapa seguinte.

Contudo, são poucos estudos encontrados na literatura que focam o estudo da regeneração/dessorção do carvão ativado saturado com poluentes. Desta forma, fica o incentivo de que mais estudos possam ser realizados, a fim de indicar as melhores condições de dessorção desses adsorventes, para que o processo de adsorção além de versátil e eficiente se torne viável.

No estudo em sistemas dinâmicos, foram observadas diferenças nas resistências difusionais quando a coluna foi operada em diferentes concentrações. Dentro da faixa investigada, pode-se afirmar que a concentração de 50 mg/L para os ensaios com cafeína e paracetamol, usando vazão de 3 mL/min e o diâmetro médio de partículas de 0,180 mm minimizaram as resistências difusionais na sorção dinâmica em carvão de babaçu.

Foi observado também que a variância adimensional e a razão operacional, assim como o comprimento da zona de transferência de massa e a capacidade dinâmica, são parâmetros eficientes para a avaliação das condições ótimas de operação da coluna.

O modelo apresentado por SILVA (2001) apresentou bons resultados para os sistemas estudados, sendo que uma condição essencial para o bom ajuste do modelo é o

emprego de taxas cinéticas ou isothermas que representem apropriadamente a condição de equilíbrio em coluna de leito fixo.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS

- ABOLLINO, O.; ACETO, M.; MALANDRINO, M., “*Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances*”, Water Research, v. 37, p. 1619-1627, 2003.
- ABDEL-NASSER, A.; EL-HENDAWY, “*Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon*”, v.41, p.713-722, 2003.
- ADRIÁN, M. T.; SILVA, B. F. M.; FIGUEIREDO, J. L.; FARIA, J. F., “*Carbon*”, v. 47, p. 1670, 2009.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N., “*Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent*”, Water Research, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.
- ALKAN, M.; DOGAN, M.; TURHAN, Y.; DEMIRBAS, Ö.; TURAN, P., “*Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions*”. Chem. Eng. J. (Lausanne), v.139, p. 213–223, 2008.
- ALLEN, S. J. Q.; GAN R.; MATTHEWS E P. A., “*Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu.*” Bioresource Technology, v.88(2), p.143-152, 2003.
- ALMENDRA, A. R. P., “*The effect of water inorganic matrix in ibuprofen adsorption onto activated carbon for water and wastewater treatment*”, Tese Doutorado, Univerisdade Nova de Lisboa, 2011.
- AL-RIFAI, J.; GABELISH, C.; SCHAFER, A., “*Occurrence of pharmaceutically active and nonsteroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia*”, Chemosphere v. 69, p. 803-815, 2007.
- ALVES, R. W., “*Extração de corantes de Urucum por processos utilizando argilas comerciais e Colloidal Gás Aphrons*”, Tese de doutorado, Programa de Pós-

- graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico da UFSC, 173 f, Florianópolis-SC, 2005.
- ANIA, C.O.; PELAYO, J. G.; BANDOSZ, T.J., “*Reactive removal of penicillin in activated carbons*”, Adsorption, v. 17, p. 421–429, 2011.
- ANVISA, “*Risco de intoxicação com analgésicos e antitérmicos*”, [Online]. www.anvisa.gov.br, acessada em 10 Junho de 2012.
- APHA-AWWA-WPCF, “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”, 19ED. American Public Health Association, Washington, DC, 1995.
- APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D., “*Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility*”, Geoderma, v. 113, p. 77-93, 2003.
- ARANA, J.; DE LA PISCINA, P.R.; LLORCA, J.; SALES, J.; HOMS, N.; “*Bimetallic Silica-Supported Catalysts Based on Ni–Sn, Pd–Sn, and Pt–Sn as Materials in the CO Oxidation Reaction*”, Chem. Mater. v.10, p.1333, 1998.
- BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-MAKHADMEH, L., “*Evaluation of the use of raw and activated date pits as a potential adsorbents for dye containing waters*”, Process Biochemistry, v. 39, p. 193-202, 2007.
- BANDOSZ, T. J. & ANIA, C. O. “*Surface chemistry of activated carbons and its characterization. Em T.J. Bandosz (Ed.), Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*”. New York: Elsevier, v. 7, p.159-229, 2006.
- BANDOSZ, T. J.; KANTE, K.; NIETO-DELGADO, C.; RANGEL-MENDEZ, E J. R.; “*Spent coffee-based activated carbon: specific surface features and their importance for H₂S separation process.*” Journal of Hazardous Materials, v.201-202: p.141-147, 2012.
- BARROS, M. A. S. D.; MACHADO, N. R. C. F.; ALVES, F. V.; AQUAR, E. F., “*Ion exchange mechanism of Cr⁺³ on naturally occurring clinoptilolite*”, Braz. J. Chem.Eng., Campinas, v. 14, p. 233-241, 1997.
- BARROS, M. A. S. D., “*Avaliação do mecanismo de troca iônica de cromo em sistemas zeolíticos*”, Tese de Doutorado, UEM, Maringá, 2003.

- BARROS, M. A. S. D., ZOLA, A. S., ARROYO, P. A., SOUZA-AGUIAR, E. F., TAVARES, C. R. G., “*Binary Ion Exchange of Metal Ions in Y and X Zeolites*”, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 20, 4, 413-421, 2003.
- BANSAL, R. C., DONNET, J. B., STOECKLI, F., “*Preparation of active carbons from coal Part I. Oxidation of coal*”, Active Carbon, New York: Marcel Dekker, 1988.
- BAUMAN, R. P., “*Introdução ao equilíbrio termodinâmico*”, São Paulo, SP: Edgard Blücher Ltda, 1972.
- 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.
- BELISÁRIO, M.; GALAZZI, R. M.; PIERO, P. B. D.; ZORZAL, P. B.; FLORES, A. V.; RIBEIRO, J. N., “*O emprego de resíduos naturais no tratamento de efluentes contaminados com fármacos poluentes*”, InterSciencePlace, v. 2, p.1-13, 2009.
- BENDZ, D.; PAXEUS, N. A.; GINN, T. R.; LOGE, F. J., “*Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hoje River in Sweden*”. Journal of Hazardous Materials, v.122, n.3, p.195-204, 2005.
- BENOTTI, M. J.; BROWNAWELL, B. J., “*Distributions of pharmaceuticals in an urban estuary during both dry- and wet-weather conditions*”, Environmental Science & Technology, v.41, n.16, p.5795-5802, 2007.
- BERCIC, G., A. PINTAR E J. LEVEC. “*Desorption of phenol from activated carbon by hot water regeneration. Desorption isotherms.*” Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 35, n. 1, p. 4619-4625, 1996.
- BILA DM, DEZOTTI M., “*Pharmaceutical drugs in the environment*”, Química Nova, v.26, n.4, p.526-530, 2003.
- BOEM, H. P., “*Chemical identification of surface groups*” Adv. Catal. Related Subjects, v. 16 p. 179–205. 1966.
- BONOMO, R. C. F. “*Termodinâmica, modelagem e simulação do processo de adsorção e dessorção de BSA e β -Lactoglobulina em cromatografia de interação hidrofóbica*”. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.
- BOXALL, A. B. A., “*The environmental side effects of medication*”. EMBO reports, v. 5, p. 1110-1116, 2004.

- BOYD, R.; FURLONG, E., “*Human-health pharmaceutical compounds in Lake Mead, Nevada and Arizona, and Las Vegas Wash, Nevada October 2000-August 2001*”. Open-File Report 02-385. U.S. Geological Survey, 2002.
- BOUND, J. P.; VOULVOULIS, N., “*Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: Implications for risk assessment*”. *Water Res.* v. 40, p. 2885-2892, 2006.
- BORBA, C. E.; SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M.; KROUMOV, A. D.; GUIRARDELLO, R., “*Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution*”, *Journal of Hazardous Materials*, v.152, p.366-372, 2008.
- BRAGA, L. R.; CARVALHO T. O.; PRADO A. G. S., “*Estudo termodinâmico para avaliar a remoção dos anti inflamatórios não-esteróidais (AINEs) oxicams em água*”, 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012.
- BRANDÃO, P. C. “*Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes*”. Faculdade de Engenharia Química - UFU, Dissertação Mestrado em Engenharia Química, Uberlândia, 2006.
- BRADLEY, P. M.; BARBER, L. B.; KOLPIN, D. W.; MCMAHON, P. B.; CHAPELLE, F. H., “*Biotransformation of caffeine, cotinine, and nicotine in stream sediments: Implications for use as wastewater indicators*”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.26, n.6, p.1116-1121, 2007.
- BRENNAN, J. K.; BANDOSZ, T. J.; THOMSON, K. T.; GUBBINS, K. E.; “*Water in porous carbon – Review. Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect.*, v. 187 – 188, p. 539-568, 2001.
- BRESLOW, R. & T. GUO. “*Surface-tension measurements show that chaotropic salting-in denaturants are not just water-structure breakers.*” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.* v. 87, n.1, p. 167-169, 1990.
- BROWN, N. W.; ROBERTSA, E. P. L.; GARFORTH, A. A; DRYFE, R. A. W., “*Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbent loaded with crystal violet dye*”, *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 3269-3281, 2004.

- BRUNAUER, B.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E.; TELLER, E., “*On a theory of the van der Waals adsorption of gases*”. Journal American Chemical Soc, v. 62, p. 1723–1732, 1940.
- BUERGE, I. J.; POIGER, T.; MÜLLER, M. D.; BUSER, H. R.; “*Caffeine, na antropogenica marcker for wastewater contamination of surface waters*”. Environmental Science Technology, v.37, p.691-700, 2003.
- CABRITA, I. B.; RUIZ, A. S.; MESTRE, I. M.; FONSECA, A. P.; CARVALHO, C. O., “*Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues.*” Chemical Engineering Journal, v.63(3), 249-255, 2010.
- CARZOLA-AMORÓS, D.; ALCAÑIZ-MONGE, J.; DE LA CASA-LILLO, M. A.; LINARES-SOLANO, A., “*Molecular Sieve properties of general purpose carbon*”. Langmuir, v. 14, p. 4589 – 4596, 1998.
- CARRASCO-MARIN, F.; MUEDEN, A.; MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARIN, F., “*Structural characteristics of a carbon adsorbent and influence of organic solvents on interfacial water*”, J. Phys. Chem. B., v. 102(6), p. 9239-9244, 1998.
- CARRILLO, J. A.; BENITEZ, J.; “*Clinically significant pharmacokinetic interactions between dietary caffeine and medications*”. Clin Pharmacokinet, v. 39(2), p. 127-153, 2000.
- CASTIGLIONI, S.; FANELLI, R.; CALAMARI, D.; BAGNATI, R.; ZUCCATO E., “*Methodological approaches for studding pharmaceuticals in the environmental by comparing predicted and measured concentrations in River Po. Italy*”, Regulatory Toxicology and Pharmacology, v. 39, p. 25-32, 2004.
- ÇELEKLI, A.; TANRIVERDI, B.; BOZKURT, H., “*Predictive modeling of removal of Lanaset Red G on Chara contraria; kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies*”, Chemical Engineering Journal, v. 169, p. 166-172, 2011.
- CHATZITAKIS, A.; BERBERIDOU, C.; PASPALTSIS, I.; KYRIAKOU, G.; SKLAVIADIS, T.; POULIOUS, I.; “*Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol*” Water Research, v. 42, p. 386-394, 2008.

- CHAVES, J. A. P., “*Adsorção de Corante Têxteis sobre Quitosana: Condições, Modelagem e Otimização*”, Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil, 2009.
- CHEN, Z.; PAVELIC, P.; DILLON, P.; NAIDU, R., “*Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode-array detection*”, *Water Research*, v.36, p.4830-4838, 2002.
- CHEN, J. P., WU, S., “*Acid/Base treated activated carbons: characterization of functional groups and metal adsorptive properties*”. *Langmuir*, v.20, p. 2233-2242. 2004.
- CHO, H-H.; HUANG, H.; SCHWAB, K., “*Effects of Solution Chemistry on the Adsorption of Ibuprofen and Triclosan onto Carbon Nanotubes*,” *Langmuir*, v. 27, p. 12960-12967, 2011.
- CHOI, K.J.; KIM, S.G.; KIM, S.H. “*Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration*”. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 151, n.1, p 38–43, 2008.
- CHOMA J, JARONIEC M. Characterization of nanoporous carbons by using gas adsorption isotherms. In: Bandosz TJ, editor. *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, Oxford: Elsevier, v. 7, 107–58, 2006.
- CHOY, H.; MCKAY, K.; GORDON, P., “*Sorption of Acid Dyes from Effluents Using Activated carbon*”, *Resources, Conservation and Recycling*, v. 27, p. 57-71, 1999.
- CIOLA, R., “*Fundamentos da catálise*”, São Paulo: Ed. Moderna, Cap. IV: Adsorção, p. 29-72, 1981.
- CIENTFUEGOS, F., “*Fundamentos da espectrometria de infravermelho*”, *Química e derivados* n.413, pp. 40-50. 2003
- CLISSOLD, S. P., “*Paracetamol and phenacetin. Drugs*”, *Auckland*, v. 32, n. 4, p. 45-59, 1986.
- CONNORS, K. A.; AMIDON, G. L.; STELLA, V. J., “*Chemical Stability of Pharmaceuticals*”. New York, John Wiley & Sons, 1986.
- COONEY, D. O.; NAGERL, A.; HINES, A. L., “*Solvent regeneration of activated carbon*”, *Water Research*, v. 17, n. 4, p. 403-410, 1983.

- COSSICH, E. S.; SILVA, E. A.; TAVARES, C. R. G., CARDOZO FILHO, L.; RAVAGNANI, T. M. K., “*Biosorption of Chromium(III) by Biomass of Seaweed Sargassum sp. in a Fixed-Bed Column*”, *Adsorption*, v. 10, p.129-138, 2004.
- COTORUELO, L. M.; MARQUÉS, M. D.; DÍAZ, F. J.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; RODRÍGUEZ, J. J.; CORDERO, T., “*Lignin-based activated carbons as adsorbents for crystal violet removal from aqueous solutions*”, *Environ. Prog. Sustainable Energy*, v. 31, p. 386–396, 2012.
- CUNNIGHAM, V. L.; BUZBY M.; HUTCHINSON, T.; MASTROCCO, F.; PARKE, N.; RODEN, N., “*Effects of human pharmaceutical on aquatic life: next steps*”, *Environmental Science & Technology*, v. 40, n. 11, p. 3456, 2006.
- DALY, J.W., “*Caffeine analogs: biomedical impact*”. *Cell Mol Life Sci*, v. 64, p. 2153-2169. 2007.
- DALRYMPLE, O. K.; YEH, D .H.; TROTZ, M. A., “*Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis*”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 82(2), p. 121-134, 2007.
- DAVIS, J. K.; GREEN, J.M.; “*Caffeine and anaerobic performance: ergogenic value and mechanisms of action*”. *Sports Med*, v. 39(10), p. 813- 832, 2009.
- DE MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A., “*Caféina: Revisão sobre Métodos de Análise*”. *Química Nova*, v.30, n.1, p.99-105, 2007.
- DOBROWOLSKI, R., JARONILE, M., KOSMALSKI. M., “*Study of Cd(II) adsorption from aqueous solution on activated carbons*”, *Carbon*, v.24, p.15-20, 1986.
- DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö.; ÖZDEMIR, Y.; ÖZMETIN, C., “*Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions*”, *Chem. Eng. J. (Lausanne)*, 124, 89–101, 2006.
- DONNET, J. B.; HUEBER, F.; REITZER, C.; ODDOUX, J.; REISS, G., “*Etude de l’action chimique des oxydants sur le noir de carbone*”, *Bull. Soc. Fr.*; v.89, p 1727, 1962.
- DOMINGUES, V. M. F., “*Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas*”, 224 f. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.

- DWIVEDI, C.P.; SAHU, J.N.; MOHANTY, C.R.; MOHAN B.R.; MEIKAP, B.C., “*Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb (II) removal*”, Journal of Hazardous Materials, v. 156, p. 596, 2008.
- ECKENFELDER, W. W., “*Principles of Water Quality Management*”, 1ed. Boston, USA, CBI Publishing Company Inc, 1980.
- 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, 2008.
- ELLIS, J. B., “*Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters*”, Environmental Pollution, v.144, n.1, p.184-189, 2006.
- ERBIL, H. Y., “*Surface chemistry of solid and liquid interfaces*”, Oxford, Malden, MA: Blackwell Pub., 2006.
- FABISH, T. J.; SCHLEIFER, D. E., “*Surface chemistry and the carbon black work function*”, Carbon, v. 22(1), p.19-38, 1984.
- FATTA, D.; ACHILLEOS, A.; NIKOLAOU, A.; MERIÇ, S., “*Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater*”, TrAC Trends in Analytical Chemistry, v.26(6), p. 515-533, 2007.
- FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S.; “*Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies*”, Journal of Hazardous Materials, v. 162, p. 616-645, 2009.
- FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D., “*Ecotoxicology of human pharmaceuticals*”, Aquatic Toxicology, v. 76(2), p. 122-159, 2006.
- FERREIRA, A. P., “*Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems*”, Caderno de Saúde Pública, v.21, n.6, p.1889-1892, 2005.
- FIGUEIREDO, J.L.; PEREIRA, M.F.R.; FREITAS, M.M.A.; ÓRFÃO, J.J.M. “*Modification of the surface chemistry of activated carbons*”, Carbon v.37, p.1379, 1999.
- FIGUEIREDO, P. L. M., “*Adsorção de ibuprofeno e ácido clofibríco em carvões activados*”, tese de doutorado, 121f, Universidade Nova de Lisboa, Portugal, 2012.

- FISONE, G.; “*Caffeine as a psychomotor stimulant: mechanism of action*”, CMLS Cellular and Molecular Life Sciences, v. 61, p. 7-8, 2004.
- FOO, K. Y. e HAMEED, B. H., “*Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*”. Chemical Engineering Journal, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.
- FREDHOLM, B. B.; HOLMÉN, J.; NEHLIG, A.; ZVARTAU, E.E.; “*Actions of caffeine in the brain with special reference to factors that contribute to its widespread use*”. Pharmacological Reviews, v. 51(1), p.83-133, 1999.
- FUERSTENAU, D. W.; ROSENBAUM, J. M.; YOUR, Y. S., “*Electrokinetic behavior of coal*”, Energy Fuels, v.2(3), p.241-245, 1988.
- GARDINALI, P. R.; ZHAO, X., “*Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography - atmospheric pressure chemical ionization – mass spectrometry (LC-APCI-MS)*”, Environment International, v.28, p.521-528, 2002.
- GEANKOPLIS C.J., “*Transport Processes and Unit Operations*”, 3rd ed., PTR Prentice Hall, USA, 1993.
- GERÇEL, O.; OZCAN, A.; OZCAN, A.S.; GERÇEL, H.F., “*Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia Rigida by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions*”, Applied surface Science, v. 253, p. 4843, 2007.
- GERELI G., SEKI Y., KUŞOĞLU I.M., YURDAKOÇ M.K. “*Equilibrium and kinetics for the sorption of promethazine hydrochloride onto K10 montmorillonite*”. J. Colloid Interface Sci., v.299, p.155-162, 2006.
- GHISELLI, G., “*Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)*”, Universidade Estadual de Campinas – Tese de Doutorado, Campinas, 2006.
- GILES, C. H.; MACE WAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D., “*J. Chem. Soc*”, 3973, 1960.
- GILMAN, A. G.; R.T.W., NIES A. S.; PALMER T., “*As bases farmacológicas da terapêutica*”, 8a. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1991.
- GINEBRED, A.; MUÑOZ, I.; LOPEZ DE ALDA, M.; BRIX, R.; LÓPEZ-DOVAL, J.; BARCELO, D., “*Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers:*

- Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in Llobregat River*”, Environment International ,v. 36(2), p. 153-162, 2009.
- GIRGIS, B. S.; ISHAK, M. F.; “*Activated carbon from cotton stalks by impregnation with phosphoric acid.*”, Materials Letters, v. 39, p. 107-114, 1999.
- GÖBEL, A.; THOMSEN, A.; MCADELL, C. S.; JOSS, A; GIGER, W.; “*Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment*”, Environmental Science and Technology, v. 39, p. 3981-3989, 2005.
- GODFREY, E.; WOESSNER, W. W.; BENOTTI, M. J., “*Pharmaceuticals in on-site sewage effluent and ground water, western Montana*”, Ground Water, v.45, n.3, p.263-271, 2007.
- GOLDSTEIN, J.; SILBERSTEIN, S.D.; SAPER J.R.; RYAN, R.E.J.R.; LIPTON R.B.; “*Acetaminophen, aspirin and caffeine in combination versus ibuprofen for acute migraine: results from a multicenter, double- blind, randomized, parallel-group, single-dose, placebo- controlled study*”, Headache, v.46, p. 444-453, 2006.
- GOMEZ, J.; PETROVIC, M.; FERNANDEZ-ALBA, A.; BARCELO, D., “*Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters*”, J. Chromatogr. v. 1114, p. 224-233, 2006.
- GOMEZ, M. J.; BUENO, M. J. M.; LACORTE, S.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; AGUERA, A., “*Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast*”, Chemosphere, v.66, n.6, p.993-1002, 2007.
- GÓMEZ-SERRANO, V.; ACEDO-RAMOS, M.; LÓPEZ-PEINADO, A. J.; VALENZUELA-CALAHORRO, C.; “*Oxidation of activated carbon by hydrogen peroxide. Study of surface functional groups by FTIR.*”, Fuel., v.73, p. 387-395, 1994.
- 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*”, Thermochim. Acta, v.291, p. 109-115, 1997.

- HAGER, D. G., “*Waste Water Treatment via Activated Carbon*”, Calgon Corporation Pittsburgh, 1976.
- HALLING-SØRENSEN, B.; NIELSEN, S. N.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F., LÜTZHØFT, H. C. H.; JØRGENSEN, S. E., “*Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment-A Review*”, *Chemosphere*, v. 36, n. 2, p. 357-394, 1998.
- HEBERER, T., “*Occurrence, fate and removal of pharmaceuticals residues in the aquatic environment: a review of recent research data*”, *Toxicology Letters*, Amsterdam, v. 131, p. 5-17, 2002.
- HEBERER, T., DÜNNBIER, U.; REILICH, C.; STAN, H. J., “*Detection of drugs and drug metabolites in groundwater samples of a drinking water treatment plant*”, *Fresenius’ Environ. Bull.* v. 6, p. 438-443, 1997.
- HEINEN, A. W., PETERS, J. A., BEKKUM, H. VAN.; “*Competitive adsorption of water and toluene on modified activated carbon supports*”, *Applied catalysis A: General* n.194-195, p. 193-202. 2000.
- HILL C. G., “*An introduction to chemical Engineering Kinetics and reactors Design*”, John Wiley & Sons, EUA, 1977.
- HO, Y. S.; “*Selection of optimum sorption isotherm*”, *Carbon* v. 42(10), p. 2115-2116, 2004.
- HO, Y. S.; MCKAY, G., “*Pseudo-second order model for sorption processes*”, *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.
- HUA, W.; BENNETT, E. R.; LETCHER, R. J., “*Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada*”, *Water Research*, v. 40(12), p. 2259-2266, 2006.
- HSU-HUI H.; MING-CHUN L.; JONG-NAN C.; CHENG-TE LEE, “*Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons*”, *Chemosphere* v.51, p.935, 2003.
- IKEHATA, K.; NAGHASHKAR, N. J.; EL-DIN, M. G., “*Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review*”, *Ozone: Sci. Technol.*, v. 28, p. 353-414, 2006.

- IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G., “*Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area*”, *Journal of colloid and interface science*, v. 337, n. 1, p. 32-8, 2009.
- IST - Biotage. [Online]. http://www.weber.hu/PDFs/SPE/TN136_Evolute_envir.pdf, acessado em 20 de agosto, 2012.
- IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, “*Recommendations. Pure and Applied Chemistry*”, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- HUANG, C. P. & STUMM, W. “*Specific Adsorption of Cations onto Hydrous g-Al₂SO₃ Surface*”, *Journal Colloud & Interface Science*, v.43(2), p. 409-420, 1973.
- JAIN, R.; GUPTA, V. K.; SIKARWAR, S., “*Adsorption and desorption studies on hazardous dye Naphthol Yellow S*”. *Journal of hazardous materials*, v. 182, p. 749-56, 2010.
- JAIN, R. e SHRIVASTAVA, M. “*Adsorptive studies of hazardous dye Tropaeoline 000 from an aqueous phase on to coconut-husk*”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 549-556, 2008.
- JARAMILOA, J.; SERRANO, V. G.; ALVAREZ, P. M., “*Journal of Hazardous Materials*”, v. 161, p. 670, 2009.
- JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A., “*Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares*”, *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.
- JONES, O. A. H.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J. N., “*Human pharmaceutical in the aquatic environment a review*”, *Environmental Technology*, v. 22(12), p 1386-1394, 2001.
- KAYODE O. A.; IYAYI E. U.; BAMIDELE I. O., “*The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay*”, *Journal of Hazardous Materials*, v. B134, p. 130-139, 2006.
- KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K., “*Colour Removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent*”, *Water, Air, and Pollution*, v. 120, p. 283-294, 2000.
- KINNEY, C. A.; FURLONG, E. T.; ZAUGG, S. D.; BURKHARDT, M. R.; WERNER, S. L.; CAHILL, J. D.; JORGENSEN, G. J., “*Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application*”, *Environ Sci Technol* v. 40(23), p. 7207-7215, 2006.

- KINOSHITA, K., “*Eletrochemical and physicochemical properties*”, Carbon, v. 46, p. 86-166, 1988.
- KIM, S. D.; CHO, J.; KIM, I. S.; VANDERFORD, B. J.; SNYDER, S. A. “*Ocurrence and removal of pharmaceutical and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters*”, Water Research, v.41, p. 1013 – 1021, 2007.
- HO, Y. S, PORTER, J. F.& MCKAY, G., “*Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems.*” Water Air and Soil Pollution, v. 141, p.1-33, 2002.
- KOBYA M., “*Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies*”, Bioresource Technol., v. 91, p. 317-321, 2004.
- KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T.; “*Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance*”, Environmental Science and Technology, v. 36, p. 1202-1211, 2002.
- KOLPIN, D. W.; SKOPEC, M.; MEYER, M. T.; FURLONG, E. T.; ZAUGG, S. D., “*Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions*”, Science of the Total Environment, v.328, n.1-3, p.119-130, 2004.
- KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SENTRAMARAI, C.; NIRANJANA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SINVANESANE. S., “*Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm , kinetics and thermodynamics of interactions*”. Desalination, v. 261, p. 52-60, 2010.
- KUMMERER, K., “*Pharmaceuticals in the Environment*”, Environment and Resources, v. 35, p. 57-75, 2010.
- LAGERGREN, S. KUNGLIGA SVENSKA VETENSKAPSAKADEMIENS. HANDLINGAR, 1898, 24, 1–39, apud AKZU, Z.; KABASAKAL, E.; “*Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon*”, Separation and Purification Technology, v. 35, p. 223–240, 2004.

- LAU, A. C., FURLONG, D. N.; HEALEY, T. W.; GRIESER, F.; “*The eletrokinetic properties of carbon black and graphitized carbon black aqueous colloids*”, *Colloids Surf.*, v.18, p.93-104, 1986.
- LEI LI; PATRICIA A.; DETLEF R.U.; “*Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution*,” *Carbon*, v. 40, p. 2085–2100, 2002.
- LEE, C. K.; LOW, K. S.; CHEW, S. L., “*Removal of anionic dyes by water hyacinth roots*”, *Advances in Environmental. Research*, v.3, p. 343-351, 1999.
- LENG, C. e PINTO, N. G., “*An Investigation of the Mechanisms of Chemical Regeneration of Activated Carbon*”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 5885, n. 1994, p. 2024-2031, 1996.
- LEO’N, Y.; LEO’N, C. A.; RADOVIC, L. R., “*Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces*”, *Chemistry and Physics of Carbon*, v.24, p.213-310, 1994.
- LEON Y LEON, C. A.; SOLAR, J. M.; CALEMA, V.; RADOVIC, L. R.; “*Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon*”, *Carbon*, v. 30, p.797-811, 1992.
- LI, Z.; RANDAK, T., “*Residual pharmaceutically active compounds (PhACs) in aquatic environment – status, toxicity and kinetics: a review*”, *Veterinarni Medicina*, v.52(7), p. 295-314, 2009.
- LI, Q., SU, H., LI, J., TAN, T., “*Application of surface molecular imprinting adsorbent in expanded bed for the adsorption of Ni⁺² and adsorption model*”, *Journal of Environmental Management*, v. 85, p. 900-907, 2007.
- LIM, J.; OKADA, M., “*Regeneration of granular activated carbon using ultrasound*”, *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 12, p. 277-282, 2005.
- LISHMAN, L.; SMYTH, S. A.; SARAFIN, K.; KLEYWEGT, S.; TOITO, J.; PEART, T.; LEE, B.; SERVOS, M.; BELAND, M.; SETO, P., “*Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada*”, *Science of the Total Environment*, v.367, n.2-3, p.544-558, 2006.
- LOPEZ-RAMO, M. V.; STOECKLI, F.; MORENO-CASTILA, C.; CARRASCO-MARIN, “*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, Y. 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 Res*”.v.40, p.1481-1491, 2006.
- LU, P. J.; LIN, H.; YU, W.; CHERN, J., “*Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption*”, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 42, n. 2, p. 305-311, 2011.
- MARQUES, S. R. C., “*Remoção de poluentes em solução aquosa por carvões ativados*”, Dissertação de mestrado, Universidade de Lisboa, 127f, 2011.
- MAHMOODI, N. M.; MOHAMMAD, N.; BAGHER, H.; MOKHTAR, A.; CHRISTOPHER, L., “*Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*”, Desalination, v. 268, n. 1-3, p. 117-125, 2011.
- MARTIN, F. L.; McLEAN, A. E. M., “*Comparison of paracetamol-induced hepatotoxicity in the rat in vivo with progression of cell injury in vitro in rat liver slices*”, Drug Chem. Toxicol, v.21(4), p. 477-494, 1998.
- MARTINEZ, M. S.; PIZA, A. V. T.; DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; DI BERNADO, L. “*Remoção os herbicidas diuron e hexazinona de água por adsorção em carvão ativado*”. DAE, v.1, p. 35-39, 2010.
- MARTINDALE: “*The complete drug reference*”, 33ed. London: Pharmaceutical Press, p.71-74, 2002.
- MAZET, M.; FARKHANI, B.; BAUHU, M.,; “*Influence of heat or chemical treatment of activated carbon onto the adsorption of organic compounds*”, Water Res., v.28, p. 1609-1917, 1994.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P., “*Unit Operations of Chemical Engineering*”, 5ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P., “*Unit Operations of Chemical Enginnering*”, McGraw-Hill International Ed., 6^{ed.}, 2001.
- McKAY, G; RAMPRASAD, G.; MOWLI, P.; “*Desorption and Regeneration of dye colours from low-cost materials*”, Water Research, v. 21, n. 3, p. 375-377, 1987.

- MENDES, C., “*Remoção de metais pesados utilizando carvão de osso*”, Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- MÉNDEZ-ARRIAG, F.; ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J., “*Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated drugs with TiO₂ and simulated*”, *Water Research*, v. 42, p. 585-594, 2008.
- MENENDEZ, J. A.; PHILLIPS, J.; XIA, B.; RADOVIC, L. R.; “*On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties*”, *Langmuir*, v. 12, p.4404-4410, 1996.
- MESTRE, A. S.; BEXIGA, A. S.; PROENCA, M.; ANDRADE, M., PINTO, M. L.; MATOS, I.; FONSECA, I. M. E CARVALHO, A. P. “*Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution.*” *Bioresource Technology*, v.102(17), p. 8253-8260, 2011.
- MESTRE, A. S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J. M. F.; CARVALHO, A. P., “*Activated carbons for the adsorption of ibuprofen*”, *Carbon*, v. 45, p. 1979-1988, 2007.
- MESTRE, A. S., J. PIRES, J. M. F. NOGUEIRA, J. B. PARRA, A. P. CARVALHO E C. O. ANIA. “*Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure.*” *Bioresource Technology* v. 100(5), p.1720-1726, 2009.
- MESTRE, A. S. D. “*Carvões ativados a partir da cortiça: avaliação das potencialidades para tratamento e análise de águas contaminadas.* Tese de doutoramento, Química (Química Tecnológica) Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, 2009.
- MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F., “*Characterization of Copper Adsorption on Oxidized Activated Carbon*” *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 17, p. 1133, 2006.
- MOHANA, M.; PITTMAN JR, C. U., “*Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water*”, *Journal of Hazardous Materials*, v.137, p. 762-811, 2006.

- 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 $H_3O^+ - \pi$ Interaction in Cluster Models*”, J. Phys. Chem. B., v. 102(29), p. 5595-5601, 1998.
- MORENO-CASTILLA, C.; FERRO-GARCIA, M. A.; JOLY, J. P.; BAUSTISTA-TOLEDO, I.; CARRASCO-MARIN, F.; RIVERA-UTRILLA, J., “*Activated carbon surface modifications by nitric-acid, hydrogen-peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments*”, Langmuir, v. 11(11), p. 4386-4392, 1995.
- MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARIN, F. MUEDEN, A., “*The creation of acid carbon surfaces by treatment with $(NH_4)_2S_2O_8$* ”, Carbon, v.35(10-11), p.1619-1626, 1997.
- MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARIN, F.; MALDONADO-HODAR, F. J.; RIVERA-ULTRILLA, J., “*Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO_2 and CO from activated carbons*”, Carbon, v. 36(1-2), p. 145-151, 1998.
- MORENO-CASTILLA, C., “*Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*”, Carbon, v. 42, p. 83-94, 2004.
- MUGFORD, C. A. & TARLOFF, J. B., “*The contribution of oxidation and deacetylation to acetaminophen nephrotoxicity in female Sprague-Dawley rats*”, Toxicol. Lett., v.93(1), p. 15-22,1997.
- NASSER, A.; EL-HENDAWY, A. “*Influence of HNO_3 oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon*”, Carbon v.41, p.713, 2003.
- NADEEM, M.; MAHMOOD, A.; SHAHID, S. A.; SHAH, S. S., “*Journal of Hazardous Materials*”, v. B138, p. 604-613, 2006.
- NCIBI, M. C.; MAHJOUR, B.; SEFFEN, M., “*Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dyes onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modeling analysis*”, Bioresource Technology, v. 99, p. 5582-5589, 2008.
- NOH, J.S., & SCHWARZ, J.A., J. Colloid Interface Sci. 130, 157 (1989).
- OFOMAJA, A. E. e HO, Y., “*Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent*”, Dyes and Pigments, v. 74, p. 60-66, 2007.

- OGUNSEITAN, O. A., “*Removal of caffeine in sewage by Pseudomonas putida: Implications for water pollution index*”, World Journal of Microbiology & Biotechnology, v.12, p.251-256, 1996.
- OHE, K.; NAGAE, Y.; NAKAMURA, S.; BABA, Y., “*Removal of nitrate anion by carbonaceous materials prepared from bamboo and coconut shell*”, Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 36, p. 511, 2003.
- OLIVEIRA, M. M., “*Obtenção de isoterms de troca iônica de Cu^{+2} , Co^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} , Cd^{+3} e Zn^{+2} em vermiculita e suas caracterizações*”, Dissertação de mestrado da Universidade Federal de Pernambuco (UFPB), Recife, PB, Brasil, 2008.
- OZKAYA, B., “*Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models*”. Journal of hazardous materials, v. 129, n. 1-3, p. 158-63, 2006.
- OZDEMIR, O.; CINAR, M.; SABAH, E.; ARSLAN, F.; CELIK, M. S., “*Asorption of anionic surfactants onto sepiolita*”. Journal of Hazardous aterials, v. 147, p. 625-632, 2007.
- OZDEMIR, O.; TURAN, M., TURAN, A.Z.; FAKI, A.; ENGIN, A.B., “*Feasibility analysis of color removal from textile dyeing wastewater in a fixed-bed column system by surfactant-modified zeolite (SMZ)*”, Journal of Hazardous Materials, v.166, p. 647-654, 2009.
- OZTURK, N.; KAVAK, D., “*Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies*”. Journal of Hazardous Materials, v. 127, p. 81-88, 2005.
- PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E.; PATSIAS, J.; PAPADAKIS, E. KOUKOURIKOU, A., “*Use of an automated on-lin SPE-HPLC method to monitor caffeine and selected aniline and phenol compounds in aquatic systems of Macedonia-Thrace, Greece*”, Fresenius J. Anal. Chem., v.371, n.Special Issue Paper, p.491-496, 2001.
- PEELER, K. A. “*Caffeine as an anthropogenic source indicator in freshwater and marine systems*”, (Thesis of Master in Oceanography). The Florida State University, 132 f. Flórida, 2004.
- PESTANER, J. P.; MULLICK, F. G.; CENTRO, J. A., “*Characterization of Acetaminophen: Molecular Microanalysis with Raman Microprobe Spectroscopy*”, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, v. 34, p. 27-34, 2004.

- PETROVIC, M.; HERNANDO, M. D.; DIAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D., “*Liquid chromatography – tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review*”, *Journal of Chromatography A*, v. 1067, n 1/2, p. 1-14, 2005.
- POIGER, T.; BUSER, H. R.; MULLER, M. D.; BALMER, M. E.; BUERGE, I. J., “*Occurrence and fate of organic micropollutants in the environment: Regional mass balances and source apportioning in surface waters based on laboratory incubation studies in soil and water, monitoring, and computer modeling*”, *Chimia*, v.57, n.9, p.492-498, 2003.
- PIORT, A. B.; AN-HUI, L.; JÖRG, J.N.; FERDI, S., “*Microporous and Mesoporous Materials*”, v. 108, p. 266, 2008.
- PURI, B. R., “*Chemisorbed oxygen evolved as carbon dioxide and its influence on surface reactivity of carbons*”, *Carbon*; v. 4, p. 391, 1966.
- PURI, B. R.; “*Chemistry and Physics of Carbon*”, In: Walker Jr PL, New York: Marcel Dekker, 1988.
- PURKAIT, M. K.; DASGUPTA, S.; DE, S., “*Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption*”. *J. Environ. Manage.*, v. 76, p. 135- 142, 2005.
- QUINTINO, M. S. M.; ARAKI, K.; TOMA, H. E.; ANGNES, L., “*Batch injection analysis utilizing modified electrodes with tetra-ruthenated porphyrin films for acetaminophen quantification*”, *Electroanalysis*, v. 14(23), p. 1629-1634, 2002.
- RABIET, M.; TOGOLA, A.; BRISSAUD, F.; BUDZINSKI, H.; & ELBAZ-POULICHET, F., “*Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of medium-sized Mediterranean catchment*”. *Environ. Sci. Technol.*, v. 40, p. 5282-5288, 2006.
- RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M; & BARCELÓ, D., “*Advanced mass spectrometric methods applied to the study off ate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment*”, *Trends in Analytical Chemistry*, v. 26, n. 11, 2007.
- RAJI, C.; ANIRUDHAN, T. S., “*Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: Kinetics and thermodynamics*”, *Water Res.* v. 32(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 and Biochemical Engineering Quarterly, v. 21, n. 3, p. 219-226, 2007.
- RAMESH, A.; LEE, D. J.; WONG, J. W. C., “*Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents*”, Journal of Colloid and Interface Science, v. 291(2), p. 588-592, 2005.
- REID, T. R. “*Caffeine*”, <http://ngm.nationalgeographic.com/ngm/0501/feature1/index.html>. Acessado em 29.10.2013.
- REIS FILHO, R. W.; BARREIRO, J. C. B; VIEIRA, E. M.; CASS, Q. B., “*Fármacos, ETEs e corpos hídricos*”, Revista Ambienta & Água – An Interdisciplinary Journal of Applied Science: v. 2, n. 3, 2007.
- RIBEIRO J.A.; SEBASTIÃO, A.M.; “*Caffeine and adenosine*”. Journal Alzh Dis, v.20, p. S3-S15, 2010.
- RICHARD, D., NUNEZ, M. D. D, & SCHWEICH, D., "Adsorption of complex phenolic compounds on active charcoal: Adsorption capacity and isotherms." Chemical Engineering Journal, v.148, p. 1-7, 2009.
- RICHARDSON, B. J.; LARN, P. K. S.; MARTIN, M., “*Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China*”, Marine Pollution Bulletin, v.50, n.9, p.913-920, 2005.
- RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A., “*Water analysis: Emerging contaminants and current issues*”, Analytical Chemistry, v.77, n.12, p.3807-3838, 2005.
- RIGOBELLO, E. S., “*Avaliação da remoção de diclofenaco e formação de subprodutos em tratamento de águas*”, Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Departamento de Química, 2012.
- RODRIGUEZ-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.
- RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MARTIN-MARTINEZ, J.M.; PRADO-BURGUETE, C.; MCENANEY, B.; “*A Standard Adsorption-Isotherm for the Characterization of Activated Carbons*”. Journal of Physical Chemistry, v. 91(3), p. 515-516, 1987.
- ROMERO, A. J.; RHODES, T. C., “*Stereochemical Aspects of the Molecular Pharmaceutics of Ibuprofen*”, J. Pharm. Pharmacol., v. 45, p. 258–262, 1993.

- RUIZ, B.; CABRITA, I.; MESTRE, A. S.; PARRA, L. 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 process*”, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- SABIO, E.; GONZ, E.; GONZ, J.F.; GONZ, C.M., “*Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol*”, *Carbon*, v. 42, p. 2285-2293, 2004.
- SAHMOUNE, M. N.; OUAZENE, N., “*Mass-transfer processes in the adsorption of cationic dye by sawdust*”, *Env. Prog. Sustain. Energy*, DOI: 10.1002/ep.10594, 2011.
- SALEM, V. *Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias*. São Paulo: Blucher, 2010.
- SANG, D.; KIMA, JAEWEON, C.; KIMA, B. J.; VANDERFORDB, S. A., “*Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters*”, *Water Research*, v. 4, p. 1013 – 1021, 2007.
- SANKARARAMAKRISHNAN, N.; GUO, Q. Z., “*Chemical tracers as indicator of human fecal coliforms at storm water outfalls*”, *Environment International*, v.31, n.8, p.1133- 1140, 2005.
- SACHER, F.; HAIST-GULDE, B.; BRAUCH, H. J.; PREUß, G.; WILME, U.; ZULLEI-SEIBERT, N.; et al.; “*Behavior of selected pharmaceuticals during drinking water treatment*”. 219th ACS Nat. Meeting, p. 116-118. San Francisco, CA, 2000.
- SACHER, F.; LANGE, F. T.; BRAUCH, H. J.; BLANKENHORN, I. Pharmaceutical in groundwaters: methods and results of a monitoring program in Baden-Wurttemberg, Germany. *Journal of Chromatography A*, v.938, p.199-210, 2001.
- SANCHEZ-MARTIN, M. J.; DORADO, M. C.; HOYO, C.; RODRIGUEZ-CRUZ, M. S., “*Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays*”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 115-123, 2008.
- SANDERSON, H.; JOHNSON, D. J.; WILSON, C. J.; BRAIN, R. A.; SOLOMON, K. R. “*Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening*”. *Toxicology Letters*, v.5, p. 383–395, 2003.

- SANG, K.; JAEWEON, C.; IN, K.; BRETT, V.; SHANE, S., “*Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters*”, *Water Res.* v. 41, p. 1013-1021, 2007.
- SANTOS, J.; APARÍCIO, I.; ALONSO, E., “*Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain)*,” *Environment International*, v. 33, p. 596-601, 2007.
- SARICI-OZDEMIR, C., “*Adsorption and desorption kinetics behaviour of methylene blue onto activated carbon*”, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, v. 48, n. 2, p. 441-454, 2012.
- SCHMIDT, B.; ROBERTS, R. S.; DAVIS, P.; BARBARA, M. D.; ROBIN, S.; ROBERTS, M.; PETER, D. M. D.; LEX, W.; DOYLE, M. D.; KEITH, J.; BARRINGTON, M. D.; ARNE OHLSSON, M. D.; ALFONSO SOLIMANO, M. D.; WIN TIN, M., “*Caffeine therapy for apnea of prematurity*”. *N Engl J Med*, v. 354, p. 2112-2121, 2006.
- SCHYTT, T.; LINSTADT, R.; & HEBERER T., “*1-octanol/water partition coefficients of 5 pharmaceuticals from human medical care: carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone*”, *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 165, p. 3-11, 2005.
- SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S., “*Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell*”. *Colloid and Interface Science*, v. 279, p. 307-313, 2004.
- SEIGENER, R.; CHEN, R. F., “*Caffeine in Boston Harbor seawater*”, *Marine Pollution Bulletin*, v.44, p.383-387, 2002.
- SEILER, L. R.; ZAUGG, S. D.; THOMAS, J. M.; HOWCROFT, D. L., “*Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water contamination in wells*”, *Ground Water*, v.37, n.3, p.405-410, 1999.
- SHENDE, R. V. & MAHAJANI, V. V., “*Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye*”, *Waste Management*, v. 22, p. 73-83, 2002.
- SHINHA, R. K., WALKER, J. R., “*Removal of Mercury by Sulfurized Carbons*”, *Carbon*, v. 16, p.754-756, 1972.

- SIGMAALDRICH, [http://www.sigmaaldrich.com]. [Online]. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&N4=I1892|FLUKA&N25=0&QS=ON&F=SPEC, acessado em 19 de Agosto de 2013.
- SILVA, E. A. “*Estudo da Remoção dos Íons Cromo (III) e Cobre (II) em Coluna de Leito Fixo pela Alga Marinha Sargassum sp.*”, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas – SP, 2001.
- SILVA, E.A.; COSSICH, E.S.; TAVARES, C.R.G.; FILHO, L.C.; GUIRARDELLO, R. “*Modeling of Copper(II) Biosorption by Marine Alga Sargassum sp. in Fixed-Bed Column*”. Process Biochemistry, v.38, p. 791-799, 2002.
- SNYDER, S., ADHAMB, S., REDDING, A., CANNON, F., DeCAROLIS, J., OPPENHEIMER, J., “*Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals*”. Desalination, v. 202, p.156-181, 2006.
- 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
- SOLÀ, S. M., “*Desenvolupament de metodologia analítica per al seguiment d'herbicides fenoxiacètics i cafeïna en el medi ambient*”. Tesi Doctoral en Departament de Química, Universitat de Girona, Girona, 256 f, 2006.
- SONG, W.; SUNTISUKASEAM, U.; TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z, “*Free Radical Destruction of β -Blockers in aqueous Solution*”, Environ. Sci. Technol., v. 42, p. 1256-1261, 2008.
- SOLAR, J. M.; LEÓN, Y.; LEÓN, C. A.; OSSEO-ASARE, K.; RADOVIC, L. R., “*The Importance of Electrokinetic Properties of Carbons for Their Use as Catalyst Supports*”, Carbon, v.28(2-3), p.369-375, 1990.
- SOTELO, J. L.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GARCÍA, J., “*Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column*”, Chemical Engineering Research and Design, v. 90, p. 967–974, 2012.
- SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M., “*Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon:*

- equilibrium, kinetics and thermodynamics*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 272, n.1-2, p. 89-104, 2006.
- STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; HENDERSON, A. K.; REISSMAN, D. B., “*Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant*”, Science of the Total Environment, v. 329, p. 99-113, 2004.
- STUDEBAKER, M. L.; “*The Chemistry of Carbon Black and Reinforcement*”, Rubber Chemistry and Technology, v.39, p.1400-1483, 1957.
- SUEN, S.Y., “*A comparison of isotherm and kinetic models for binary solute adsorption to affinity membranes*”. J. Chem. Technol, Biotechnol. v.65 p.249 – 257, 1996.
- SWARTZ, C. H.; REDDY, S.; BENOTTI, M. J.; YIN, H. F.; BARBER, L. B.; BROWNAWELL, B. J.; RUDEL, R. A., “*Steroid estrogens, nonylphenol ethoxylate metabolites, and other wastewater contaminants in groundwater affected by a residential septic system on Cape Cod, MA*”, Environmental Science & Technology, v.40, n.16, p.4894-4902, 2006.
- TABAK, A.; EREN, E.; AFSIN, B.; CAGLAR, E., “*Determination of Adsorptive Properties of a Turkish Sepiolite for Removal of Reactive Blue 15 anionic dyes from Aqueous Solutions*”, Journal of Hazardous Materials, 2008.
- TAMBOSI, J. L. “*Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento*”. Tese (Doutorado) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L. e HAMEED, B. H.; “*Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*”, Journal of hazardous materials, v. 154, n. 1-3, p. 337-46, 2008
- TERNES, T. A., “*Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers*”, Water Research, v. 32, n. 11, p. 3245-3260, 1998.
- TERNES, T. A.; KRECKEL, P.; MUELLER, J., “*Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil*”, v. 225, p. 81-90, 1999.

- TERNES, T. A.; KRECKEL, P.; MUELLER, J., “*Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Aerobic batch experiments with activated sludge*”, v.. 225, p. 91-99, 1999.
- TERNES, T. A.; JOSS, A., “Human pharmaceuticals, hormones and fragrances. The challenge of micropollutants in urban water management”. IWA Publishing, 2006.
- TERNES, T. A.; JOSS, A.; KREUZINGER, N.; MIKSCH, K.; LEMA, J. M.; GUNTEN, U.; McARDELL, C. S.; SIEGRIST, H., “*Proceedings of the Water Environment Federation*”, WEFTEC 2005: Session 1 through Session 10 , p. 227-243(17), 2005.
- THOMAS, K.; DYE, C.; SCHLABACH, M.; LANGFORD, K., “*Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works*”, J. Environ. Monit. v. 9, p. 1410-1418, 2007.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B., “*Adsorption Technology and Design*”, Elsevier Science & Technology Books, 1998.
- TOLES, C. A.; RIMMER, S.; HOWER, J. C.; “*Production of activated carbons from a Washington lignite using phosphoric acid activation*”, Carbon, v. 34, p. 1419-1426, 1996.
- TOLES, C. A.; MARSHALL, W. E.; JOHNS, M. M.; “*Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds*”, Carbon, v. 35, p. 1407-1414, 1997.
- TREYBAL, R. E., “*Mass-Transfer Operations*”, 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1980.
- TSAI, S.C.; JUANG, K.W. “*Comparison of linear and non-linear forms of isotherm models for strontium sorption on a sodium bentonite*”, Journal Radioanal. Nucl. Chem, v. 243 p. 741-746, 2000.
- TSENG, J.; CHANG, C.; CHANG, C.; CHENC, Y.; CHANG, C.; JI, D.; CHIUD, C.; CHIANG, P., “*Kinetics and equilibrium of desorption removal of copper from magnetic polymer adsorbent*”, Journal of hazardous materials, v. 171, p. 370-377, 2009.
- UDDIN, T.; RUKANUZZAMAN; KHAN, M. R.; ISLAM, A. “*Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (Artocarpus heteropyllus) leaf powder: A*

- fixed-bed column study*". Journal of Environmental Management, v. 90, p. 3443–3450, 2009.
- VARSHNEY, K. G.; GUPTA, A.; SINGHAL, K. C., “*The adsorption of carbofuran on the surface of antimony (V) arsenosilicate: a thermodynamic study*”, Colloids and SurfacesA: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 104, n. 1, p. 7-10, 1995.
- VELI, S.; ALYUZ, B., “*Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay*”, Journal of Hazardous Materials, v. 149, p. 226-233, 2007.
- VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; SILVA, M. G., “*Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay*”, Journal of Hazardous Materials, v. 177, p. 362-371, 2010.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M., “*Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed upflow column*”, Journal of Hazardous Materials, v. B113, p.223, 2004.
- WANG, S. & ZHU, Z. H. “*Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption*”. Dyes and Pigments. p. 1-9, 2006.
- WEBB, S.; TEMES, T.; GIBERT, M.; OLEJNICZAK, K., “*Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water*”, Toxicology Letters, v. 142, p. 157-167, 2008.
- WEBER, W. J.; SMITH, J. M., “*Simulation and Design Models for Adsorption Processes*”, Environ Sci Technol, v. 21, n.11, p. 1040-1050, 1987.
- WEIGEL, S.; BESTER, K.; HÜHNERFUSS, H., “*New method for rapid solid-phase extraction of large-volume water samples and its application to non-target screening of North Sea water for organic contaminants by gas chromatography-mass spectrometry*”, Journal of Chromatography A, v.912, p.151-161, 2001.
- WEIGEL, S.; KUHLMANN, J.; HÜHNERFUSS, H., “*Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea*”, The Science of the Total Environment, v.295, p.131-141, 2002.
- WEIGEL, S.; BERGER, U.; JENSEN, E.; KALLENBORN, R.; THORESEN, H.; HUHNERFUSS, H., “*Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in*

- sewage and seawater from Tromso/norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites*”, Chemosphere , v. 56, p. 583-592, 2004.
- WEINER, E. R., “Applications of environmental chemistry: a practical guide for environmental professionals”, Lewis Pub, 2000.
- WEN, W. W.; SUN, S. C, “*An electrokinetic study on the oil flotation of oxidized coal*”, Sep Science Technology, v.16. p.1491-1521, 1981.
- WENG, C.; HSU, M., “*Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process*”, Separation and Purification Technology, v. 64, p. 227-236, 2008.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), “Pharmaceuticals in Drinking-water”, Genveva, 2011.
- XIE, W.-H.; SHIU, W.Y.; MACKAY, E. D., "A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater." Marine Environmental Research, v.44, n.4, p. 429 - 444, 1997.
- YING, C.; AROUA, M. & DAUD, W. “*Review of modification on activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions*”, Separation and Purification Technology, v. 52, p. 403-415, 2007.
- YUEN, F. K.; HAMEED, B. H., “*Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves*”, Advances in Colloid and Interface Science, v. 149, n. 1-2, p. 19-27, 2009.
- ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; & FANELLI, R.; “*Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the italian aquatic environment*”, J. Hazard. Mater, v.122, p. 205-209, 2005.
- ZULFADHLY Z., MASHITAH M. D., BHATIA S., “*Heavy Metals Removal in Fixed-Bed Column by the Macro Fungus Pycnoporus Sanguineus*”. Environmental Pollution v.112, p.463-470, 2001.