

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

MATHEUS LUAN EUGÊNIO CAVALCANTE

AVALIAÇÃO NUMÉRICA E EXPERIMENTAL DE POLUENTES EMERGENTES
NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Maceió

2023

MATHEUS LUAN EUGÊNIO CAVALCANTE

**AVALIAÇÃO NUMÉRICA E EXPERIMENTAL DE POLUENTES EMERGENTES
NO PROCESSO DE ADSORÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador/a: Prof. Dra. Livia Maria de Oliveira Ribeiro.

Coorientador/a: Prof. Dr. Rodolfo Junqueira Brandão

Maceió

2023

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Livia Silva dos Santos - CRB 1670

C376a Cavalcante, Matheus Luan Eugênio.

Avaliação numérica e experimental de poluentes emergentes no processo de adsorção / Matheus Luan Eugênio Cavalcante. – 2023.

54 f.:il. color.

Orientadora: Livia Maria de Oliveira Ribeiro.

Coorientador: Rodolfo Junqueira Brandão.

Monografia (Trabalho de conclusão de Curso em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 20-54

1. Adsorção. 2. Carvão ativado – Osso bovino. 3. Contaminantes químicos - Água. I. Título.

CDU: 54:628

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus por ter me dado saúde, vida e me guiado até aqui.

A minha família, em especial minha mãe Louzivânia, por sempre me apoiar e me incentivar a ser um ser humano melhor.

Aos professores Livia Ribeiro, Rodolfo Brandão e João Inácio Soletti, por toda força, orientações e atenção.

Aos amigos do LAPRO, Dani, Lari, Danilo, Prof. Lucas por terem me auxiliado durante todo o processo de produção desse trabalho, no dia a dia e rotinas do laboratório, pela prestatividade, respeito e sempre dispostos a compartilhar conhecimento e boas risadas.

Aos amigos da Graduação, que sempre contribuíram nos momentos mais difíceis para tornar essa jornada mais palpável.

Ao LAPRO e LASSOP, por todo o suporte para a realização dos experimentos.

Por fim a todos, que de alguma forma contribuíram e tiveram sua parte para que este trabalho pudesse ser possível. Meu muito obrigado.

RESUMO

O crescente aumento no consumo de medicamentos pela sociedade urbana, unido ao descarte inadequado, têm provocado a contaminação de corpos hídricos por fármacos. Estes contaminantes emergentes possuem alto potencial de acumulação no meio ambiente, e podem causar efeitos tóxicos e risco à ecossistemas aquáticos e vida humana, uma vez que podem acabar sendo consumidos inadequadamente. Estes medicamentos, a exemplo da Cafeína, Diclofenaco de Sódio e Paracetamol, são de custo relativamente baixo, e de fácil acesso da população, e figuram entre os fármacos mais utilizados no Brasil, em especial para uso cotidiano. Porém o mau uso destes medicamentos, e descarte inadequado, e ausência de regulamentação específica, têm trazido à tona uma problemática ainda pouco estudada, uma vez que o potencial impacto danoso da presença destes poluentes no meio ambiente a longo prazo é desconhecida. Neste trabalho, foi realizado um estudo da viabilidade da utilização do carvão ativado de ossos bovinos como adsorvente para remoção de 3 contaminantes, sendo eles a Cafeína, Diclofenaco de Sódio e Paracetamol. A adsorção é um método muito versátil e tem um custo relativamente baixo, sendo neste caso, o carvão ativado um material largamente utilizado nesta técnica, principalmente por possuir estrutura porosa bem desenvolvida e uma alta área superficial. Para este estudo, foi utilizado o carvão ativado de ossos bovinos, nas granulometrias de 0,1 mm e 0,297 mm. O processo de adsorção apresentou o Paracetamol como um poluente com alta afinidade com o carvão ativado de ossos bovinos, atingindo uma eficiência de remoção de 83,85%. Além disso, foi registrado um aumento na remoção deste poluente de cerca de 16,5% quando utilizada a granulometria mais fina, com diâmetro de partícula em 0,1 mm. O teste cinético mostrou que o equilíbrio de remoção é atingido em cerca de 5 minutos. Em relação aos modelos cinéticos foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e ambos obtiveram um excelente ajuste, alcançando valores de R^2 próximos a 1 e baixos valores de erro relativo médio. Os testes isotérmicos indicaram que o aumento de temperatura prejudica a eficiência de remoção do Paracetamol, sendo 30° C a melhor temperatura de operação encontrada neste estudo em termos de eficiência. O modelo de Langmuir foi o modelo escolhido, pela simplicidade e ajuste adequado aos dados experimentais. A 30° C e concentração inicial de 50 mg/L de Paracetamol foram obtidos uma capacidade máxima de adsorção de 10,40 mg/g para o carvão de 0,1 mm, alcançando uma remoção superior a 83%. O cálculo dos parâmetros termodinâmicos indicou que o processo de adsorção é exotérmico, com predominância da fisissorção, corroborando com o resultado dos experimentos cinéticos. A simulação do processo em leito fixo utilizando o pacote computacional *Aspen Adsorption V8.8* mostrou que o carvão ativado de ossos bovinos pode ser utilizado como alternativa para o tratamento do Paracetamol em meio contínuo.

Palavras-Chave: Adsorção, Paracetamol, Carvão ativado

ABSTRACT

The increasing consumption of pharmaceuticals by urban society, coupled with inadequate disposal, has led to the contamination of water bodies by pharmaceuticals. These emerging contaminants have a high potential for accumulation in the environment and can cause toxic effects and pose risks to aquatic ecosystems and human life, as they may end up being consumed inappropriately. These medications, such as Caffeine, Sodium Diclofenac, and Paracetamol, are relatively low-cost and easily accessible to the population, and they are among the most commonly used drugs in Brazil, especially for everyday use. However, the misuse of these medications, inadequate disposal, and the absence of specific regulations have brought to light a problem that is still poorly studied, as the potential long-term harmful impact of these pollutants on the environment is unknown. In this study, the feasibility of using activated carbon from bovine bones as an adsorbent for the removal of three contaminants, namely Caffeine, Sodium Diclofenac, and Paracetamol, was investigated. Adsorption is a versatile method with relatively low cost, and in this case, activated carbon is a widely used material in this technique, mainly due to its well-developed porous structure and high surface area. For this study, activated carbon from bovine bones was used in particle sizes of 0.1 mm and 0.297 mm. The adsorption process showed Paracetamol as a pollutant with high affinity for activated carbon from bovine bones, achieving a removal efficiency of 83.85%. Furthermore, an increase in the removal of this pollutant of approximately 16.5% was recorded when the finer particle size of 0.1 mm was used. The kinetic test showed that the removal equilibrium is reached in about 5 minutes. In terms of kinetic models, both pseudo-first-order and pseudo-second-order models were used, and both exhibited excellent fits, with R^2 values close to 1 and low values of mean relative error. Isothermal tests indicated that an increase in temperature impairs the removal efficiency of Paracetamol, with 30°C being the optimal operating temperature in terms of efficiency. The Langmuir model was chosen due to its simplicity and good fit to the experimental data. At 30°C and an initial concentration of 50 mg/L of Paracetamol, a maximum adsorption capacity of 10.40 mg/g was obtained for the 0.1 mm carbon, achieving a removal exceeding 83%. The calculation of thermodynamic parameters indicated that the adsorption process is exothermic, with predominant physisorption, in agreement with the results of the kinetic experiments. Simulation of the fixed-bed process using the *Aspen Adsorption V8.8* software package showed that activated carbon from bovine bones can be used as an alternative for continuous treatment of Paracetamol.

Keywords: Adsorption, Paracetamol, Activated carbon

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Registro de descarte inadequado de Fármacos em Guaíra-PR	14
Figura 2: Ossos Bovinos Triturados – Matéria Prima para Carvão de Osso Bovino	15
Figura 3: Etapas da adsorção	18
Figura 4: Diferenças entre os Tipos de Isotermas	20
Figura 5: Formula estrutural do Paracetamol $C_8H_9NO_2$	27
Figura 6: Aspecto das granulometrias utilizadas, sendo 0,1 mm e 0,297 mm.....	30
Figura 7: Aspecto da coluna de adsorção em leito fixo utilizada	33
Figura 8: Remoção do Paracetamol no tempo utilizando 0,4 mg de adsorvente.....	37
Figura 9: Modelos cinéticos aplicados ao estudo do carvão com diâmetro de 0,1 mm	38
Figura 10: Modelos de adsorção aplicados ao carvão ativado de osso bovino utilizando o diâmetro médio de 0,1 mm e 30°C	40
Figura 11: Modelos de adsorção aplicados ao carvão ativado de osso bovino utilizando o diâmetro médio de 0,1 mm e 45°C	40
Figura 12: Modelos de adsorção aplicados ao carvão ativado de osso bovino utilizando o diâmetro médio de 0,1 mm e 60°C	41
Figura 13: Simulação da coluna de leito fixo para o diâmetro de 0,1 mm	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diferenças entre propriedades dos Processos de Quimissorção e Fisissorção	17
Tabela 2: Relação entre os valores do Fator de Separação RL e o Tipo de Isoterma	22
Tabela 3: Síntese da concentração média de cafeína detectada em águas superficiais	25
Tabela 4: Registros de ocorrência de Diclofenaco de Sódio em águas superficiais.....	28
Tabela 5: Tipos de Reagentes utilizados	29
Tabela 6: Características do carvão ativado comercial da empresa Bonechar	30
Tabela 7: Resultados para o ensaio de afinidade da Cafeína	34
Tabela 8: Resultados para o ensaio de afinidade do Paracetamol	34
Tabela 9: Resultados para o ensaio de afinidade do Diclofenaco de Sódio	35
Tabela 10: Ensaio para seleção do tamanho de partícula	36
Tabela 11: Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de pseudo-primeira ordem	38
Tabela 12: Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem	38
Tabela 13: Parâmetros isotérmicos obtidos para o carvão com diâmetro de 0,1 mm	42
Tabela 14: Máx. capacidade de adsorção Qmax em diferentes adsorventes para o Paracetamol	43
Tabela 15: Parâmetros termodinâmicos para o carvão com 0,1 mm de diâmetro	44
Tabela 16: Desempenho da coluna de leito fixo	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CE	Contaminantes Emergentes
DCF	Diclofenaco de Sódio
ETE	Estações de Tratamento de Efluentes
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
CTEC	Centro de Tecnologia
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
OMS	Organização Mundial de Saúde
LASSOP	Laboratório de Sistema de Separação de Otimização de Processos
LAPRO	Laboratório de Processos
LARA	Laboratório de Reuso das Águas
LIMA	Laboratório Integrado de Meio Ambiente
ρ	Massa específica (Kg m ⁻³)
C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	Cafeína
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
C ₁₄ H ₁₀ O ₂ Cl ₂ Na	Diclofenaco de Sódio
C ₈ H ₉ NO ₂	Paracetamol

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivos gerais	14
2.2 Objetivos específicos	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Contaminantes emergentes	15
3.2 Carvão ativado de osso bovino	16
3.3 Adsorção	17
3.4 Cinética de adsorção	20
3.5 Isotermas de adsorção	21
3.5.1 Isoterma de Langmuir	22
3.5.2 Isoterma de Freundlich	23
3.5.3 Isoterma de Redlich-Peterson	24
3.5.4 Isoterma de Sips	24
3.6 Parâmetros estatísticos	25
3.7 Adsorção em fármacos	25
3.7.1 Cafeína	26
3.7.2 Paracetamol	27
3.7.3 Diclofenaco de sódio	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 Materiais	30
4.1.1 Adsorbato	30
4.1.2 Adsorvente	30
4.2 Métodos.....	32
4.2.1 Ensaio de adsorção	32
4.2.2 Testes de afinidade preliminares	32
4.2.3 Escolha do diâmetro de partícula	32
4.2.4 Escolha da massa de adsorvente	33
4.2.5 Cinética de adsorção	33
4.2.6 Isotermas de adsorção	33
4.2.7 Simulação do processo em leito fixo	33

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1 Testes de afinidade preliminares	35
5.2 Escolha do diâmetro de partícula	36
5.3 Massa de Adsorvente	37
5.4 Cinética de Adsorção	37
5.5 Isotermas de Adsorção	40
5.6 Parâmetros Termodinâmicos	45
5.7 Simulação do processo de adsorção em leito fixo	46
6. CONCLUSÕES	48
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	50
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1. INTRODUÇÃO

Poluentes Emergentes ou “Contaminantes Emergentes” (CE) são substâncias químicas produzidas naturalmente ou de forma sintética, encontrados geralmente em baixas concentrações no meio ambiente e que ainda não possuem legislação específica. Geralmente não são eliminados ou removidos nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) e possuem possíveis efeitos negativos à vida humana, com potencial de bioacumulação no meio ambiente (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Pouco ainda se sabe a respeito dos reais riscos que a exposição constante de seres vivos à estas substâncias apresentam, e a necessidade de estudá-las tem cada vez mais aumentado. Juntamente com a atual facilidade de acesso pela população, o uso de medicamentos de forma irracional e descontrolada gera maior consumo e maior abandono de tratamentos, o que tem contribuído para o acúmulo de medicamentos sem utilidade nos domicílios, e que, por inexistência de um programa de recolhimento de medicamentos vencidos, podem ser descartados inadequadamente (RAMOS et al., 2017). Essas substâncias químicas, quando expostas a condições adversas de umidade, temperatura e luz podem transformar-se em substâncias tóxicas e afetar o equilíbrio do meio ambiente, alterando ciclos biogeoquímicos, interferindo nas teias e cadeias alimentares (EICKHOFF; HEINECK; SEIXAS, 2009).

Uma das alternativas tecnológicas mais promissoras para o tratamento de águas contaminadas por medicamentos que vem sendo extensivamente pesquisada e tem apresentado resultados relevantes, é o tratamento por adsorção em carvão ativado. O biocarvão (também conhecido como biochar) é produzido através da decomposição da biomassa residual por meio de um processo denominado de pirólise, cujas características do produto final variam a depender das condições empregadas e do tipo de biomassa utilizada.

Os resíduos de osso bovino possuem estrutura macro porosa rica em colágeno onde são depositados átomos de cálcio em formações carbonáceas, o que o torna uma matéria prima interessante para produção de carvão ativado de qualidade para adsorção. Além disso, o potencial uso de biocarvão de origem de osso bovino para o tratamento torna o processo sustentável pelo baixo custo e aproveitamento da matéria prima oriunda de resíduo sólido. Na indústria, o carvão de ossos bovinos é comumente utilizado na remoção de cor na produção de açúcar, entretanto tem despertado grande interesse em aplicações no tratamento de águas contaminadas por compostos tanto orgânicos quanto inorgânicos. Já existem na literatura

estudos que demonstram eficácia em adsorção com remoções acima de 90% com esse tipo de carvão em relação a diversos fármacos, a exemplo do Diclofenaco de sódio (SCHMIDT, 2022).

O processo de adsorção apresenta grande eficiência na remoção de poluentes presentes em meios líquidos. Visando a aplicação industrial, o adsorvente deve ser de baixo custo e apresentar seletividade, cinética favorável, alta capacidade de adsorção (MONTAZEROLGHAEM et al., 2017). A maior parte dos estudos em adsorção foca em sua aplicação em colunas de leito fixo, em virtude do grande volume de efluente normalmente gerado, e da dificuldade na separação do adsorvente em sistema batelada, sendo que para esse último é necessária a aplicação de agentes coagulantes ou técnicas de filtração do efluente após o tanque de contato (METCALF & EDDY, 2016).

O desenvolvimento da simulação computacional de processos teve início na década de 1960, quando se tornou acessível conectar, por meio de hardwares e softwares, o notável conhecimento sobre propriedades termofísicas, equilíbrio de fases, equilíbrio de reação, cinética e operações unitárias, à inteligência artificial, a exemplo da utilização de simuladores comerciais como o Aspen Plus, Chem-CAD, HYSYS, PRO/II, ProSim e SYSTEM7.

As simulações dinâmicas permitem prever se o processo adsorptivo desejado pode ser implementado nas condições desejadas de forma segura, prever possíveis problemas e dimensionar a complexidade da operação, contribuindo, desta forma, para uma melhor otimização do seu design e operação, sendo hoje uma das mais importantes ferramentas tecnológicas de processo, amplamente utilizada não só na fase de projeto mas também durante a fase de operação das unidades (TRINDADE et al., 2005).

Desta forma, o foco deste trabalho deve ser avaliar o comportamento do carvão de osso bovino produzido pela empresa Bonechar, na remoção diferentes tipos de fármacos utilizando de adsorção em diferentes modalidades, dadas as suas características como potencial adsorvente de contaminantes, a exemplo de sua estrutura porosa, capacidade de adsorção, alta área superficial, e estabilidade térmica (SONI; BHARDWAJ; SHUKLA, 2020).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade e eficiência na remoção de três poluentes em solução aquosa utilizando o carvão ativado proveniente de osso bovino como adsorvente. Desta forma, simular as condições operacionais de uma coluna de adsorção em meio fixo produzida com o mesmo material, utilizando as melhores condições encontradas neste estudo e elegendo para isso o poluente com melhor afinidade com o adsorvente dentre os estudados.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar a afinidade dos poluentes diclofenaco de sódio ($C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$), paracetamol ($C_8H_9NO_2$) e cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$) com o carvão ativado oriundo de osso bovino;
- Realizar o estudo da cinético e avaliar os resultados através de modelos matemáticos;
- Estudar as isotermas de adsorção encontradas e definir os parâmetros termodinâmicos;
- Simular o processo contínuo em leito fixo utilizando o pacote computacional *Aspen Adsorption V8* de uma coluna de carvão ativado de osso bovino utilizando as melhores condições encontradas e o poluente com melhor remoção registrada na fase experimental.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados conceitos, bem como registros na literatura relacionados ao tema abordado neste trabalho, além de trazer luz à problemática ligada ao aumento na concentração encontrada de contaminantes químicos em águas superficiais brasileiras.

3.1 Contaminantes Emergentes

Mesmo ainda hoje as concentrações encontradas dos contaminantes emergentes no ambiente sendo bem baixas, o que dificulta muito a detecção, estudo e tratamento dessas substâncias, a importância de estudos nessa área segue sendo cada vez mais fomentada. Nesse sentido, hoje já é possível detectar contaminantes tidos em escalas de ppt (partes por trilhão) (PETROVIĆ et al., 2010). Entre alguns dos exemplos que podemos citar são antibióticos que, quando descartados inadequadamente, favorecem o surgimento de bactérias muito resistentes, bem como anticoncepcionais e hormônios que podem interferir diretamente e causar danos ao ciclo reprodutivo de organismos aquáticos, a exemplo da feminização de peixes machos (EICKHOFF; HEINECK; SEIXAS, 2009). Em relação à riscos à saúde humana, podemos citar a correlação do consumo e exposição a longo prazo dos CE com o desenvolvimento de doenças como a diabetes, câncer, síndrome dos ovários policísticos bem como de problemas no sistema tireoidiano e cardiovascular (DE MELO BARROS, 2019).

Figura 1. Registro de descarte inadequado de Fármacos em Guaíra-PR



Fonte: Câmara Municipal de Guaíra, Paraná (2018)

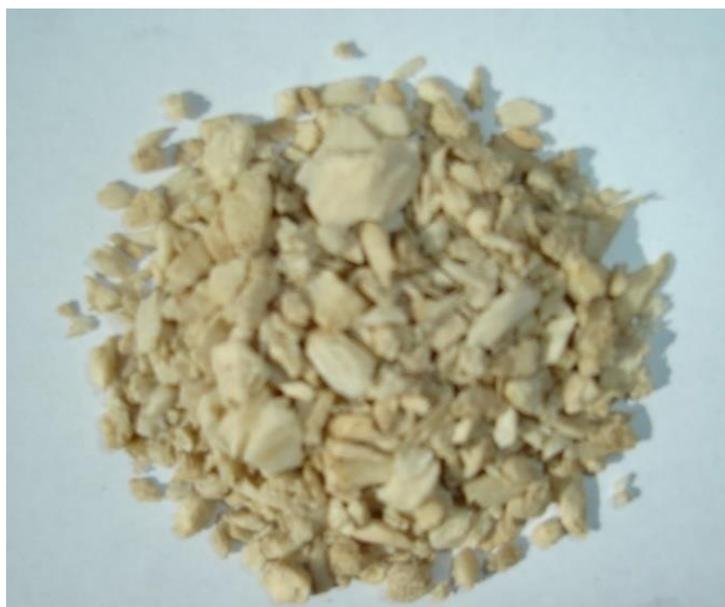
3.2 Carvão Ativado de Osso Bovino

A principal diferença do carvão ativado de origem de osso bovino para os carvões ativados convencionais passa pela quantidade de carbono presente no produto adsorvente. Enquanto os carvões ativados convencionais possuem majoritariamente carbono em sua estrutura, o carvão de origem bovina possui apenas cerca de 10% em massa de carbono. Podemos citar na literatura diversos pesquisadores que buscaram estudar a fundo suas características e aplicações, a exemplo de CHEUNG et al., 2004; WILSON et al., 2003; CHOY e MCCAY, 2005 e ROCHA et al., 2005.

O carvão ativado de osso bovino tem como característica uma grande área de superfície de poros e por este motivo pode ser utilizado em diversas aplicações industriais, como a adsorção para tratamento de água e armazenamento de carbono no solo (BASU, 2018). O processo geral para produção desse tipo de carvão como adsorvente, consiste na calcinação dos ossos moídos e secos a uma temperatura por volta de 800°C em ambiente com concentração limitada de oxigênio.

A maior parte do produto final é constituída de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), e em quantidades menores carbonato de cálcio (CaCO_3), que o confere uma característica alcalina, tornando-o desta forma 10 interessante sua aplicação no tratamento de efluentes, especialmente ácidos (WILSON et al., 2003; DAHBI et al., 2002; CHEUNG et al., 2004).

Figura 2. Ossos Bovinos Triturados – Matéria Prima para Carvão de Osso Bovino



Fonte: BONECHAR (2023)

A utilização do carvão de osso bovino é registrado na literatura em diversas áreas. Temos como exemplo seu uso como agente adsorvente para defluoretação da água usada para o abastecimento público, alcançando uma extensão de 87% para o carvão granular “in natura”, 88% para o fino e 94% para o lavado (RIBEIRO, 2011). Também são registradas pesquisas na área de remoção de herbicidas, onde o uso do carvão ativado de osso bovino promovido pela empresa Bonechar registrou remoções superiores a 85% em relação a soluções contendo o herbicida 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético) em condições específicas de pH, concentração inicial, temperatura e granulometria, tais como pH = 2, concentração inicial de 30 mg/L, temperatura de 30° C e carvão com diâmetro de partícula de 0,297 mm (BARBOSA, 2022).

3.3 Adsorção

O processo de adsorção pode ser caracterizado como uma operação unitária onde ocorre a transferência de massa de determinadas substâncias, sendo uma delas uma fase fluida, conhecida como adsorvato, e uma fase sólida, conhecida como adsorvente, sendo dessa forma possível a separação de componentes presentes na fase fluida. Em geral, a classificação da adsorção depende do tipo de força de interação, sendo denominada quimissorção quando o processo é tido como irreversível e seletivo, sendo consideravelmente fortes as ligações entre moléculas e o sólido (YAGUB et al. 2014). Já a adsorção física, ou fisissorção se baseia em interação eletrostática geralmente do tipo Forças de Van der Waals, e pelo fato de estas últimas serem fracas, podemos ter a formação de processos reversíveis (DE GISI et al., 2016). Como consequência, é possível também destacar outras forças capazes de remover o adsorvato do fluido, a exemplo das ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo (YAGUB et al. 2014).

Dentre as principais características da fisissorção, podemos considerar a predominância em baixa temperatura, natureza do adsorbato não seletiva, baixa energia de ativação, calor necessário para adsorção pequeno (geralmente por volta de 20 kJ.mol) e facilidade em atingir o equilíbrio. Em contrapartida, a quimissorção baseia-se na seletividade, sendo um processo lento e que ocorre geralmente em temperaturas mais elevadas, com predominância de irreversibilidade (RUTHVEN, 2008). As diferenças entre os processos estão descritas na Tabela 1:

Tabela 1. Diferenças entre propriedades dos Processos de Quimissorção e Fisissorção

Propriedade	Tipo de Processo	
	Quimissorção	Fisissorção
Seletividade	Muito Seletivo	Não Seletivo
Estabilidade	Estável	Instável
Velocidade	Baixa	Alta
Entalpia de processo	Alta	Baixa
Tipo de Camada	Apenas Monocamada	Mono ou Multicamada
Força de Atração	Ligações Químicas	Van de Waals

Fonte: Adaptado de HU e XU (2020)

A condução do processo de adsorção é relatada na literatura de duas principais formas: de forma contínua (ou por meio de leito fixo) ou descontínua (também conhecida como adsorção em batelada). No modo de operação em batelada, o adsorvente é colocado no recipiente contendo o fluido a ser tratado e a mistura é agitada até que seja atingido o estado de equilíbrio, ou condição de máxima capacidade de adsorção. Por fim, o sólido e fluido são separados e o resultado é uma fase sólida carregada com o contaminante e uma fase fluida descontaminada. Podemos destacar o método em batelada pela sua utilidade para a determinação e otimização das condições gerais do processo de adsorção, como avaliações de pH e temperatura ideais, dosagem de adsorvente, tempo de contato do material a ser adsorvido com a superfície do adsorvente, concentração, entre outros.

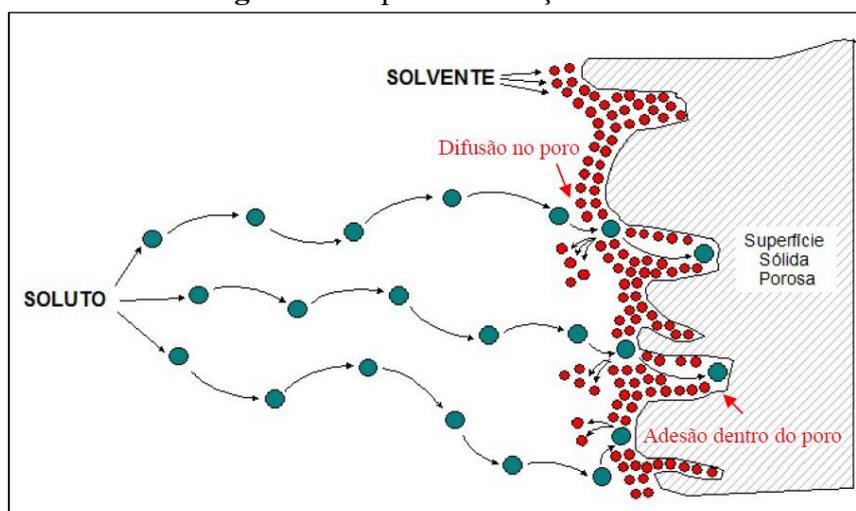
Desta forma, se por um lado a aplicação de sistemas de adsorção em batelada está comumente associado ao estudo preliminar de características do mecanismo do processo, por meio do emprego de pequenos volumes de soluções (NASCIMENTO et al., 2014), por outro lado, a utilização do modelo em batelada não é recomendada quando as condições de projeto exigem alto volume de fluido, casos onde é preferível o uso de outros meios de processo, como a utilização de processos adsorptivos em leito fixo (DOTTO; MCKAY, 2020).

Atualmente os modelos cinéticos mais aplicados ao processo de adsorção são compreendidos como as equações de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, admitindo dessa forma que a diferença entre a concentração da fase sólida a qualquer tempo de reação e a concentração do adsorvato no equilíbrio é a força motriz da adsorção. Nesse ponto, a taxa de

adsorção global ou é proporcional à força motriz, no caso da equação de pseudo-primeira ordem, ou é o quadrado da força motriz, conforme descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem (YANG; AL-DURI, 2005). Por fim, os parâmetros termodinâmicos de adsorção representados pela entalpia, entropia e energia livre de Gibbs podem determinar se o processo é dito desta forma como exotérmico, espontâneo ou endotérmico, além definir a afinidade do adsorvente ao adsorvato, bem como informações adicionais do processo, a exemplo da definição quanto à natureza física ou química da adsorção e a heterogeneidade da superfície do adsorvente (ZUIM, 2010).

Os parâmetros de intensidade e a facilidade da adsorção dependem em geral da natureza química do adsorvato, a natureza sólida do adsorvente e a natureza do ambiente, podendo eventuais variações nestes parâmetros mudar drasticamente o resultado final do processo. Além disso a velocidade em que ocorre a adsorção pode ser afetada por diversos parâmetros, como pH, agitação, temperatura, concentração inicial, capacidade de troca iônica, distribuição dos poros e tamanho de partícula. Temos também que a primeira etapa da adsorção representa a difusão inicial a partir do meio líquido, uma vez que acontece a transferência de massa externa, etapa onde a concentração inicial e agitação da mistura podem afetar de forma preponderante no comportamento adsorptivo. A segunda etapa, por sua vez, é representada pela migração do adsorbato através dos poros do adsorvente, difusão no poro, sendo nesta etapa o tamanho do poro o fator determinante para que por fim seja concretizada a adsorção na superfície porosa (MILOJNIC, 2007; NASCIMENTO, 2014). Tal mecanismo pode ser observado na Figura 3 abaixo:

Figura 3. Etapas da adsorção



Fonte: Adaptado de Miranda (2010)

A quantidade de soluto adsorvida na superfície pode ser calculada em percentual de remoção do componente na solução inicial, tal como descrevem as Equações 1 e 2 abaixo:

$$q_t = \frac{(C_o - C_f)}{m} * V \quad (1)$$

$$\%R = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} * 100 \quad (2)$$

Sendo estes: q_t a quantidade de material adsorvido durante o intervalo de tempo t (mg.g^{-1}), C_o a concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1}), C_f a concentração final do adsorvato (mg.L^{-1}), V o volume da solução (L) e m a massa correspondente de adsorvente (mg).

3.4 Cinética de Adsorção

A cinética de processos adsorptivos em geral baseia-se nas características físico-químicas do adsorvato, como solubilidade, natureza e peso molecular e do adsorvente estrutura e organização dos poros além da solução ao qual o soluto está contido, afim de determinar a velocidade em que as moléculas do adsorvato são adsorvidas, até que seja atingido o equilíbrio. Também são contabilizadas as variações de pH, temperatura e concentração, uma vez que também impactam diretamente no resultado final do processo.

Desenvolvido inicialmente por Lagergren, o modelo de pseudo-primeira ordem considera o processo de difusão como etapa limitante da velocidade envolve e que a velocidade de reação não depende das concentrações de dos reagentes sejam adsorvato e solvente, mas somente da concentração do adsorvato, se considerado um sistema com adsorvato único. Desta forma, considera-se que esse modelo cinético é controlado pela fisissorção. Por outro lado o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é melhor correlacionado quando a etapa determinante da velocidade é a reação química entre o adsorvente e o adsorbato. De forma prática, este modelo apresenta uma melhor correlação de dados experimentais para o mecanismo de adsorção, sendo dessa forma frequentemente usado para descrever processos de quimissorção (AGBOVI; WILSON, 2021).

O modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem podem ser descritos, respectivamente, tal como as Equações (3) e (4) a seguir:

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

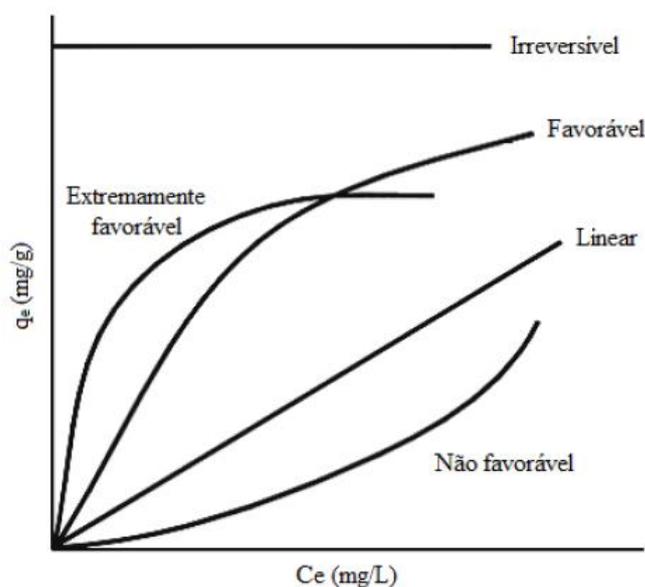
$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

3.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, considerando temperaturas constantes. Dessa forma, expressa a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto.

Em geral a técnica é tida como relativamente simples, pois uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema junto a uma já definida quantidade de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade que foi adicionada e a que resta ao final do processo adsorptivo na solução é adsorvida na superfície adsorvente (BOHN et al., 1979). Quando descrita de forma linear, a isoterma indica que a quantidade adsorvida e a concentração do adsorvente têm relação proporcional. Quando côncavas, as isotermas são ditas favoráveis, pois grandes quantidades de substâncias podem ser adsorvidas em baixas concentrações da solução. As isotermas convexas são tidas como desfavoráveis, justamente pela baixa capacidade de remoção, quando trabalhadas em condições que apresentam baixas concentrações (McCABE et al., 1993). A Figura 4 representa os tipos de curvas e Isotermas de Adsorção.

Figura 4. Diferenças entre os Tipos de Isotermas



Fonte: Adaptado de McCABE (1993)

3.5.1 Isoterma de Langmuir

A Isoterma de Langmuir parte do princípio que a interação entre as moléculas adsorvidas é mínima, acomodando assim, apenas uma molécula de adsorvato em cada sítio.

Além disso, assume que a superfície é homogênea, isto é, a energia presente nas espécies é igual em qualquer parte da superfície e desta forma que a taxa de dessorção depende somente da quantidade de material na superfície, sendo a adsorção, nestas condições, um processo reversível. Foi a primeira a propor que no processo de adsorção ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente e a completa homogeneidade da superfície do adsorvente (LANGMUIR, 1918). A equação geral para este modelo é descrita como segue abaixo:

$$q_e = \frac{q_{max} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (5)$$

Sendo Q_{max} (mg/g) a máxima capacidade de adsorção, q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida no equilíbrio, C_e (mg/L ou mol/L) a concentração no equilíbrio, K_L apresentada em L/g ou L/mol como a constante de Langmuir.

Ainda é possível definir as características da isoterma de Langmuir utilizando o parâmetro adimensional de equilíbrio R_L , também conhecido como fator de separação. Assim, é possível prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se o processo é favorável ou desfavorável (ERDOGAN et al, 2005). A Equação 6 abaixo define essa variável:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (6)$$

A correlação entre os valores encontrados para o fator de separação e o tipo de adsorção podem ser correlacionados abaixo, tal como descrito por Erdogan et al, 2005:

Tabela 2. Relação entre os valores do Fator de Separação R_L e o Tipo de Isoterma

Valores de R_L	Tipo de Adsorção
0	Irreversível
Entre 0 e 1	Favorável
1	Linear
Maior de 1	Não favorável

Fonte: Adaptado de ERDOGAN (2005)

3.5.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é um dos mais populares modelos já conhecidos, embora ainda seja menos aplicado que outros modelos, a exemplo do de Langmuir. Baseia-se na Equação 7, onde parte do princípio de que a adsorção ocorre em multicamada, com distribuição não uniforme de calor (EL HADDAD et al., 2014).

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (7)$$

Onde, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}), K_F é a constante da isoterma de Freundlich ($\text{mg.L}^{-1} \cdot (\text{L.g}^{-1})^{1/n}$), $1/n$ é o fator de heterogeneidade e C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L^{-1}). Em geral, a Isoterma de Freundlich descreve bem o processo de adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, uma vez que considera que há diferença considerável entre os sítios, onde podem atuar simultaneamente com energia livre diferente (MU; SUN, 2019).

Os valores de K_F estão relacionados à capacidade de adsorção, enquanto $1/n$ à intensidade de adsorção. Sendo assim, para resultados de $0 < n < 1$ temos indicativo de adsorção favorável, ao passo que para valores maiores de n , isto é, resultado menor na relação $1/n$, temos como consequência, maior interação adsorvente-adsorbato. Por fim, temos uma adsorção considerada linear, para valores de n iguais a 1 (FEBRIANTO et al., 2009).

A Equação que descreve o modelo de Freundlich pode ser apresentada de forma linearizada, tal como segue:

$$\log q_e = \log K_F * \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

3.5.3 Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson apresenta-se como uma adaptação dos modelos de Langmuir e Freundlich e parte do princípio de que o mecanismo de adsorção não segue uma adsorção ideal em monocamada. Este modelo é em geral interessante para muitas aplicações, uma vez que apresenta versatilidade para aplicação tanto em sistemas homogêneos quanto em sistemas ditos heterogêneos (PICCIN et al., 2011). A expressão geral do modelo é descrita pela Equação 9:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (9)$$

Sendo C_e (mg/L) a concentração no equilíbrio, q_e (mg/g) a quantidade adsorvida no equilíbrio, K_R (L/mg) a constante do modelo de Redlich-Peterson, a_R a constante da isoterma de Redlich-Peterson (L/mg) e por fim β o termo exponencial do modelo ($0 \leq \beta \leq 1$).

3.5.4 Isoterma de Sips

O modelo da Isoterma de Sips surge como uma proposta para contornar as limitações do modelo de Freundlich em relação ao aumento das concentrações do adsorbato, sendo uma combinação dos modelos de Freundlich e Langmuir e em geral satisfatório para prever a heterogeneidade dos sistemas de adsorção. Desta forma, em baixas concentrações de adsorbato, o modelo se reduz a uma isoterma de Freundlich, e em contrapartida quando trabalhado em altas concentrações, aproxima-se da a isoterma de Langmuir, sendo a desta maneira tratado como uma adsorção em monocamada (HAMDAOUI et al., 2007). A Equação 10 descreve a equação para este modelo.

$$q_e = \frac{q_{max} K_s C_e^{ms}}{1 + K_s C_e^{ms}} \quad (10)$$

Sendo C_e (mg/L) a concentração no equilíbrio, q_e (mg/g) a quantidade adsorvida no equilíbrio, q_{max} (mg/g) é a máxima capacidade de adsorção do modelo, K_S (L/mg) a constante de equilíbrio de Sips e ms definido como o expoente do modelo de Sips (SARUCHI; KUMAR, 2019).

3.6 Parâmetros Estatísticos

O ajuste de dados estatísticos obtidos após a aplicação dos modelos isotérmicos e cinéticos pode ser verificado com diversas ferramentas, a exemplo do coeficiente de determinação (R^2 e $R^2_{ajustado}$) e o erro relativo médio (ARE), tal como relacionadas nas Equações 11, 12 e 13 a seguir:

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{i,exp} - y_{i,mod}}{y_{i,exp}} \right| \quad (11)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,exp,av})^2} \quad (12)$$

$$R^2_{ajustado} = 1 - \frac{(1 - R^2)(n - 1)}{n - n_p - 1} \quad (13)$$

Sendo desta forma y_{exp} o valor experimental, y_{mod} o valor previsto pelo modelo, n_p o número de parâmetros do modelo e n o número de pontos experimentais.

3.7 Adsorção em Fármacos

Uma crescente presença de fármacos têm sido detectada em efluentes de ETEs e águas superficiais, em concentrações que variam da ordem de ng/L a $\mu\text{g/L}$, e em menor relevância em efluentes hospitalares, águas subterrâneas e água potável, em concentrações na ordem de ng/L. Podemos além disso citar que ao redor do mundo, dentre as fontes de contaminação, os efluentes de ETEs são a principal fonte do aparecimento dessas substâncias nos corpos hídricos (TAMBOSI, 2008; SANTOS, 2010).

3.7.1 Cafeína

Entre os compostos de preocupação emergente, destaca-se a cafeína (1,3,7-trimetilxantina), sendo elencada nos dias atuais como a substância psicoativa mais consumida no mundo (COLINBENOIT et al., 2017).

Tabela 3. Síntese da concentração média de cafeína detectada em águas superficiais

Detecção de Cafeína no Brasil			
Concentração Média (µg/l)	Região	Estado	Referências
0,008 a 0,038	Centro Oeste	Distrito Federal	INCTAA, 2014 SPOSITO, 2018
0,004 a 0,07		Goiás	
0,006 a 1,793		Mato Grosso	
0,02 a 1,04		Mato Grosso do Sul	
0,002 e 0,008	Nordeste	Pernambuco	INCTAA, 2014 CHAVES et al, 2020
0,007 a 0,034		Bahia	
0,007 a 13,708		Maranhão	
0,008 a 0,035	Norte	Amazonas	INCTAA, 2014
0,051 a 0,133		Pará	
0,0018 a 0,0045		Rondônia	
0,013 a 127	Sudeste	São Paulo	GHISELLI, 2006 RAIMUNDO, 2007 INCTAA, 2014 GONÇALVES, 2008
0,16 a 47,5		Rio de Janeiro	
0,003 a 0,599		Minas Gerais	
0,003 a 0,267		Espírito Santo	
1,022 a 2,769	Sul	Rio Grande do Sul	INCTAA, 2014
0,0042 a 0,167		Paraná	

Fonte: Adaptado de Bernegossi et al. (2021)

A cafeína age como estimulante do sistema nervoso central por meio do bloqueio não seletivo dos receptores de adenosina e possui meia-vida pós ingestão no organismo entre 4 a 5 horas (RIVERAOLIVER; DÍAZ-RÍOS, 2014; MONTAGNER et al., 2017). Hoje, no Brasil não existe qualquer legislação que regula o nível de cafeína em águas superficiais ou potáveis, salvo em São 12 Paulo, onde é monitorada somente como variável adicional não legislada na rede básica pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Pelo fato de ser biologicamente ativa, a cafeína tende a gerar efeitos em organismos aquáticos que não teriam objetivo de consumi-la, como peixes e crustáceos, representando possível risco aos ecossistemas aquáticos (ROVERI et al., 2019).

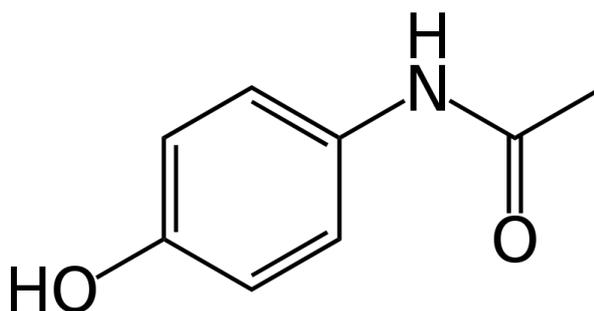
3.7.2 Paracetamol

Um dos CE mais consumidos no mundo está o Paracetamol, que quando ingerido em doses elevadas pode causar danos ao fígado em humanos e animais (NAPOLEAO et al, 2015). É um fármaco com propriedades analgésicas e antitérmicas largamente utilizado mundialmente, e vem sendo detectado em efluentes de diversos países.

Como consequência de sua larga utilização, o fármaco têm se acumulado no ambiente aquático, em decorrência de sua solubilidade e hidrofiliçidade. O uso indiscriminado, e por vezes sem necessidade deste medicamento pela população aumenta a preocupação da presença deste contaminante em corpos d'água, especialmente pelo fato de ser persistente ao tratamento de águas residuárias e água potável (WU et al. 2012).

Foi destacado um crescente aumento na concentração deste poluente encontrada em efluentes hospitalares, com registros de média de 2,34 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ no ano de 2002 (VERLICCHI et al, 2010) e em meados de 2016, figurou a maior concentração encontrada dentre os 141 contaminantes emergentes mapeados em amostras de dois hospitais em Ontario, Canadá, com concentração média de 593 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (KLEYWEGT et al, 2016).

Podemos ainda, destacar o Paracetamol como o segundo contaminante emergente dentre os analgésicos com maior incidência em esgotos sanitários, com maior ocorrência em águas superficiais e efluentes oriundos de ETEs, figurando como a principal fonte de poluição do paracetamol nas águas superficiais os efluentes oriundos de rejeitos domésticos (ZIYLAN, & INCE, 2011). Atualmente, por ser eficiente e econômico, tratamento biológico é largamente utilizado na maioria das ETEs no Brasil, sendo este particularmente viável devido ao clima favorável encontrado no nosso país. Porém, ainda são poucos os estudos que avaliam a qualidade da degradação do paracetamol por meio biológico (GUERRA, 2017; LIMA, TONUCCI, LIBÂNIO & AQUINO, 2017; AQUINO, BRANDT & CHERNICHARO, 2013). O lançamento não controlado deste fármaco nos corpos d'água pode gerar o desenvolvimento de distúrbios metabólicos e disfunções no sistema endócrino e reprodutivo, dos animais e seres humanos após a ingestão da água contaminada (NEPOMUCENO, 2022).

Figura 5. Formula estrutural do Paracetamol $C_8H_9NO_2$ 

Fonte: Portal *Dreamstime* (2023)

3.7.3 Diclofenaco de Sódio

Um dos CE mais consumidos em território nacional e ao redor do mundo é o diclofenaco sódico (DCF) que figura como um fármaco não-esteróide que possui propriedades antirreumáticas, anti-inflamatórias, analgésicas e antipiréticas. O alto consumo deste fármaco no uso cotidiano é explicado pela sua ampla gama de aplicações, sendo de grande relevância os estudos que visam alternativas para diminuir os seus possíveis impactos no meio ambiente. (ROCHA et al., 2009). O DCF após ingestão oral é eliminado do organismo humano com sua forma inalterada, cerca de 65% da dose ingerida é excretada pela urina através de metabólitos em até duas horas (RIGOBELLO, 2012).

As ETEs convencionais geralmente não são eficientes na remoção da concentração de DCF e seus metabólitos das águas residuárias, devido ao fato desses compostos serem recalcitrantes à degradação biológica (DA SILVA PINHO, 2017; DE ARAÚJO, 2019). Nesse contexto, há uma crescente preocupação da comunidade científica com as concentrações de DCF no ambiente devido aos impactos desses compostos no organismo humano e no meio ambiente (AMÉRICO-PINHEIRO et al., 2017).

Entre o grupo de anti-inflamatórios e analgésicos disponíveis comercialmente no mercado, o diclofenaco encontra-se com maior concentração em águas superficiais, na faixa de 68 a 266 $ng.L^{-1}$ (HERNANDO et al., 2006). A ocorrência de diclofenaco de sódio em águas superficiais de diversos países no mundo está relatada na Tabela 4:

Tabela 4. Registros de ocorrência de Diclofenaco de Sódio em águas superficiais

Local	Concentração (µg.L-1)	País	Referencial Bibliográfico
Rio	21-90	Canadá	Sosiak and Hebben (2005)
Rio	18-50	Canadá	Metcalf et al. (2003)
Estuário	195	Reino Unido	Thomas and Hilton (2004)
Rio	1030	Alemanha	Heberer (2002)
Poços	380	Alemanha	Heberer et al. (1998)
Rio	100-4900	Paquistão	Scheurell et al. (2009)
Lago	370	Suíça	Buser et al. (1998)
Rios e Lagos	1.1-6.8	Coréia do Sul	Kim et al. (2007)
Poços	0.9	França	Rabiet et al. (2006)
Aquíferos	1.7	Espanha	Lopez-Serna et al. (2013)
Deltas de Rio	29.5-380	Espanha	Lopez-Serna et al. (2013)
Água potável	1.2	EUA	Benotti et al. (2008)
Água de torneira	18	Espanha	Carmona et al. (2014)
Água do mar	19.4	Brasil	Pereira et al. (2016)

Fonte: Adaptado de Lonappan et al. (2016)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos utilizados na realização do estudo do uso do carvão ativado de osso bovino na adsorção de três tipos de contaminantes (Paracetamol, Diclofenaco de Sódio e Cafeína), suas características e características dos adsorvatos utilizados, com o intuito de escolher o poluente com melhor potencial de remoção utilizando este adsorvente, visando a aplicação deste em um processo contínuo, por meio de simulação computacional utilizando o software *Aspen Adsorption 8.8*.

4.1 Materiais

4.1.1 Adsorbato

Os adsorbatos utilizados nesse estudo foram a Cafeína, Paracetamol e Diclofenaco de sódio. Uma solução estoque (200 mg.L^{-1}) foi preparada a partir da dissolução do padrão analítico para cada um dos contaminantes, com a utilização de água deionizada e diluída adequadamente para obter todas as demais soluções utilizadas neste estudo. As concentrações iniciais das soluções foram determinadas usando um espectrofotômetro (Shimadzu MultiSpec-1501), com medidas de absorbância encontradas de 272, 252 e 276 nmz, para a Cafeína, Paracetamol e DCF, respectivamente. Todos os reagentes utilizados foram disponibilizados com 100% de pureza e suas informações e fornecedores estão contidos na Tabela 5.

Tabela 5. Tipos de Reagentes utilizados

Adsorbato	Fórmula Molecular	Fornecedor
Cafeína	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	Sigma-Aldrich
Paracetamol	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	Ao Farmacêutico
Diclofenaco de Sódio	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Na}$	Ao Farmacêutico

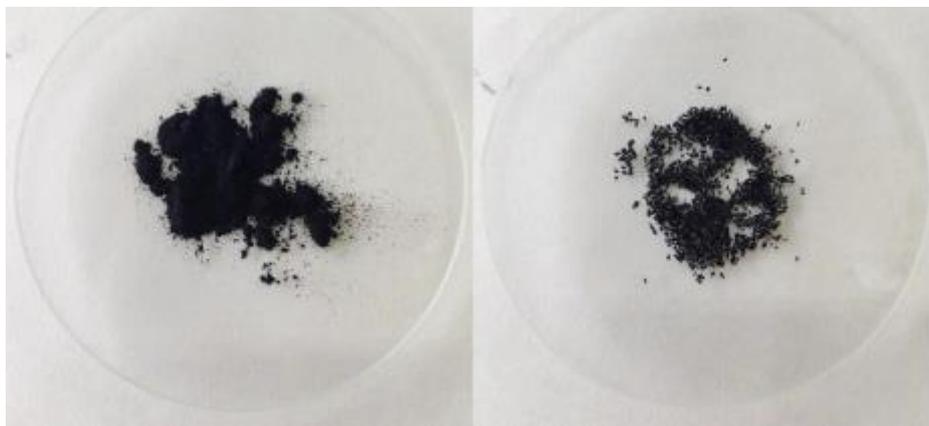
Fonte: AUTOR (2023)

4.1.2 Adsorvente

Nesse estudo foi utilizado como agente adsorvente o carvão ativado comercial produzido a partir de ossos bovinos triturados e pirolizados, fornecido pela empresa Bonechar, disponível para este estudo em duas granulometrias diferentes: 0,1 mm (tamanho médio de partícula entre 115 e 200 mesh), 0,297 mm (tamanho médio de partícula entre 20 e 50 mesh).

As características gerais do carvão ativado comercial utilizado no estudo, bem como o aspecto visual comparativo de ambos os tamanhos de partícula em estudo estão contidos na Figura 6 e descritas na Tabela 6 abaixo:

Figura 6. Aspecto das granulometrias utilizadas a) 0,1 mm e b) 0,297 mm



Fonte: Adaptado de Barbosa (2022)

Tabela 6. Características do carvão ativado comercial da empresa Bonechar

Propriedade Geral	Especificação
Área superficial do carbono	50 m ² /g
Área superficial específica total (BET N ²)	120 m ² /g
Carbonato de cálcio	7 – 9%
Carbono	9 – 11%
Cinza insolúvel	0,70%
Cinza solúvel em ácido	< 3%
Densidade aparente	0,60 – 0,70 g/cm ³
Fosfato tricálcico	70 – 76%
pH	8,5 – 9,5
Sulfato de cálcio	0,1 – 0,2%
Umidade	< 5%
Volume de poro	0,225 cm ³ /g
Tamanho de poro	7,5 – 60000 nm

Fonte: BONECHAR (2023)

4.2 Métodos

4.2.1 Ensaios de adsorção

Para isso, foram realizados testes com ambas as granulometrias de adsorvente (0,1 mm e 0,297 mm), afim de encontrar qual seria a granulometria e contaminante que apresentava melhor percentual de remoção. Para tanto, foram utilizados 0,1 g de adsorvente, 25 mL de solução do contaminante e velocidade de agitação de 140 rpm. Finalizado a etapa de adsorção, as amostras foram centrifugadas por 5 minutos a 3000 RPM em uma centrífuga Petrotest, sendo a concentração final dos pontos experimentais determinada através da leitura da absorbância no espectrofotômetro Shimadzu UV-1800. Os parâmetros calculados após o testes de adsorção foram a quantidade adsorvida (q_t) em mg/g, a quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) e a eficiência de remoção em porcentagem (R, %). Na sequência, encontrados o poluente e melhor granulometria, foram realizados estudos para avaliar a influência da dosagem, temperatura, tamanho de partícula na adsorção deste contaminante. Por fim, foram realizados os estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção, afim de que fossem utilizados na aplicação de um processo contínuo utilizando tais parâmetros por meio da simulação computacional.

4.2.2 Testes de afinidade preliminares

Inicialmente foi realizado um teste preliminar afim de verificar qual contaminante teria mais afinidade com o adsorvente em estudo. Para isso, foi realizado um estudo através de experimentos de banho finito em uma incubadora da marca SOLAB, do modelo SHAKER SL 222. Temos registros da utilização deste equipamento por outros pesquisadores da Universidade Federal de Alagoas, nos laboratórios LAPRO e LASSOP/UFAL (LINS, 2018; SANTOS, 2019; DANIELY, 2020; BARBOSA, 2022).

4.2.3 Escolha do diâmetro de partícula

Visando a aplicação em um processo contínuo, foram realizados testes para a escolha do diâmetro de partícula a ser utilizado, utilizando como base os dois diâmetros disponíveis, de 0,1 e 0,297 mm. Para tal, foi realizado um experimento de 1 hora utilizando 0,1 g de cada adsorvente mencionado em 25 mL de uma solução de 100 mg/L do poluente definido no experimento anterior.

4.2.4 Escolha da massa de adsorvente

Com o intuito de otimizar o processo, foi definida qual a massa que melhor possuía a relação de remoção x massa de adsorvente. Para tal, definida a granulometria a ser utilizada na simulação em leito fixo, foram realizados em triplicata ensaios de adsorção de 1h utilizando diferentes massas de adsorvente, sendo estas 0,025/ 0,05 / 0,1/ 0,2 e 0,4g.

4.2.5 Cinética de Adsorção

O estudo das cinéticas de adsorção foi realizado utilizando 25mL da solução mãe, e a massa de adsorvente ajustada conforme teste de massa. A velocidade de agitação das amostras na incubadora foi de 140 rpm e a temperatura foi de 30 °C. Desta forma, as alíquotas foram retiradas da incubadora nos tempos de contato de 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos. Os dados coletados foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Equações 3 e 4, respectivamente) para completa descrição do comportamento.

4.2.6 Isotermas de Adsorção

De forma análoga ao estudo cinético, foi realizada a definição das Isotermas de adsorção, sendo usados para tanto 0,1 g de adsorvente e 25 ml de solução, utilizando como base concentrações de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200 e 300 mg/L. As temperaturas utilizadas foram 30, 45 e 60 °C. Os dados obtidos foram ajustados aos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, descritos nas Equações 5, 7, 9 e 10, respectivamente.

4.2.7 Simulação do Processo em Leito Fixo

Para a simulação do processo contínuo de adsorção em leito fixo foi realizado o pacote computacional *Aspen Adsorption V8*. A metodologia utilizada para implementação no software foi adequada para um sistema com corrente líquida e adaptada de Wood et al. (2018). Foram utilizados os mesmos parâmetros para a realização da simulação já utilizados em outros experimentos do laboratório LASSOP e LAPRO/UFAL, com a coluna possuindo altura de 8,89 cm e diâmetro interno de 1,93 cm (BARBOSA, 2022).

Desta forma, as condições de contorno consideradas na simulação foram as melhores obtidas nos experimentos anteriores. O aspecto da coluna pode ser verificado na Figura 7 abaixo:

Figura 7. Aspecto da coluna de adsorção em leito fixo utilizada



Fonte: Adaptado de Barbosa (2022)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados dos estudos da adsorção dos contaminantes, desempenho de cinéticas e isotermas, para o processo utilizando o carvão ativado comercial de ossos bovinos como adsorvente. A compreensão de tais parâmetros é fundamental para o estudo do fenômeno de adsorção utilizando este material.

5.1 Testes de Afinidade preliminares

Para avaliar a afinidade no processo adsorptivo entre o carvão ativado de osso bovino e o cada um dos poluentes, foram realizados testes utilizando ambos os tamanhos de partículas disponíveis 0,1 e 0,297 mm, sendo estes realizados em formato de triplicata para cada poluente estudado (Cafeína, Paracetamol e Diclofenaco de Sódio), com o intuito de avaliar a capacidade de remoção de cada um deles e em cada granulometria. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 7 a 9 abaixo:

Tabela 7. Resultados para o ensaio de afinidade da Cafeína

Tamanho de Partícula (mm)	Remoção (%)
0,1	82,42
0,297	68,59

Fonte: AUTOR (2023)

Tabela 8. Resultados para o ensaio de afinidade do Paracetamol

Tamanho de Partícula (mm)	Remoção (%)
0,1	83,80
0,297	69,94

Fonte: AUTOR (2023)

Tabela 9. Resultados para o ensaio de afinidade do Diclofenaco de Sódio

Tamanho de Partícula (mm)	Remoção (%)
0,1	35,81
0,297	64,18

Fonte: AUTOR (2023)

Para todas as soluções analisadas foi registrada afinidade de remoção do adsorbato presente na solução, registrada pela queda da absorbância em todos os ensaios. Para a granulometria de 0,1mm, foram registrados melhores valores de remoção para a Caféina e Paracetamol, com os melhores resultados registrados de 82,42 e 83,80%, respectivamente, o que pode ser explicado em virtude de existir maior área superficial do carvão com menor diâmetro quando comparado com um superior tamanho de partícula.

Os testes de afinidade do adsorvente em relação ao Diclofenaco de Sódio, por outro lado, relataram um ponto interessante, uma vez que o maior potencial de remoção foi registrado com a maior granulometria utilizada no experimento, neste caso a de 0,297mm. A diferença entre os registros sugere que possivelmente existe maior interação entre o tamanho da molécula de DCF e maior área superficial do adsorvente.

Por haver tido o maior potencial de remoção registrado, com resultados acima de 83,5%, foi escolhido neste caso o Paracetamol como poluente a ser estudado, em termo de suas características de adsorção em relação à utilização do carvão ativado de osso bovino como adsorvente.

5.2 Escolha do Diâmetro de Partícula

A partir da escolha do Paracetamol como contaminante, foi realizado um estudo para definir qual das 2 granulometrias disponíveis do adsorvente (0,297 mm ou 1,975 mm) apresentava maior potencial de remoção. A melhor granulometria foi escolhida a partir de um experimento com duração de 1 hora utilizando as mesmas condições do Teste de Afinidade, tendo este sido realizado sem ajuste de pH. Os resultados obtidos estão contidos na Tabela 10.

Tabela 10. Ensaio para seleção do tamanho de partícula

Absorb. Zero	Tamanho de Partícula (mm)	Absorb. Final	Remoção Final (%)
0,215	0,1	0,097	83,85
	0,297	0,18	69,92

Fonte: AUTOR (2023)

Desta forma, foi verificado que o carvão com diâmetro de partícula de 0,1 mm apresentou uma taxa de remoção consideravelmente melhor em relação ao carvão com diâmetro de partícula de 0,297 mm, registrando cerca de 16,5% de melhora na eficiência de remoção. Sendo o adsorvente de 0,1 mm visivelmente um sólido mais fino do que seu concorrente, podemos inferir que o aumento da capacidade de adsorção com a diminuição na granulometria, indica que provavelmente uma maior superfície de contato favorece o processo adsorptivo em relação ao Paracetamol, tendo sido este o diâmetro selecionado para os demais estudos deste trabalho.

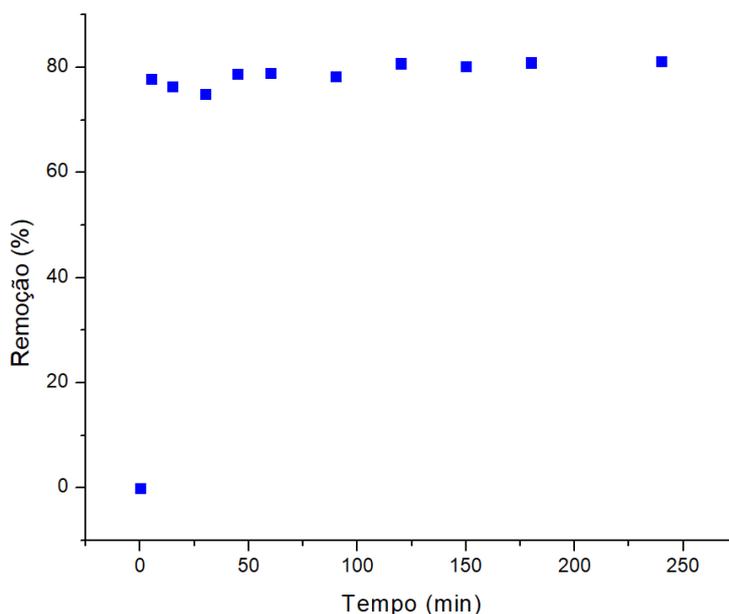
5.3 Massa de Adsorvente

Selecionada a granulometria de 0,1 mm para o adsorvente, foi realizado um teste de massa para definição da melhor relação de remoção massa x remoção do contaminante. Foram utilizadas 5 massas diferentes neste estudo, sendo elas 0,025/ 0,05 / 0,1/ 0,2 e 0,4g, utilizando as mesmas condições de concentração e pH, ao longo de 1h de realização do experimento. O melhor resultado de remoção registrado foi o referente à massa de 0,4g de carvão, sendo esta a massa escolhida para realização dos demais estudos deste trabalho.

5.4 Cinética de Adsorção

É essencial a determinação da cinética de adsorção para que sejam definidas as características da adsorção, mecanismos envolvidos e tempo necessário para ser atingido o equilíbrio. Para esse estudo, utilizamos a cinética de adsorção do Paracetamol em relação ao tempo utilizando o diâmetro de partícula de 0,1 mm e 0,4g de carvão.

Figura 8. Remoção do Paracetamol no tempo utilizando 0,4 mg de adsorvente

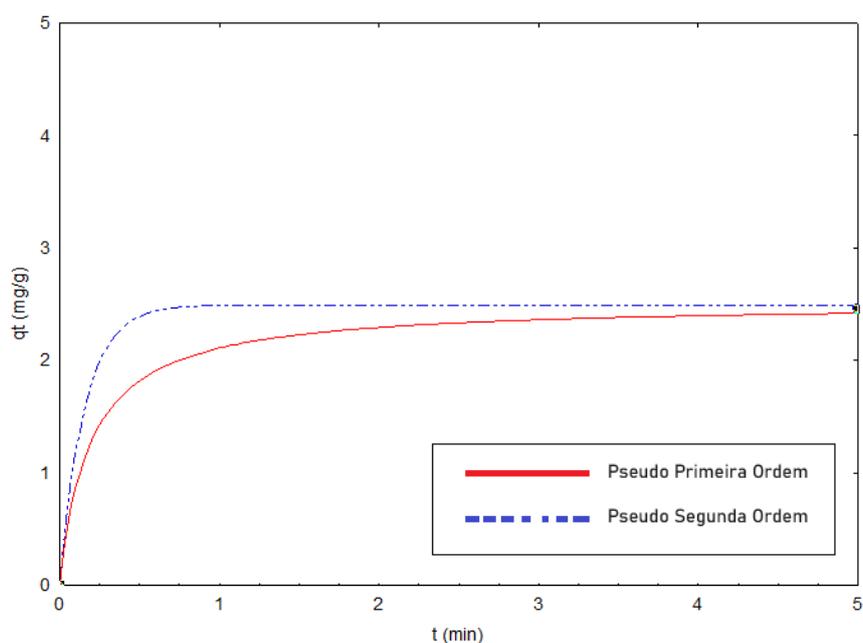


Fonte: AUTOR (2023)

Podemos avaliar que para tais condições fixadas, o equilíbrio de adsorção é estabelecido rapidamente, e se mantém sem haver alterações significativas ao longo do tempo. Para o tamanho de partícula definido de 0,1 mm foram necessários por volta de 5 minutos para que a remoção fosse estabilizada, mesmo após 2 horas. Podemos dizer que este comportamento já era esperado devido à alta afinidade do carvão com o contaminante, em especial sendo utilizado quatro vezes a massa de adsorvente estabelecida no teste inicial de afinidade.

Importante ressaltar que para este estudo, a variação nas condições de pH e de concentração não se fez necessária, uma vez que foi registrado um excelente potencial de remoção em relação ao adsorvente e o equilíbrio foi alcançado rapidamente mesmo nas condições padrão inicialmente definidas, sendo a concentração de 50 mg/L de Paracetamol. Desta forma, este indicador sugere que a remoção deste poluente além de rápida e pouco onerosa, necessita de menos recursos para ser realizada, o que aponta o carvão como sendo um ótimo custo benefício para esta finalidade.

Foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais obtidos e os resultados podem ser observados na Figura 9.

Figura 9. Modelos cinéticos aplicados ao estudo do carvão com diâmetro de 0,1 mm

Fonte: AUTOR (2023)

Para este estudo, foi utilizado o software *STATISTICA 7.0* para aplicação de ambos os modelos, sendo os parâmetros obtidos identificados nas Tabela 11 e 12 abaixo:

Tabela 11. Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de pseudo-primeira ordem

Tamanho de Partícula	Concentração (mg/L)	Pseudo Primeira Ordem			
		qe (mg/g)	R ² ajust.	ARE (%)	AIC
0,1 mm	50	2.494419643	0.9906	1.6339	-39.32

Fonte: AUTOR (2023)

Tabela 12. Parâmetros cinéticos obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem

Tamanho de Partícula	Concentração (mg/L)	Pseudo Segunda Ordem			
		qe (mg/g)	R ² ajust.	ARE (%)	AIC
0,1 mm	50	2.511980535	0.9923	1.6326	-39.91

Fonte: AUTOR (2023)

Aqui vemos que as quantidades adsorvidas no equilíbrio apresentaram resultados consideravelmente próximos para ambos os modelos. Podemos inferir que os ajustes para o modelo de pseudo-segunda ordem foram preponderados neste caso, pois obtiveram um coeficiente de correlação linear do modelo R^2 ajustado mais próximo de 1, e um menor erro médio quando comparado com o modelo de pseudo-primeira ordem.

Por outro lado, o modelo de pseudo-primeira ordem assume que a força motriz para o processo de separação é a diferença entre a concentração média da fase sólida e a correspondente concentração de equilíbrio. Desta forma, assume a taxa de adsorção como proporcional à força motriz (MEILI et al., 2019, CHANG et al., 2004, YANG et al., 2005).

Geralmente o modelo de pseudo-primeira ordem apresenta melhor resultado de desempenho quando o comportamento adsorptivo alcança o equilíbrio de forma rápida, em até 20 a 30 minutos, tal como o comportamento observado neste estudo, onde o equilíbrio foi alcançado por volta de 5 min. Por sua vez, este fato pode explicar a proximidade entre os resultados obtidos e baixos valores registrados de ARE e AIC, considerando a granulometria de 0,1 mm, o que indica que ambos os modelos se adequaram de forma satisfatória para descrever o comportamento cinético.

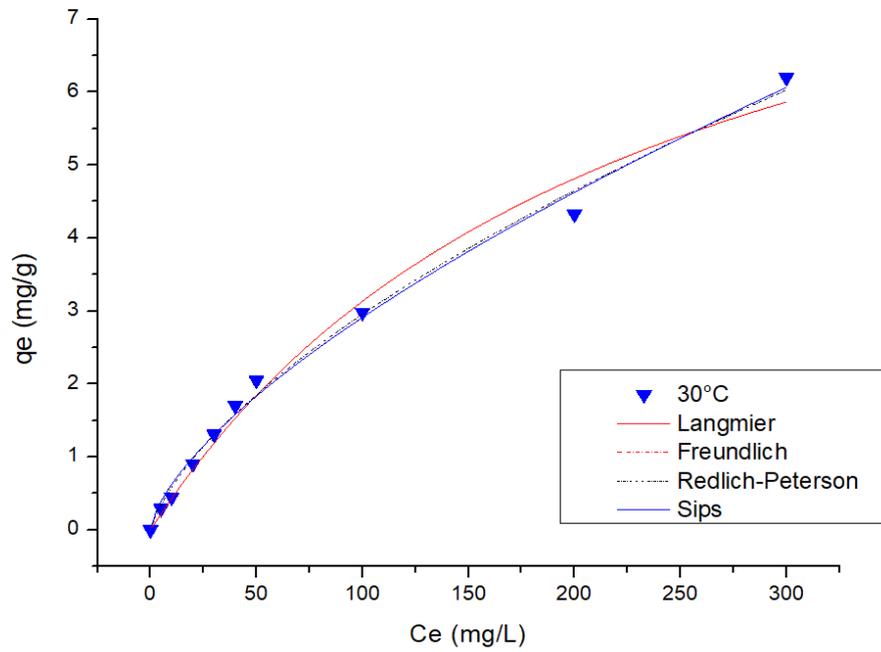
Ao mesmo tempo, o mecanismo limitante neste processo é a adsorção física, onde a interação das moléculas da fase fluida com a superfície do adsorvente é maior que as forças de ligação entre as moléculas do próprio fluido. Este fato é sugerido principalmente pela ausência de necessidade de modificação das condições iniciais e rápido atingimento do equilíbrio, o que indica um processo reversível, rápido e de ligações fracas, conhecidas como forças de Van der Waals, onde a natureza química do adsorvato não é alterada (MURANAKA, 2010).

A proximidade dos valores de R^2 ajustado entre ambos modelos também implica que não é possível caracterizar completamente o mecanismo adsorptivo envolvido neste processo, sendo neste caso necessária a realização de posteriores estudos termodinâmicos.

5.5 Isotermas de Adsorção

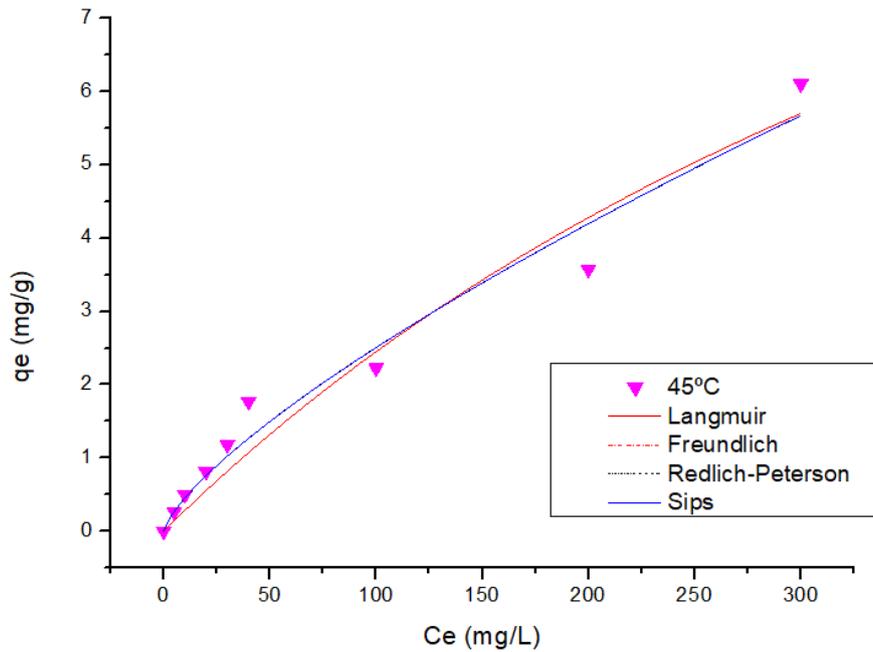
Para melhor definição das informações de interação entre o adsorvente e adsorbato foi realizado um estudo isotérmico, sendo este essencial na caracterização do processo de adsorção. As isotermas foram realizadas utilizando concentrações de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200 e 300 mg/L de Paracetamol, utilizando as temperaturas de 30°, 45° e 60°C. Os dados obtidos experimentalmente foram desta forma ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, conforme as Figuras de 10 a 12 abaixo:

Figura 10. Modelos de adsorção aplicados ao carvão ativado de osso bovino utilizando o diâmetro médio de 0,1 mm e 30°C.



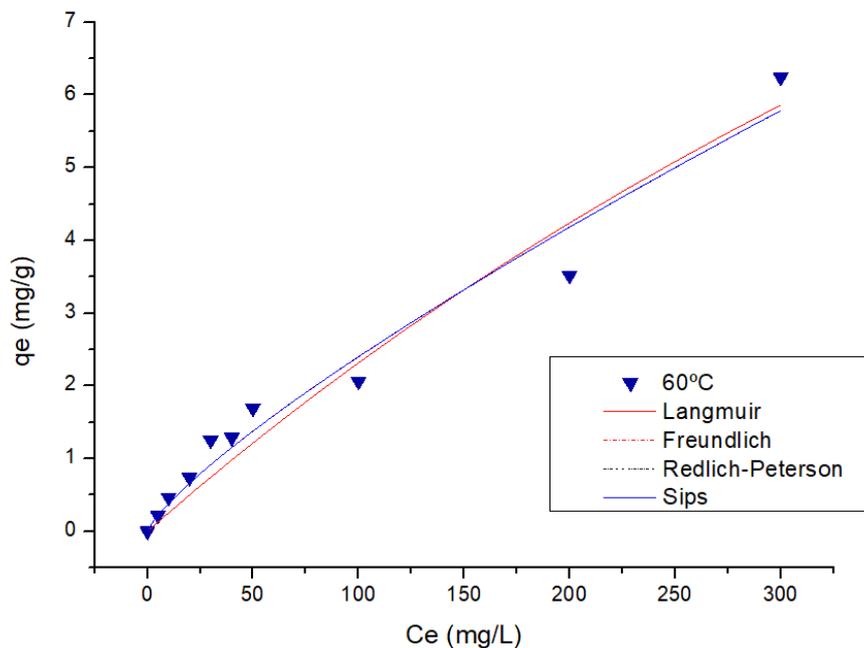
Fonte: AUTOR (2023)

Figura 11. Modelos de adsorção aplicados ao carvão ativado de osso bovino utilizando o diâmetro médio de 0,1 mm e 45°C.



Fonte: AUTOR (2023)

Figura 12. Modelos de adsorção aplicados ao carvão ativado de osso bovino utilizando o diâmetro médio de 0,1 mm e 60°C.



Fonte: AUTOR (2023)

Observamos que as isotermas possuem formas favoráveis de acordo com McCabe e colaboradores (1993), relacionando o aumento de temperatura de maneira desfavorável ao processo de adsorção, desta forma sugerindo que se trata de um processo exotérmico.

Pode-se apontar também que não houveram mudanças significativas em termos de aumento de aumento da capacidade máxima de adsorção (q_e) com o aumento da temperatura, neste caso comparando as isotermas de 30°, 45° e 60°C para o carvão ativado de ossos bovinos em relação à remoção do Paracetamol. Este fato sugere boa interação do adsorvente com o poluente, e possível redução de custos no processo final, caso fosse modelada uma coluna de leito fixo, uma vez que a ausência de necessidade de variação da temperatura tornaria o processo menos oneroso e com melhor custo x benefício.

Temos na Tabela 10 os resultados encontrados para os parâmetros obtidos por meio dos modelos isotérmicos, bem como o coeficiente de determinação (R^2), o erro relativo médio (ARE) e o critério de informação de Akaike (AIC) relacionado para cada modelo:

Tabela 13. Parâmetros isotérmicos obtidos para o carvão com diâmetro de 0,1 mm

Modelo	Parâmetros	30°C	45°C	60°C
Langmuir	q_{\max} (mg/g)	10.4	16.9	25.02
	K_L (L/mg)	0.0043	0.00169	0.00102
	R^2	0.984	0.945	0.951
	R^2 ajustado	0.961	0.863	0.874
	ARE (%)	8.83	7.93	17.73
	AIC	-24.8	-25.1	-15.85
Freundlich	n	1.496	1.344	1.249
	K_f [(mg/L)(L/g) ^{1/n}]	0.134	0.081	0.06
	R^2	0.992	0.965	0.964
	R^2 ajustado	0.981	0.911	0.91
	ARE (%)	11.45	8.14	11.14
	AIC	-32.22	-18.01	-17.27
Redlich-Peterson	K_R (L/mg)	0.148	861.449	3934.914
	a_R (L/mg) β	0.579	10550.16	65498.05
	β	0.42	0.25	0.19
	R^2	0.992	0.959	0.959
	R^2 ajustado	0.979	0.897	0.898
	ARE (%)	8.59	8.15	11.15
Sips	q_{\max} (mg/g)	7.127	75800.15	88972.14713
	K_s (L/mg)	0.024	1.08E-06	6.74E-07
	m_s	1.108	0.744	0.801
	R^2	0.991	0.959	0.959
	R^2 ajustado	0.9643	0.897	0.898
	ARE (%)	11.45	8.16	11.17
	AIC	-17.27	-18.05	-17.28

Fonte: AUTOR (2023)

De acordo com os valores de R^2 observamos que todos os modelos apresentaram resultados próximos a 0,99 e baixos erros relativos em todos os modelos, em especial para valores relacionados à isoterma 30°C. Analisando também os valores de R^2_{ajus} que leva em consideração também os graus de liberdade dos modelos e número de dados experimentais, observa-se que os 4 modelos também apresentam valores próximos a 1, com pequena predominância do modelo de Freundlich, o que evidencia um ajuste satisfatório ao comportamento experimental. Quando relacionamos os demais modelos, notamos que o aumento de temperatura é desfavorável aos ajustes, uma vez que temos a tendência de aumento do erro médio relativo (ARE %) e aumento dos valores registrados para o critério de Akaike (AIC), este que por sua vez considera menores valores com uma melhor qualidade do ajuste.

Desta forma, destacamos neste estudo a isoterma de 30°C, onde os menores valores de ARE para esta temperatura foram registrados para os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson, mesmo não apresentando os melhores ajustes. Como o modelo de Langmuir possui menos parâmetros que o de Redlich-Peterson, sua utilização pode ser evidenciada nesse estudo, uma vez que também apresenta baixos valores de AIC.

Podemos também comparar este estudo com outros na literatura que utilizaram outros adsorventes para a remoção do Paracetamol (Tabela 11), onde podemos observar que o carvão ativado de origem de osso bovino apresenta remoção satisfatória e capacidade máxima de adsorção compatível com os demais estudos realizados para a remoção deste poluente.

Tabela 14. Máx. capacidade de adsorção Q_{max} em diferentes adsorventes para o Paracetamol

Sigla	Adsorvente	Q_{max} (mg/g)
DD	Carvão de Coco de Dendê	59,113
BB	Carvão de Coco de Babaçu	62,377
DAC	Carvão de Dendê funcionalizado c/ HNO_3	45,731
DAC	Carvão de Babaçu funcionalizado c/ HNO_3	39,544
DBA	Carvão de Dendê funcionalizado c/ NaOH	68,273
BBA	Carvão de Babaçu funcionalizado c/ NaOH	66,056
DI	Carvão de Dendê tratado em atmosfera inerte	76,399
BI	Carvão de Babaçu tratado em atmosfera inerte	72,260

Fonte: Adaptado de Ferreira (2015)

5.6 Parâmetros Termodinâmicos

Para melhor entender o fenômeno adsorptivo da interação do carvão ativado de ossos bovinos com o Paracetamol foi realizado o cálculo dos parâmetros termodinâmicos apresentados na Tabela 12, sendo esses os valores de energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°). Para tanto, foi considerado o modelo de Langmuir e utilizado o parâmetro K_L (L/mg), uma vez que Segundo Tran e colaboradores (2016), o cálculo da constante de equilíbrio baseada na constante de Langmuir depende da unidade de K_L . As equações utilizadas foram as Equações 14 a 16 abaixo:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (14)$$

$$K_c = MMa * 55,5 * 100 * K_L \quad (15)$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{R} * \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (16)$$

É possível calcular através do gráfico de $\ln K_c$ versus $1/T$ os valores de ΔH° e ΔS° e por fim calcular o valor de ΔG° para cada temperatura. Os valores encontrados de ΔH° negativos indicam que tratamos de um processo exotérmico, e os valores positivos para ΔS° apontam aleatoriedade na interface sólido/sólido durante o processo de adsorção.

Além disso, os valores encontrados de ΔG° entre -20 e 0 kJ/mol, indicam a predominância de um processo de fissorção, uma vez que apenas para valores entre -80 e -400 kJ/mol o processo predominante tende a ser de quimissorção (GÜLEN; ASLAN, 2020).

Tabela 15. Parâmetros termodinâmicos para o carvão com 0,1 mm de diâmetro

Tamanho de Partícula (mm)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)			ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (kJ.mol ⁻¹)
	303,15 K	318,15 K	333,15 K		
0,1	-20.635	-19.187	-18.964	-21.466	0.9703

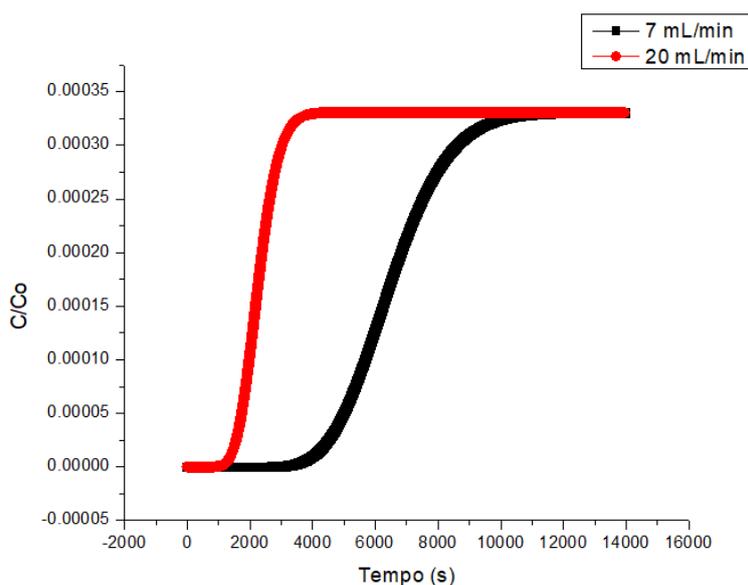
Fonte: AUTOR (2023)

5.7 Simulação do processo de adsorção em leito fixo

Para a simulação do desempenho do carvão ativado de ossos bovinos em uma coluna de leito fixo foi utilizado neste trabalho o pacote computacional *Aspen Adsorption V8.8* com o objetivo de verificar o comportamento desta coluna utilizando o carvão com granulometria de 0,1 mm o qual apresentou maior potencial de remoção em relação ao Paracetamol. Para essa simulação foi considerada uma coluna já utilizada em diversos experimentos do LASSOP/UFAL, que possui como parâmetros principais altura de 8,89 cm e diâmetro interno de 1,93 cm (BARBOSA, 2022).

Foram implementadas no software as melhores condições de contorno obtidas nos experimentos de adsorção em batelada, considerando menor erro médio (ARE %). Neste caso, como os 4 modelos apresentaram boa adequação ao comportamento adsorptivo, o modelo escolhido para este estudo foi o de Langmuir, devido à facilidade de implementação. Foram utilizados a concentração de 50 mg/L, temperatura de 30° C, além das especificações do carvão ativado de ossos bovinos já apresentadas na Tabela 4. Para a cinética de adsorção, também em razão de ambos os modelos utilizados terem apresentado bons ajustes, a cinética de pseudo-primeira ordem foi considerada para simplificar o processo de simulação. Foram utilizadas vazões de alimentação de 7 e 20 mL/min, que foram escolhidas com base em experimentos anteriores do laboratório. O resultado final dos dados foi tratado com o software *Origin Lab* e estão apresentados na Figura 13 abaixo:

Figura 13. Simulação da coluna de leito fixo para o diâmetro de 0,1 mm



Fonte: AUTOR (2023)

Tabela 16. Desempenho da coluna de leito fixo

Tamanho de Partícula (mm)	Vazão (mL/min)	Volume Tratado Total (L)	Tempo de Operação (min)
0.1	7	1.62	232.46
	20	4.92	246.13

A partir da Figura 13 é possível avaliar que o carvão ativado de ossos bovinos tem boa capacidade de adsorção para ser utilizado em um processo contínuo em leito fixo. A Tabela 16 refere-se à quantidade de volume tratado mediante o tempo de operação da coluna.

Contudo, um aspecto importante a ser ponderado neste estudo é que o carvão ativado com menor diâmetro de partícula (0,1 mm) apresenta uma desvantagem natural em comparação ao concorrente de maior granulometria (0,297 mm), uma vez que materiais muito particulados em leito fixo tendem a facilitar o entupimento por compactação e conseqüentemente causar danos à estrutura e vazamentos. Além disso, por se tratarem de vazões e volumes tratados consideráveis e um processo em escala industrial, na ocorrência de tais problemas temos um aumento da possibilidade de acontecer até mesmo o arraste do material adsorvente na corrente de saída, gerando custos adicionais para tratamento e prejuízo nas instalações e equipamentos.

6. CONCLUSÕES

Mediante a realização dos testes preliminares de adsorção dos 3 poluentes (Cafeína, Paracetamol e Diclofenaco de Sódio) para o carvão ativado de ossos bovinos foi possível verificar que o Paracetamol apresenta melhor potencial de remoção, chegando a 83.85% na melhor condição. Podemos verificar também neste estudo a não exigência das variações de condições iniciais de pH para que alcancemos potenciais satisfatórios de remoção, uma vez que o adsorvente apresenta bom grau de afinidade com o adsorbato estudado. Foi identificado também que para o poluente escolhido, a granulometria de 0,1 mm de diâmetro de adsorvente apresenta uma melhora na eficiência de remoção que ultrapassa os 16%, quando comparada à maior granulometria deste estudo, o carvão com 0.297 mm de diâmetro.

O estudo cinético indicou um tempo de 5 minutos para que fosse alcançado o equilíbrio, considerando o caso do carvão ativado com diâmetro de partícula de 0,1 mm. Temos também que ambos modelos cinéticos (pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem) apresentaram um R^2 próximo a 0.99, sugerindo excelente ajuste aos dados experimentais.

No tocante aos experimentos isotérmicos, é possível concluir que o aumento da temperatura influencia negativamente a adsorção, indicando a ocorrência de um processo exotérmico. Temos ainda que todos os modelos isotérmicos apresentaram baixos erros médios relativos (ARE %) e baixos valores para o critério de AIC, indicando que houve um ótimo ajuste. O modelo de Langmuir apresentou um ótimo ajuste e baixo erro médio relativo, alcançando uma capacidade máxima de adsorção de 10,4 mg de adsorbato por grama de adsorvente para o carvão de 0,1 mm, na condição de 30° C de temperatura e concentração inicial de 50 mg/L de Paracetamol.

A análise e cálculo dos parâmetros termodinâmicos confirmou se tratar de um processo de adsorção exotérmico, levando em conta o valor negativo encontrado para a variação de entalpia (ΔH°). Também foi possível inferir a partir dos valores calculados para a energia livre de Gibbs (ΔG°), que temos a predominância de um processo de fissorção, fato que também corrobora com os bons ajustes encontrados nos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem relacionados a este estudo.

A simulação do processo em uma coluna de leito fixo no *Aspen Adsorption V8.8* mostrou a importância e utilidade da modelagem computacional para prever o comportamento do processo adsorptivo em um processo contínuo. Quando comparado a outros trabalhos relacionados ao carvão ativado de ossos bovinos na literatura, temos que o estudo apresentou resultados compatíveis com a realidade. Simulando a coluna já utilizada em outros experimentos do LASSOP, temos que o carvão de ossos bovinos conseguiu realizar um tratamento satisfatório do efluente com carga de Paracetamol. Vale lembrar que ainda não existe legislação ambiental específica no Brasil acerca do descarte desse tipo de poluente em águas superficiais.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar a aplicação prática e estudo do processo em leito fixo.
- Estudar o comportamento de dessorção e regeneração do adsorvente de modo a verificar a estabilidade mecânica do material.
- Realizar um novo estudo para o mesmo adsorvente utilizando outros contaminantes.
- Estudar o comportamento adsorptivo em meio contínuo na presença de mais de um contaminante ao mesmo tempo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA, F. **Uso do carvão ativado de ossos bovinos como agente adsorvente para remoção do herbicida 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético)**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas, 2022.

BERNEGOSSI, A.; OGURA, A.; CASTRO, G. et al. **Contaminação emergente de cafeína em ambientes tropicais: aspectos ecotoxicológicos aplicados à gestão dos recursos hídricos**. Universidade de São Paulo, 2019.

BORGES, M.J.; GALBIATTI, J.A.; AMARAL, L.A.; FERRAUDO, A.S. **Análise de indicadores biológicos em cursos d'água urbanos, protegidos por interceptores de esgoto: estudo de caso**. Foz do Iguaçu, PR, 2002, p. 7-10

BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil chemistry**. New York: John Wiley, 329p, 1979.

COLIN-BENOIT, E.; FRIOLET, R.; RUSCA, M.; TETA, D.; GOBIN, N. **Intoxication sévère à la caféine traitée par hémodialyse et hémodiafiltration**. *Néphrologie & Thérapeutique*, v. 13, p. 183-187, 2017.

CRESTANA; S. **Estudo do descarte residencial de medicamentos vencidos na região de Paulínia SP**. Faculdade de Paulínia (FACP) – Paulínia, 2011.

DE MELO BARROS, Dayane et al. **Disruptores Endócrinos e sua influência na saúde humana**. *Brazilian Journal of Development*, v. 5, n. 11, p. 24211-24225, 2019.

DE MELO BARROS, D. et al, **Disruptores Endócrinos e sua influência na saúde humana**, *Brazilian Journal of Development*, Curitiba, v. 5, n. 11, 2019.

DOS SANTOS, K. J. L., DE SOUZA DOS SANTOS, G., DE SÁ, Í. M. G. L., IDE, A. H., DA SILVA DUARTE, J. L., VIEIRA DE CARVALHO, S. H., MEILI, L. *Wodyetiabifurcata* Biochar for methylene blue removal from aqueous matrix. **Bioresource Technology**, 122093, 2019.

EICKHOFF, P.; HEINECK, I.; SEIXAS, L.J. **Gerenciamento e destinação final de medicamentos: uma discussão sobre o problema**. *Revista Brasileira de Farmácia*, v. 90, 2009.

EL HADDAD, M., REGTI, A., LAAMARI, M. R., SLIMANI, R., MAMOUNI, R., ANTRI, S. E., & LAZAR, S. **Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions**. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 533–540, 2014.

ERDOĞAN, S., ÖNAL, Y., AKMIL-BAŞAR, C., BILMEZ-ERDEMOĞLU, S., SARICI-ÖZDEMİR, Ç., KÖSEOĞLU, E., & İÇDUYGU, G. **Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation**. *Applied Surface Science*, 252(5), 1324–1331, 2005.

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**, 162(2-3), 616-645, 2009.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, vol. 156, p. 2-10, 2010.

FERREIRA, R. **Mecanismo de adsorção de Paracetamol em carvões nacionais**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Engenharia Química, 2015.

GEORGIN, J.; FRANCO, D. S. P.; GRASSI, P.; TONATO, D.; PICCILLI, D. G. A.; MEILI, L.; DOTTO, G. L. Potential of Cedrella fissilis bark as an adsorbent for the removal of red 97 dye from aqueous effluents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 19207–19219, 2019.

GOULART, F. **Contaminantes Emergentes em um País Emergente**. Dissertação de mestrado em ciências ambientais, Universidade Federal do Paraná. Paraná, 2017.

GÜLEN, J.; ASLAN, S. Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid from Aqueous Solution Using Carbonized Chest Nut as Low Cost Adsorbent: Kinetic and Thermodynamic. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie**, v. 234, n. 3, p. 461–484, 2020.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 147, p. 401-411, 2007.

HENRIQUE, D. **Conchas de *Mytella falcata* calcinadas como adsorvente alternativo para remoção eficiente do antibiótico rifampicina de soluções aquosas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas, 2020.

HU, H.; XU, K. Physicochemical technologies for HRPs and risk control. **High-Risk Pollutants in Wastewater**, p. 169–207, 2020.

KLEYWEGT, S. et al. **The contribution of pharmaceutically active compounds from healthcare facilities to a receiving sewage treatment plant in Canada**. Environmental Technology and Chemistry. v. 35. n. 4, p 850-862, abr. 2016.

LANGMUIR, **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**. J. Am. Chem. Soc. 40 1361–1403, 1918.

LEITE, S.; VIEIRA, M.; VEBER A.P. **Estudos de utilização de medicamentos: uma síntese de artigos publicados no Brasil e América Latina**, UNIVALI, Centro de Informações sobre Medicamentos de Santa Catarina. Itajaí. 2008.

LONAPPAN, L. et al. **Diclofenac and its transformation products: environmental occurrence and toxicity-a review**. Environment International, v. 96, p. 127-138, 2016.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. [s.l.] McGraw-Hill, 1993.

METCALF & EDDY. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5. ed. Porto Alegre, RS: AMGH, 1980 p. ISBN 978-85-8055-523-3, 2016.

MEILI, L.; SILVA, T. S.; HENRIQUE, D. C.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; FONSECA, E. J. S.; ALMEIDA, A. R. F.; DOTTO, G. L. Ouricuri (*Syagrus coronata*) fiber: A novel biosorbent to remove methylene blue from aqueous solutions. **Water Science and Technology**, v. 75, n. 1, p. 106–114, 2017.

MLONJIC, S. **A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption**. Journal Of The Serbian Chemical Society, [s1], v. 72, n. 12, p 1363-1367, 2007.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL C.; RAPHAEL D. A.; **Contaminantes emergentes em matrizes marinhas do Brasil: ambientes atuais e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios**. Química Nova , v. 40, p. 1094-1110, 2017.

MONTAZEROLGHAEM, M.; AGHAMIRI, M.; TALAIE, M. R.; TANGESTANINEJAD, S. A comparative investigation of CO₂ adsorption on powder and pellet forms of MIL-101. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 72, p. 45–52, 2017.

MORIN-CRINI, N.; LICHTFOUSE, E.; FOURMENTIN, M. et al. **Removal of emerging contaminants from wastewater using advanced treatments. A review**. Environ Chem Lett 20, 1333–1375, Université Bourgogne Franche-Comté, 2022.

MU, T.-H.; SUN, H.-N. Sweet Potato Leaf Polyphenols: Preparation, Individual Phenolic Compound Composition and Antioxidant Activity. **Polyphenols in Plants**, p. 365–380, 2019.

MURANAKA, C.T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NAPOLEÃO, D. **Avaliação e tratamento de fármacos oriundos de diferentes estações de tratamento empregando processos oxidativos avançados**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2015.

PETROVIĆ, M.; FARRÉ, M.; DE ALDA, M. L.; PEREZ, S.; et al. **Recent trends in the liquid chromatography–mass spectrometry analysis of organic contaminants in environmental samples**. Journal of Chromatography A, v. 1217, 2010.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C RED N° 40 Binding by chitosan. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 2, p. 295–304, 2011.

RAMOS, H.; CRUVINEL V.; MEINERS M. et al. **Descarte de medicamentos: uma reflexão sobre possíveis riscos sanitários e ambientais**. Ambiente & Sociedade. São Paulo, 2017.

RIBEIRO, V. **Uso de Carvão de Osso Bovino na Defluoretação de Água para Uso em Abastecimento Público**. Dissertação Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

RIVERA-OLIVER, M.; DÍAZ-RÍOS, M. **Using caffeine and other adenosine receptor antagonists and agonists as therapeutic tools against neurodegenerative diseases: a review.** *Life Sciences*, v. 101, p. 1-9, 2014.

ROVERI, V.; Bérigamo, T.R.; Guimarães, L.L.; Correia, A.T. **A presença de Cafeína em águas superficiais brasileiras representa um risco ecológico?**. Encontro Nacional de Pós-Graduação, VIII.v. 3, n. 1, p. 236-240, 2019.

RUTHVEN, D. M. **Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids.** *Mol Sieves*, v. 7, p. 1 – 43, 2008.

SONI, R.; BHARDWAJ, S.; SHUKLA, D. P. **Various water-treatment technologies for inorganic contaminants: current status and future aspects.** [s.l.] INC, 2020.

SANTOS, L.H.M.L.M.; ARAÚJO, A.N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUEMATOS, C.; MONTENEGRO. **Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 45-95, 2010.

SARUCHI; KUMAR, V. Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb+2 ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 316–329, 1 mar. 2019.

SCHMIDT, L.F. **Avaliação da remoção da concentração de Diclofenaco de sódio em solução aquosa através do processo de adsorção utilizando carvão ativado proveniente de folhas de abacateiro (*Persea americana Mill*),** Universidade Federal de Santa Catarina, 2022.

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

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671–2682, 2016.

VERLICCHI, P.; AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. **What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? — an overview and a discussion on perspectives.** *Science of the Total Environment*, v. 514, p. 467–491, 2015.

WU, S.; ZHANG, L.; CHEN, J. **Paracetamol in the environment and its degradation by microorganisms.** *Applied microbiology and biotechnology*, v. 96, n. 4, p. 87584, nov. 2012.

YAGUB, M. T., SEN, T. K., AFROZE, S., & ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in colloid and interface science**, 209, 172-184, 2014.

YANG, X.; AL-DURI, B. **Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, n. 1, p. 25-34, 2005.

ZIYLAN, A.; INCE, N. H. **Ozonation-based advanced oxidation for pre-treatment of water with residuals of anti-inflammatory medication.** *Chemical engineering journal*, 2013.

ZUIM, D.R. **Estudo da adsorção de componentes do aroma do café (Benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2010.