

FUNCIONALIZAÇÃO ÁCIDA DE CARVÃO ATIVADO DE DENDÊ NA REMOÇÃO DE PARACETAMOL

B. A. MASSIAS², H.H.C. LIMA^{1*}, R. C. FERREIRA¹, P. A. ARROYO¹, M. A. S. D. BARROS¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química

²Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

*e-mail: hugolima22@hotmail.com

RESUMO

No intuito de investigar as características de adsorção de paracetamol em carvão ativado, o carvão ativado de dendê foi tratado com 1 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico a 40°C. As propriedades texturais como área de superfície específica, volume de poros, volume de microporos e diâmetro médio de poro foram realizadas para caracterizações texturais e para caracterização química a titulação de Boehm, ponto de carga foram empregados e espectroscopia no infravermelho. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram empregados para expressar o mecanismo de adsorção. Para correlacionar os dados de equilíbrio foram ajustadas as isotermas de Langmuir e de Freundlich. Após a funcionalização ácida, ocorreu o decréscimo da área de superfície específica e do volume de poros. A superfície do carvão após a funcionalização apresentou maior quantidade de grupos ácidos. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem e a isoterma de Langmuir representam melhor os dados experimentais cinéticos e de equilíbrio, tanto para CAD como para CADSO₄ assim caracterizando adsorção em monocamada.

Palavras chaves: Carvão Ativado, Paracetamol, Tratamento Ácido, Adsorção;

1 INTRODUÇÃO

Os fármacos fazem parte uma classe emergente de contaminantes, os quais, estão recebendo atenção considerável devido aos impactos ambientais que causam (FENT, WESTON e CAMINADA, 2006).

A ocorrência destes contaminantes no ambiente pode acontecer através de diferentes fontes, tais como, a excreção de parte dos fármacos não absorvidos pelo corpo humano, o descarte inadequado de medicamentos não utilizados, e até mesmo durante a produção dos fármacos (VILLAESCUSA et al., 2011).

Como são frequentemente encontrados em águas residuais e em estações de tratamento de esgoto em níveis de ng L⁻¹ e µg

L⁻¹, os processos convencionais das estações de tratamentos não são capazes de remover ou degradar esses compostos, já que apresentam estrutura química estável e não são biodegradáveis (DUCLAUX, et al. 2013; MOREIRA, et al. 2010; FENT, WESTON e CAMINADA, 2006).

Os fármacos são detectados com maior frequência, pois os medicamentos como o paracetamol, além de serem empregados para o tratamento de dores leves e moderadas, podem ser comercializados sem prescrição médica (BARCELÓ et al. 2008). Assim como outros medicamentos, o paracetamol é absorvido pelo organismo e cerca de 58 a 68% do fármaco é eliminado através da urina (MUIR et al.1997).

Embora os resíduos fármacos não estejam regulamentados nas diretrizes de água em todo mundo, há uma crescente preocupação da comunidade científica em relação à saúde pública e ao impacto ambiental provocados por essas substâncias como reportados nos estudos de DUCLAUX, et al. 2013; MASTRAGOSTINO et al. 2009; MESTRE et al. 2014, BACCAR et al. 2012.

Segundo VILLAESCUSA et al. (2011), para a remoção de fármacos das águas residuais deve-se utilizar tecnologias avançadas, tais como a ozonização, processo de oxidação avançada, osmose inversa, filtração por membrana e adsorção em carvão ativado.

A adsorção tem-se mostrado eficiente para a remoção de diversos fármacos, e dentre eles, do paracetamol. De fato, isto acontece devido à forte interação entre a composição da superfície e as propriedades químicas do carvão mesmo em diferentes temperaturas e valores de pH (TERZYK e RYCHLICKI, 2000).

Como há diferentes origens de carvão ativado tem-se investigado aqueles que possam propiciar elevados índices de remoção e que sejam de fácil obtenção e de baixo custo. Além disso, diversos estudos indicam que a funcionalização do carvão altera suas propriedades tanto texturais quanto químicas e podem modificar o mecanismo de adsorção (COUTO-JR, et al. 2015).

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi verificar a remoção de paracetamol em carvão de origem nacional, obtido a partir do coco de dendê. Também foi avaliada a alteração da adsorção do fármaco com o carvão funcionalizado com ácido sulfúrico.

2.0 MATERIAS E MÉTODOS

2.1 Preparação do Carvão Ativado

O carvão ativado de coco de dendê (CAD) cedido pela empresa Bahiacarbon Agro Ind. (Bahia, Brasil) foi triturado e peneirado com diâmetro médio dos poros de 181 ± 31 milímetros. Após o peneiramento, o CAD foi lavado com água deionizada a 80°C e seco em estufa de circulação de ar a 45°C . Amostras de CAD foram funcionalizadas com 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 durante 6 horas a 40°C , lavado novamente com água deionizada dando origem, portanto à amostra CADSO₄ (LI, et al. 2013 adaptado).

2.2 Caracterização dos Carvões Ativados

2.2.1 Adsorção e Dessorção de N_2

As análises de adsorção e dessorção foram feitas utilizando o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020. As amostras foram submetidas a vácuo de $2 \mu\text{mHg}$ e temperatura de 300°C durante 4 horas afim de se garantir ausência de contaminantes. A adsorção e dessorção de nitrogênio foi realizada a temperatura de 77 K . A partir dos dados de adsorção e dessorção foi possível calcular as propriedades texturais do carvão ativado, tais como, área específica, distribuição de volume de poros, diâmetro médio dos poros e o volume de microporos.

2.2.2 Titulação de Boehm

Para quantificação dos grupos funcionais presente na superfície dos carvões ativados, tais como lactona (R-OCO), fenol (R-OH), carboxílicos (R-COOH), foi quantificado utilizando método de BOEHM (1994)

2.2.3 Ponto de Carga Zero

A determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do carvão ativado foi baseada na metodologia proposta REGABULTO e JAIME (2004) em que PCZ representa o valor do pH quando a carga da superfície do carvão ativado é zero. O pH_{pcz} depende das propriedades químicas e eletrônicas dos

grupos superficiais do carvão ativado (SHAKAR et al., 2014).

2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com transformada Fourier

Para obtenção dos espectros no infravermelho utilizou-se o espectrofotômetro da BRUKER, modelo Vertex 70v. Os carvões ativados foram secos em estufa por 24 horas a 100°C. Posteriormente, os carvões ativados foram macerados com KBr numa proporção de 99,9% de KBr e 0,1% de carvão. O espectro de leitura variou na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} e 128 varreduras.

2.3 Ensaios Cinéticos de Adsorção

Para os ensaios de cinética de adsorção, 20 mL de solução de paracetamol a 50 mg L^{-1} foram misturados com 10 mg de cada amostra de carvão ativado. Os sistemas assim formados foram submetidos à agitação em banho Dubnoff a 150 rpm a 25 °C. Após tempos pré-definidos, os sistemas foram filtrados e as concentrações iniciais e residuais de paracetamol foram analisadas no espectrofotômetro de UV-VIS (UVmini-1240 Shimadzu) no comprimento de onda de 245 nm (HOTZA et al.2014).

Os ensaios cinéticos foram realizados em triplicata e a quantidade adsorvida de paracetamol foi calculada pelo balanço material.

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)v}{m} \quad 1$$

A cinética de adsorção do paracetamol foi modelada usando expressões matemáticas que incluem a cinética de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), cinética de pseudo-segunda ordem (McKAY e HO, 1999).

A equação de cinética de pseudo-primeira ordem descrita por Lagergren é expressa pela Equação 2.

$$q_t = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t}) \quad 2$$

A equação de cinética de pseudo-segunda ordem é expressa pela Equação 3.

$$q_t = \frac{q_{eq}^2 K_2 t}{1 + q_{eq} K_2 t} \quad 3$$

2.4 Ensaios de Isotermas de Adsorção

Para os ensaios de equilíbrio, 7 a 40 mg de CAD ou CADSO4 foram adicionados a 20 mL de solução de paracetamol de concentração 50 mg.L^{-1} . Os ensaios foram realizados em banho Dubnoff e também a 25 °C, sob agitação de 150 rpm em triplicata. Após atingir o tempo de equilíbrio determinado pela cinética, as amostras foram filtradas, a concentração final e a quantidade de paracetamol adsorvido obtida pela Equação 1.

Os dados experimentais foram analisados aplicando os modelos de isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906).

O modelo de Langmuir, descrito pela equação 4, parte do pressuposto de que a atração entre o adsorbato e a superfície do adsorvente baseia-se em forças de van der Waals, ocorrendo adsorção em sítios específicos do adsorvente sem a interações entre as moléculas adsorvidas, formando uma monocamada com energia de adsorção envolvida igual para todos os sítios de adsorção (Langmuir,1918).

$$q_e = \frac{q_{max} K_L c_{eq}}{1 + K_L c_{eq}} \quad 4$$

O modelo empírico da isoterma de Freundlich, expressa pela equação 5, considera o sólido heterogêneo e a existência da formação de multicamada os quais possuem diferentes energias adsorptivas, assim não ocorrendo a saturação da superfície (FREUNDLICH, 1906).

$$q_s = K_F c_{eq}^{\frac{1}{n}}$$

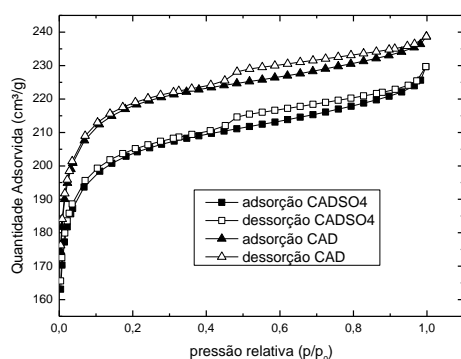
5

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização dos Carvões Ativados

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, Figura 1, para CAD e CADSO4 são bastante semelhantes. Ambas as isotermas são do tipo I de acordo com a classificação da IUPAC, ou seja, os adsorventes são microporosos com contribuição de mesoporos, já que possuem histerese do tipo H4, em pressões relativas acima de 0,5.

Figura 1- Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para as amostras de CAD e CADSO4.



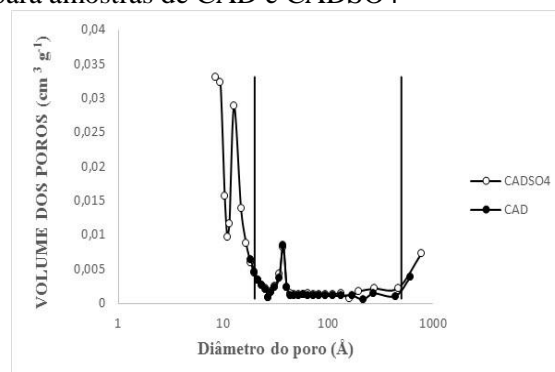
Fonte: Autor (2015)

A Figura 2 apresenta a distribuição de tamanho de poros. Observa-se que o tratamento ácido promoveu diminuição do volume de microporos. De fato, pelo método BJH, o diâmetro médio caiu de 34,50 Å para CAD e para 13,60 Å para CADSO4, o que está coerente com as isotermas apresentadas na Figura 1, em que CADSO4, adsorveu menor quantidade de N₂ e possui menor área.

A Tabela 1 resume algumas das características texturais dos adsorventes. A funcionalização diminuiu a área superficial do carvão. Após a funcionalização, ocorreu um decréscimo do volume total de poros de

CADSO4 (0,355 cm³ g⁻¹). No CAD (0,369 cm³ g⁻¹) apresenta uma contribuição de 77% de microporos, e no CADSO4 a contribuição é de 74%, portanto a funcionalização não afetou a contribuição de microporos e mesoporos.

Figura 2- Distribuição de Tamanho de Poros para amostras de CAD e CADSO4



Fonte: Autor (2015)

Tabela 1 - Características Texturais de CAD e CADSO4

Amostra	CAD	CADSO4
A _{BET} (m ² g ⁻¹)	671±22	629±20
V _{total} (cm ³ g ⁻¹)	0,369	0,355
V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	0,082	0,089
V α _{micro} (cm ³ g ⁻¹)*	0,287	0,266
V α _{ultra} (cm ³ g ⁻¹)*	0,207	0,207
V α _{super} (cm ³ g ⁻¹)*	0,08	0,071
D. Poro (BJH) (Å)	34,50	13,60

Fonte: Autor (2015) *método de α_s

Segundo Li et al. (2013) o decréscimo da área pode estar relacionado a erosão na parte interna do carvão ativado e da oxidação da superfície, causado pela presença de H₂SO₄. A diminuição do volume total de poros está relacionada a fatores, tais como, o bloqueio da entrada dos poros por grupos funcionais contendo oxigênicos ou pela destruição das paredes pelo tratamento oxidante e também pelo alargamento dos poros (LIU, LIU, e LI, et al. 2011).

O valor de pH_{pcz} do CADSO4 (pH_{pcz} = 3,61) é inferior comparado com o CAD (pH_{pcz} = 6,6). Tal fato é consequência da maior quantidade de grupos funcionais ácidos e

menor quantidade de grupos básicos presentes na superfície do CADSO₄, como pode ser visto pelos resultados da titulação do método de Boehm apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Titulação de Boehm de CAD e CADCL

Amostra	CAD	CADCL
GC (meq g ⁻¹)	1,096	2,637
GF (meq g ⁻¹)	0	1,713
GL (meq g ⁻¹)	0,053	0,424
GTA (meq g ⁻¹)	1,149	4,773
GB (meq g ⁻¹)	0,768	0,449

Fonte: Autor (2015)

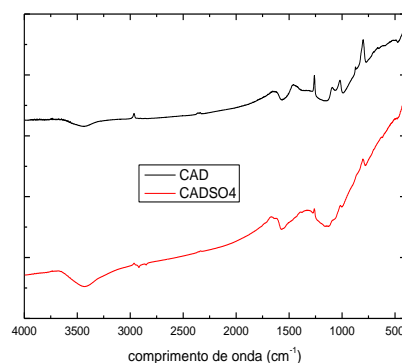
Em geral, a titulação de Boehm está de acordo com as medidas do pH_{pcz}. O CAD contém grupos superficiais tais como, grupos carboxílicos (GC, 1,096 meq g⁻¹) e lactônicos (GL, 0,053 meq g⁻¹) e grupos básicos (GB, 0,768 meq g⁻¹) e após a funcionalização há a eliminação de impurezas inorgânicas e o aumento dos grupos ácidos da superfície do carvão (NEVSKAIA et al., 2004). Assim sendo, a titulação de Boehm torna-se mais sensível à detecção destes grupos, como evidenciado no CADSO₄, em que ocorre o aumento dos grupos carboxílicos (GC, 2,637 meq g⁻¹) e lactônicos (GL, 0,424 meq g⁻¹) além da presença de grupos fenólicos (GF, 1,713 meq g⁻¹) e diminuição dos grupos básicos (GB, 0,449 meq g⁻¹).

O fato dos grupos carboxílicos aumentarem mais do que dos outros grupos ácidos está relacionada à capacidade de oxidação do ácido utilizado na funcionalização. Portanto, quanto maior a oxidação, maior será a quantidade de grupos carboxílicos presentes na superfície do carvão (HUANG, LI e CHEN, 2008; LIU, LIU, e LI, et al. 2011).

O espectro no infravermelho para os dois adsorventes estão apresentados na Figura 3. Os espectros no infravermelho para os adsorventes são semelhantes, na região de 3437 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação O-H, em 1570 cm⁻¹ referente ao estiramento

da dupla ligação C=C, em 1136 cm⁻¹ referente ao estiramento de C-O-C. Após a funcionalização com ácido sulfúrico, observa-se um pico na região entre 1142-1116 cm⁻¹ que indica a introdução de grupos sulfônicos (HUANG, LI e CHEN, 2008; LIU, LIU, e LI, et al. 2011; Li, et al. 2013).

Figura 3- Espectro no infravermelho para CAD e CADSO₄



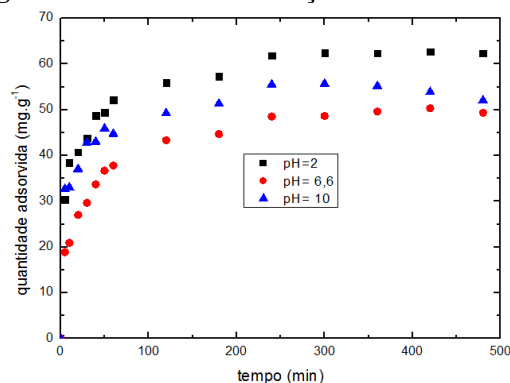
Fonte: Autor (2015)

3.2 Cinética de Adsorção de Paracetamol

A cinética de adsorção de paracetamol para os dois carvões ativado, CAD e CADSO₄ foram realizados para estudar o mecanismo de adsorção do paracetamol. Os resultados estão expostos nas figuras 4 e 5.

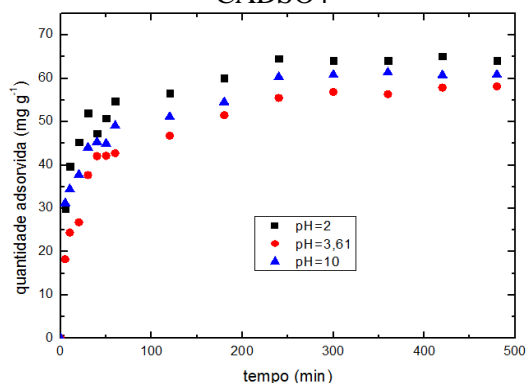
Nas figuras 4 e 5 pode ser visto que o sistema atingiu o equilíbrio em 240 minutos e que no início ocorreu uma adsorção rápida, devido à maior disponibilidade de sítios na superfície dos carvões ativados.

Figura 4- Cinética de adsorção de CAD



Fonte: autor (2015)

Figura 5- Cinética de adsorção de CADSO4



Fonte: autor (2015)

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e os ajustes estão dispostos na Tabela 4.

Na tabela 4, nota-se que para ambos os carvões o modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais, pois apresentaram maior valor de R^2 . Além disso, os parâmetros obtidos possuíam valores baixos de desvio e a quantidade adsorvida no equilíbrio assemelham-se aos resultados experimentais apresentados na Tabela 3.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi aplicado com sucesso para a

Tabela 4- Parâmetros cinéticos para CAD e CADSO4

Carvão Ativado	Modelo Cinético	Parâmetros	pH=2	pH=pH _{pcz}	pH=10
CAD	Pseudo-primeira ordem	q_{eq} (mg g ⁻¹)	57,64±2,11	46,87±1,64	50,30±1,81
		K_1 (min ⁻¹)	0,082±0,017	0,0328±0,005	0,115±0,026
		R^2	0,8558	0,9086	0,8379
	Pseudo-segunda ordem	q_{eq} (mg g ⁻¹)	61,66±1,45	50,24±1,22	53,72±1,38
		K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	2,06.10 ⁻³ ±0,0003	1,22.10 ⁻³ ±0,0001	0,00313±0,0006
		R^2	0,9551	0,9740	0,9684
CADSO4	Pseudo-primeira ordem	q_{eq} (mg g ⁻¹)	59,06±1,85	54,05±1,75	54,63±1,67
		K_1 (min ⁻¹)	0,0968±0,018	0,0381±0,00508	0,0818±0,018
		R^2	0,8877	0,9254	0,8270
	Pseudo-segunda ordem	q_{eq} (mg g ⁻¹)	63,29±1,26	58,37±1,33	58,55±1,67
		K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0022 ±0,00033	9,88.10 ⁻⁴ ± 1,3.10 ⁻⁴	0,0021±0,00044
		R^2	0,9668	0,9620	0,9357

Fonte: autor (2015)

Na Tabela 3 observa-se a quantidade máxima adsorvida para ambos os carvões. Em ambos os pH estudados, a quantidade máxima adsorvida foi superior para o CADSO4, devido à presença de grupos funcionais ácidos presentes na superfície do carvão ativado.

Nota-se que em solução ácida, pH=2, ocorreu a maior remoção de paracetamol, tanto para o CAD e para CADSO4. Nota-se que a maior remoção ocorreu no CADSO4 em que a quantidade máxima adsorvida foi de 65,16 mg.g⁻¹.

Tabela 3- Quantidade máxima adsorvida para CAD e CADSO4

Amostra	$q_{máx}$ CAD(mg.g ⁻¹)	$q_{máx}$ CADSO4(mg.g ⁻¹)
pH=2	62,36	65,16
pH=pH _{pcz}	49,61	58,18
pH=10	55,70	61,40

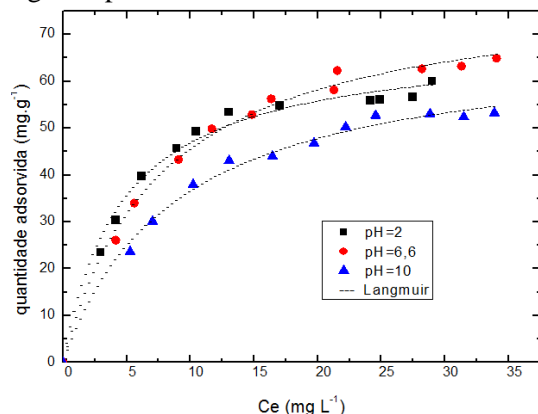
Fonte: Autor (2015)

adsorção de fármacos como o Ibuprofeno (ANIA, et al 2010), corantes como o azul de metileno (ALMEIDA, et al. 2011), fenol (DIN, HAMEED e AHMAD, 2009) e metais, como o chumbo (NADEEM et al. 2006) e cromo (IV) (PARK e JANG, 2002). Este tipo de modelo cinético indica interações envolvendo o processo de quimissorção (McKAY e HO, 1999).

3.3 Isoterma de Adsorção de Paracetamol

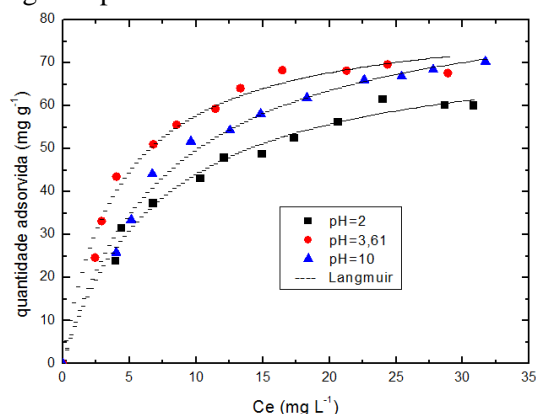
As isotermas de adsorção de paracetamol nos carvões ativados estudados em solução de pH=2, pH=pH_{pcz} e pH=10 e os ajustes da isoterma de Langmuir são apresentados nas Figuras 6 e 7.

Figura 6- Isoterma de Adsorção e ajuste de Langmuir para CAD



Fonte: Autor (2015)

Figura 7- Isoterma de Adsorção e ajuste de Langmuir para CADSO4



Fonte: Autor (2015)

As isotermas obtidas por ambos adsorventes são do tipo L de acordo com a classificação de GILES et al. (1960), com curvatura côncava em relação à abcissa. Neste tipo de isoterma ocorre a diminuição dos sítios de adsorção disponíveis quando a concentração da solução aumenta. A isoterma do tipo L tem como característica de sistema em que o adsorbato apresenta alta afinidade para o adsorvente.

Analisando as Figuras 6 e 7, nota-se que para a maior quantidade de paracetamol adsorvida ocorreu em pH_{pcz} e $pH=10$ para o CAD e CADSO4, respectivamente.

Tabela 5- Quantidade máxima adsorvida nas isotermas de CAD e CADSO4

Amostra	$Q_{máx}$ CAD ($mg\ g^{-1}$)	$Q_{máx}$ CADSO4 ($mg\ g^{-1}$)
pH=2	60,20	61,66
pH= pH_{pcz}	64,95	69,62
pH=10	53,27	70,28

Fonte: Autor (2015)

Os dados experimentais foram analisados nos modelos de Langmuir e Freundlich e os parâmetros obtidos estão dispostos na Tabela 6.

Em todos os casos, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, uma vez que os valores de R^2 foram mais próximos a 1 e os parâmetros apresentaram baixos valores de desvios.

Tabela 6- Parâmetros das Isotermas de Langmuir e de Freundlich para CAD e CADSO4

Carvão Ativado	Isoterma	Parâmetros	pH=2	pH= pH_{pcz}	pH=10
CAD	Langmuir	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	68,86±1,75	80,60±1,82	68,97±1,99
		b ($L\ mg^{-1}$)	0,213±0,020	0,129±0,009	0,112±0,010
		R^2	0,9890	0,9944	0,9921
	Freundlich	K_F [$mg\ g^{-1}(mg\ L^{-1})^{-1/n}$]	22,14±2,35	19,37±2,002	15,35±1,65
		$1/n$	0,301	0,357	0,369
		R^2	0,9528	0,9707	0,9736
CADSO4	Langmuir	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	75,78±2,48	81,78±2,43	88,22±2,63
		K_L ($L\ mg^{-1}$)	0,138±0,013	0,239±0,025	0,128±0,011
		R^2	0,9884	0,9854	0,9909
	Freundlich	K_F [$mg\ g^{-1}(mg\ L^{-1})^{-1/n}$]	17,92±1,54	26,49±2,85	19,83±2,086
		$1/n$	0,371	0,310	0,380
		R^2	0,9773	0,9422	0,9683

Fonte: Autor (2015)

Ao comparar a quantidade máxima adsorvida, Tabela 5, com a quantidade máxima de Langmuir, Tabela 6, nota-se que para ambos os casos a quantidade máxima adsorvida não foi experimentalmente atingida.

Os valores de K_L , apresentados na Tabela 6, mostram que o carvão CADSO4 apresentou maior afinidade para a adsorção de paracetamol do que o CAD já que as isotermas de CADSO4 apresentam maiores valores de K_L para os três valores de pH estudados. Portanto, cada molécula de paracetamol está ligada a somente um sítio específico dos carvões, e não ocorrendo interações entre as moléculas de paracetamol, assim formando uma monocamada, característica de isotermas que seguem o modelo de Langmuir.

Após a funcionalização as moléculas de paracetamol pode-se interagir com grupos ácidos como os carboxílicos, fenólicos e lactônicos presentes na superfície do carvão ativado funcionalizado, assim a quantidade máxima adsorvida é maior, como representado pelas tabelas 3 e 5

4.0 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados nesse estudo mostram que após a funcionalização com ácido sulfúrico as características texturais e químicas são modificadas. Ocorre o decréscimo da área de superfície específica, do volume de poros e de microporos e o aumento dos grupos ácidos presentes na superfície do carvão. A capacidade de adsorção de paracetamol foi superior para o carvão ativado funcionalizado. Tanto para CAD e CADSO4, o modelo de pseudo-segunda ordem e a equação de Langmuir podem representar os dados experimentais cinéticos e de equilíbrio, respectivamente, assim caracterizando uma adsorção em multicamada.

NOMENCLATURA

CAD- Carvão ativado de Dendê
CADSO4 - Carvão ativado de Dendê funcionalizado com ácido sulfúrico
qt- Quantidade adsorvida no equilíbrio t (mg g^{-1})
 c_0, c_i - Concentração inicial e final (mg L^{-1})
 pH_{pcz} - pH de ponto de carga zero
 K_1 - Constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
 q_{eq} - Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1})
 K_2 - Constante cinética de pseudo-segunda ordem (min g mg^{-1})
 q_{max} - quantidade máxima adsorvida pelo modelo de Langmuir (mg g^{-1})
 C_{eq} - Concentração de equilíbrio (mg g^{-1})
 K_L - Constante de Langmuir (L mg^{-1})
 K_F - Constante de capacidade de adsorção de Freundlich [$\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$]
n- Intensidade de adsorção

REFERÊNCIAS

- ALMEIRA, Vitor C.; MORAES, Juliana C.G.; SILVA, Tais L.; MARTINS, Alessandro C.; GUILHERME, Marcos R.; KUNITA, Marcos H.; NOGAMI, Eurica M.; VARGAS, Alexandro M.M.; CAZETTA, André L.; NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. **Chemical Engineering Journal**. v.174 p.117–125, 2011
- BACCAR, R.; SARRÀ, M.; BOUZID, J.; FEKI, M.; BLÁNQUEZ, P.; Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. **Chemical Engineering Journal**. v.211-212, p.310-317, 2012
- BARCELÓ, D.; GENTILI, A.; PASTORI, F.; QUINTANA, J.B.; RODIL, R.; GANS, O.;

KORMALI, P.; ZUCCATO, E.; TERNES, T.A.; FINKI, G.; KNEPPER, T.; MULLER, J., ALENCASTRO, F.DE; BUDZINSKI, H.; MENACH, K.L.; LOOS, R.; OSVALD, P.; HEATH, E.; MARTINEZ, E.; KOSJEK, T.; GROS, M.; PETROVIC, M.; FARRÉ M.; First interlaboratory exercise on non-steroidal anti-inflammatory drugs analysis in environmental samples. **Talanta**. v.76, p.580-590, 2008

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

COUTO-JR, Osorio M.; MATOS, Inês; FONSECA, Isabel M.; ARROYO, Pedro A.; SILVA, Edson A.; BARROS, Maria A. S. D. Effect of Solution pH and Influence of Water Hardness on Caffeine Adsorption onto Activated Carbons. *Can. J. Chem. Eng.* v.93, p.68–77, 2015

DIN, Azam T.M.; HAMEED, B.H.; AHMAD, Abdul L.; Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. **Journal of Hazardous Materials**. V.161, p.1522–1529, 2009

DUCLAUX, Laurent; GUEDIDI, Hanen; REINERT Laurence; LÈVÊQUE, Jean-Marc; SONEDA, Yasushi, BELLAKHAL, Nizar. The effects of the surface oxidation of activated carbon, solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen. **Carbon**, v.54, p.432-443, 2013

FENT, Karl, WESTON, Anna A., CAMINADA, Daniel. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**. v.76, p.122-159, 2006

FREUNDLICH, H. Adsorption in Solution. **Phys. Chemie**. V. 57, p.384-410. 1906

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

HOTZA, Dachamir; IGLESIAS, Alberto; LLÓPIZ, Julio C.; TOBELLA, Jorge; GARCIA, Raquel; TACORONTE, Juan; REY-MAFULL, Carlos A. Comparative study of the adsorption of acetaminophen on activated carbons in simulated gastric fluid. **SpringerPlus**, v.3, p.48-60, 2014

HUANG, Chen-Chia; LI, Hong-Song; CHEN, Chien-Hung. Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia. **Journal of Hazardous Materials**. v.159, p.523-527, 2008

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**. v.24 p.1-39 1898

LANGMUIR, Irving. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **J. Am. Chem Soc.** V.40, p.1361-1403, 1918

LI, Liqing; LIU, Zheng; TANG, Lin; SHI, Rui; GU, Qingwei; LIANG, Xing, YAO, Xiaolong. Investigation of adsorption performance on 1,2-dichloroethane by heat and acid modified activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.1, p. 131-136, 2013

LIU, Junxin; LIU, Suqin; LI, Lin. Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal. *Journal of Hazardous Materials*. v.192, p. 683-690, 2011

MASTRAGOSTINO, Marina; SEMERARO, Domenica; BENINATI, Sabina. Adsorption of Paracetamol and Acetylsalicylic Acid onto commercial activated carbons. **Adsorption Science & Technology**. v.26, p.721-734, 2009

MCKAY, G.; HO, Y.S.; Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. **Process Biochemistry**. v.34 p. 451-465. 1999

MESTRE, Ana S.; PIRES, Ricardo A.; AROSO, Ivo; FERNANDES, Emanuel M.; PINTO, Moisés L.; REIS, Rui L.; ANDRADE, Marta A.; PIRES, João; SILVA, Susana P.; CARVALHO, Ana P. Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork: Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal. **Chemical Engineering Journal**. v.253, p.408–417, 2014

MOREIRA, Regina F. P. M.; JOSÉ, Humberto J.; YAMANAKA, Leonardo Y.; TAMBOSI, José L.; SCHRODER, Horst F. Recent Research data on the removal of pharmaceutical from sewage treatment plants (STP). **Química Nova**, v.33, p.411-420, 2010

MUIR N.; NICHOLS, J. D.; STILLINGS, M. R.; SYKES, J. Comparative bioavailability of aspirin and paracetamol. **Curr. Med. Res.**, v.13, 491-500, 1997

NADEEM, Muhammad; MAHMOOD, A.; SHAHID, S.A.; SHAH, S.S; KHALID, A.M.; McKAY, G. Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**. v. 138, p. 604-613, 2006.

PARK, Soo-Jin; JANG, Yu-Sin. Pore Structure and Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Mechanism and Rate of

Cr(VI). **Journal of Colloid and Interface Science**. v.249, p. 458-463, 2002

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

SARKAR, Ujjaini; BANERJEE, Debasree; CHAKRABORTY, Sayantani; ROY, Desasri. Removal of a cationic bisbiguanide using Functionalized Activated Carbons (FACs). **Process Safety and Environmental Protection**. v.92, p.957-972, 2014

TERZYK, Artur p.; RYCHLICKI, Gerhard. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaninophen (paracetamol) in vitro. The temperature dependence of adsorption at the neutral pH. **Colloids and Surfaces**. v.163, p. 135-150, 2000

VILLAESCUSA, Isabel; FIOL, Núria; POCH, Jordi; BIANCHI Antonio; BAZZICALUPI, Carla. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Desalination**, v.270, p.135-142, 2011

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Departamento de Engenharia Química e a Capes pelo suporte financeiro.