

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

DANIELA DA SILVA LEON BITENCOURT

**ADSORÇÃO DE IBUPROFENO POR CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO RESÍDUO
DA CASCA DA ACÁCIA-NEGRA (*Acacia mearsii* De Wild.)**

**Bagé
2023**

DANIELA DA SILVA LEON BITENCOURT

**ADSORÇÃO DE IBUPROFENO POR CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO RESÍDUO
DA CASCA DA ACÁCIA-NEGRA (*Acacia mearsii* De Wild.)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Gabriela Silveira da Rosa

**Bagé
2023**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do Sistema GURI
(Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

B624a Bitencourt, Daniela da Silva Leon

Adsorção de Ibuprofeno por Carvão Ativado Obtido do
Resíduos da Casca da Acácia-Negra (*Acacia mearnsii* De
Wild) / Daniela da Silva Leon Bitencourt.

62 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação)--
Universidade Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, 2023.

"Orientação: André Ricardo Felkl de Almeida".

1. Anti-inflamatório. 2. Adsorvatos. 3. Fármacos. 4.
Efluentes. 5. Carvão ativado. I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Pampa

DANIELA DA SILVA LEON BITENCOURT

**ADSORÇÃO DE IBUPROFENO POR CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO RESÍDUO
DA CASCA DA ACÁCIA-NEGRA (*Acacia mearnsii* De Wild.)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 13 de dezembro de 2023.

Banca examinadora:

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida
Orientador
UNIPAMPA

Prof.^a Dr.^a Gabriela Silveira da Rosa
Coorientadora
UNIPAMPA

Prof. Dr. Gabriel Henrique Justi

UNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **GABRIEL HENRIQUE JUSTI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 20/12/2023, às 12:23, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **ANDRE RICARDO FELKL DE ALMEIDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 20/12/2023, às 13:32, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **GABRIELA SILVEIRA DA ROSA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 21/12/2023, às 11:29, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1336493** e o código CRC **BA0CC67D**.

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Erico da Silva Gonçalves e Dirce Mara, que não mediram esforços para que eu pudesse chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pelas oportunidades colocadas em minha vida e por se fazer presente em todos os momentos difíceis, mas superados, graças a sua presença. Aos meus pais, Erico Gonçalves e Dirce Mara por todo suporte, amor, compreensão, e por me ajudarem nos momentos difíceis e nunca terem me deixado desistir de meus propósitos quando os obstáculos surgiam. Agradeço por serem meus exemplos de responsabilidade, respeito, humildade e tudo aquilo que contribuiu para quem eu sou hoje. Sem eles nada disso seria possível. A minha irmã Liciane Gonçalves por todo amor e carinho, que mesmo não estando mais entre nós sempre acreditou no meu potencial. Aos meus tios Viviane Tavares e Tiago Radman por todo suporte, amor, compreensão e por sempre torcerem e acreditarem no meu potencial durante essa trajetória. Ao meu orientador professor André Ricardo Felkl de Almeida e minha coorientadora professora Gabriela Silveira da Rosa, pela oportunidade, incentivo, pelo tempo e paciência a mim dedicados e pelos saberes compartilhados no percurso de elaboração deste trabalho que foram essenciais para a conquista deste resultado. Aos demais professores do curso de Engenharia Química, que contribuíram imensamente para minha formação. Aos técnicos do Laboratório, pela ajuda durante a elaboração deste trabalho, em especial a técnica Thays por sempre estar disposta a ajudar e nos contagiar com sua alegria diária e amizade. Gostaria de agradecer a todos os amigos que fiz durante a graduação, o qual sempre me incentivaram a prosseguir e a nunca desistir, obrigada por estarem presente nos momentos de angústias e alegrias. Em especial aos meus amigos e futuros colegas de profissão Paula da Cruz Pedroso, Matheus Rodrigues de Menezes Teixeira e Nicolas Oliveira Martins por todo apoio, carinho, companheirismo e momentos de descontração. Agradeço por terem tornado essa jornada mais leve. Agradeço também à Natallia Britto, pela amizade que criamos durante a pesquisa e pela imensa ajuda durante a realização deste trabalho, agradeço também a Laura Gomes, Tereza Rodrigues, Julio Chilanti e a Vitória Mesquita pela imensa ajuda na realização prática deste trabalho.

“O verdadeiro homem mede a sua força, quando se defronta com o obstáculo.”

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

O descarte inadequado de medicamentos em corpos hídricos pode ser relacionado a diversos problemas que afetam desde a saúde humana até a contaminação do ecossistema. No entanto, os métodos tradicionais não promovem uma remoção completa destes contaminantes. Um exemplo disso consiste o ibuprofeno, um anti-inflamatório utilizado no tratamento de dores e febre, que está frequentemente presente em estações de tratamento de efluentes, e que não é removido pelos processos de tratamento convencionais, sendo assim necessário o emprego de técnicas mais avançadas na remoção do mesmo. A acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) é plantada comercialmente no Rio Grande do Sul, tendo seu resíduo produzido pela extração do tanino, que constituem em torno de 35 a 45% da casca da acácia-negra, mostrando-se eficaz na adsorção, sendo promissor que o carvão ativado comercial para alguns adsorvatos como ibuprofeno, e diclofenaco sódico. Diante do que foi exposto, este trabalho tem como objetivo avaliar a remoção do ibuprofeno em meio aquoso pelo processo de adsorção, utilizando carvão ativado da casca da acácia negra proveniente do resíduo gerado da extração de tanino. O material foi moído, seco, impregnado com H_3PO_4 e seguida de pirólise em atmosfera inerte de nitrogênio para a produção do carvão ativado. O adsorvente foi caracterizado quanto sua massa específica, porosidade, diâmetro de partículas, e análise imediata de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo. Também foram feitas análises de TGA e DRX e MEV que apontaram que o adsorvente teve uma redução de cristalinidade e decomposição da hemicelulose após os tratamentos químico e térmico. Foram realizados ensaios de adsorção em batelada (cinética e isoterma) usando um *shaker* para remoção do contaminante presente em fase líquida e uma centrífuga para a separação do carvão ativado da solução, as absorbâncias das soluções foram lidas em um espectrofotômetro tendo comprimento de onda de 221 nm. O diâmetro de partículas do carvão ativado produzido foi de 116,4 μm e uma massa específica real de 1,4813 g/cm^3 . O carvão ativado produzido foi analisado em diferentes condições para a remoção do ibuprofeno, onde os resultados de cinética demonstraram que o modelo que melhor se ajustou foi o pseudo segunda ordem, atingindo o equilíbrio em 35 min. Já para a isoterma o modelo que melhor descreveu foi o modelo de Freundlich tendo um maior coeficiente de correlação (R^2) de 0,94. Com isso, foi possível estabelecer o

potencial de adsorção e a eficácia de remoção do ibuprofeno do efluente líquido, podendo ser um adsorvente muito promissor no tratamento desse tipo de contaminante emergente.

Palavras-chave: anti-inflamatório; adsorvatos; carvão ativado; fármacos; efluentes.

ABSTRACT

The improper disposal of medicines in water bodies can be related to several problems that affect from human health to the contamination of the ecosystem. However, traditional methods do not promote a complete removal of these contaminants. An example of this is ibuprofen, an anti-inflammatory used in the treatment of pain and fever, which is often present in effluent treatment plants, and which is not removed by conventional treatment processes, so it is necessary to use more advanced techniques in its removal. Black acacia (*Acacia mearnsii* De Wild) is commercially planted in Rio Grande do Sul, having its residue produced by the extraction of tannin, which constitute around 35 to 45% of the bark of black acacia, proving to be effective in adsorption, being promising that commercial activated carbon for some adsorbates such as ibuprofen, and diclofenac sodium. Given what has been exposed, this study aims to evaluate the removal of ibuprofen in an aqueous medium by the adsorption process, using activated carbon from the bark of black acacia from the residue generated from the extraction of tannin. The material was ground, dried, impregnated with H_3PO_4 and followed by pyrolysis in an inert atmosphere of nitrogen for the production of activated carbon. The adsorbent was characterized as its specific mass, porosity, particle diameter, and immediate analysis of moisture, ash, volatiles and fixed carbon. TGA and XRD and SMM analyses were also performed that pointed out that the adsorbent had a reduction in crystallinity and decomposition of hemicellulose after chemical and thermal treatments. Batch adsorption tests (kinetic and isotherm) were carried out using a shaker to remove the contaminant present in the liquid phase and a centrifuge for the separation of activated carbon from the solution, the absorbances of the solutions were read in a spectrophotometer with a wavelength of 221 nm. The particle diameter of the activated carbon produced was $116.4 \mu m$ and an actual specific mass of $1.4813 g/cm^3$. The activated carbon produced was analyzed in different conditions for the removal of ibuprofen, where the kinetic results showed that the model that best adjusted was the pseudo second order, reaching equilibrium in 35 min. For the isotherm, the model that best described was the Freundlich model having a higher

correlation coefficient (R^2) of 0.94. With this, it was possible to establish the potential for adsorption and the effectiveness of removing ibuprofen from the liquid effluent, and may be a very promising adsorbent in the treatment of this type of emerging contaminant.

Keywords: anti-inflammatory; adsorbates; activated charcoal; drugs; effluents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Possíveis caminhos dos fármacos no meio ambiente.....	22
Figura 2 – Estrutura molecular do ibuprofeno	24
Figura 3 – Demonstração do processo de adsorção.....	26
Figura 4 – Interações entre adsorvente e adsorvato.....	27
Figura 5 – Etapas da cinética de adsorção.....	28
Figura 6 – Os tipos de isoterma de adsorção.....	30
Figura 7 – Representação da estrutura do carvão ativado.....	33
Figura 8 – Tipos de poros de um carvão ativado.....	34
Figura 9 – Folhas (A), flores (B) e tronco (C) da acácia-negra.....	35
Figura 10 – Distribuição de acácia-negra no Rio Grande do Sul.....	36

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Modelos cinéticos de adsorção.....	29
Quadro 2 – Modelos de isoterma de adsorção.....	31
Quadro 3 – Classificação de poros.....	33
Quadro 4 – Estado da arte para produção de carvão ativado com resíduos lignocelulósicos.....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações de fármacos no meio ambiente.....	23
--	----

LISTA DE ABREVIATURA E FIGURAS

AINE – Anti-inflamatório não esteroide

GPEPSP – Grupo de Pesquisa e Engenharia de Processos e Sistemas Particulados

RENAME – Relação Nacional de Medicamentos

SETA – Sociedade Extrativa Tanino de Acácia Ltda

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

LISTA DE SÍMBOLOS

C – Constante de taxa de difusão intrapartícula, em mg g^{-1}

C_e – Concentração no equilíbrio, em mg L^{-1}

k_1 – Constante cinética de pseudoprimeira ordem, em min^{-1}

k_2 – Constante cinética de pseudosegunda ordem, em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$

k_f – Constante de *Freundlich*, em $(\text{mg g}^{-1})/(\text{mg}^{-1})^{1/n}$

k_{in} – Constante de taxa de adsorção do modelo de difusão intrapartícula, em $\text{mg L}^{-1/2} \text{min}^{-1/2}$

k_L – Constante de *Langmuir* no equilíbrio, em L mg^{-1}

k_s – Constante de equilíbrio, em L mg^{-1}

n – Constante da isoterma de *Freundlich*

Q_0 – Capacidade máxima de saturação na temperatura da isoterma, em mg g^{-1}

q_1 – Quantidade adsorvida no equilíbrio no modelo de pseudo- primeira ordem, em mg g^{-1}

q_2 – Quantidade adsorvida no equilíbrio no modelo de pseudo-segunda ordem, em mg g^{-1}

q_e – Quantidade adsorvida no equilíbrio, em mg g^{-1}

$q_{máx}$ – Quantidade máxima adsorvida, em mg g^{-1}

q_t – Quantidade adsorvida no tempo t , em mg g^{-1}

t – Tempo, em min

γ – Parâmetro de heterogeneidade de *Sips*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	21
2.1 Objetivo Geral	21
2.2 Objetivos Específicos.....	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 Presença de fármacos no meio ambiente.....	22
3.2 Ibuprofeno	24
3.3 Adsorção de Fármacos	26
3.3.1 Cinética de adsorção	28
3.3.2 Isoterma de adsorção	30
3.4 Carvão ativado	32
3.5 Acácia-Negra (<i>Acacia mearnsi</i> i De Wild.).....	35
3.6 Estado da arte carvão ativado com resíduos lignocelulósicos	38
4 ARTIGO SERÁ SUBMETIDO PARA REVISTA PRINCIPIA	46
REFERÊNCIAS.....	58
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
REFERÊNCIAS.....	63

1 INTRODUÇÃO

Os contaminantes emergentes estão cada vez mais presentes no meio ambiente, tendo como maior parte os compostos farmacêuticos ativos (ex.: antibióticos, anti-inflamatórios, hormônios, dentre outros), produtos de higiene pessoal, agrotóxicos, drogas ilícitas, subprodutos provenientes de processos de desinfecção de águas, produtos industriais e microplásticos (Farto *et al.*, 2021). Por motivo de seu consumo elevado, os fármacos correspondem a uma parte cada vez maior desta classe de poluentes. Ainda que sua detecção em ambientes aquáticos seja em uma ordem de nano a microgramas por litro (HUERTA-FONTELA *et al.*, 2011), eles são constantemente inseridos no meio ambiente, em especial nas nascentes de água. Esses contaminantes podem causar efeitos prejudiciais para a saúde humana e aos ecossistemas, principalmente por conta de seu potencial de bioacumulação e biomagnificação (GARCIA-MATEOS *et al.*, 2015).

Em meio a tantas técnicas existentes para a remoção dos fármacos presentes em água e efluentes, se encontra a adsorção, a qual é uma das mais utilizadas (GEANKOPLIS, 1998). A adsorção é uma operação unitária que promove o contato entre um sólido e um fluído, contendo adsorvato, promovendo uma transferência de massa de uma fase fluída para a superfície do sólido que é determinado adsorvente (FOUST, 1982). Entre os adsorventes mais utilizados em processos industriais se destaca o carvão ativado, pois tem uma alta capacidade de adsorver para uma grande diversidade de contaminantes orgânicos e inorgânicos (FRANCO, 2018). A utilização de alguns adsorventes não comerciais têm sido foco de diversos estudos como potenciais para novos adsorventes, e, entre eles se têm o uso do endocarpo do coco babaçu (*Attilaba speciosa*) (SOUZA, 2018), da casca de arroz (*Oryza sativa* L.) (SCHBEIDER, 2017), do bagaço da uva (ANTUNES, 2011), das cascas das nozes pecã (*Carya illinoensis*) (MOREIRA, 2010), das cascas de laranja, melancia e castanha de caju (ALMEIDA *et al.*, 2012), das cascas de soja (COLOMBO *et al.*, 2014), casca da acácia negra (SOUZA, 2022; CAMARGO, 2021), entre outros.

A acácia-negra (*Acacia Mearnsii De Wild*) é um resíduo que já vem sendo estudado como um potencial adsorvente (LINHARES *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2018). É uma espécie arbórea com origem da Tasmânia e das regiões Sul e Sudeste da Austrália (SCHNEIDER; TONINI, 2003) e se encontram na metade sul do Rio Grande do Sul, em que apresentam um rápido desenvolvimento e se adaptam

facilmente ao solo, atingindo a maturidade aos sete anos. A casca do tronco da acácia-negra é usada como matéria prima na produção de taninos, onde os mesmos são extraídos e podem ser utilizados no curtimento de couro, em corantes, na redução a corrosão, em produtos farmacêuticos, em adesivo para madeira e no tratamento e purificação da água (SEIGLER, 2002; RACHWAL; CURCIO; DEDECEK, 2008; HONG *et al.*, 2009). Com a alta produção de taninos, acaba gerando uma grande quantidade de resíduos em que a maior parte do material é destinada a compostagem ou disposto em aterros (AGEFLOR, 2016).

Portanto, o presente trabalho teve como intuito avaliar o potencial de utilizar o carvão ativado produzido a partir de resíduos da casca da acácia-negra, proveniente do resíduo gerado pela extração de tanino na adsorção do fármaco ibuprofeno em meio aquoso.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi produzir e caracterizar o carvão ativado e avaliar a remoção do ibuprofeno em meio aquoso pelo processo de adsorção, utilizando carvão ativado da casca da acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.), proveniente do resíduo gerado pela extração de tanino.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir o carvão ativado a partir da casca da acácia-negra impregnada com H_3PO_4 ;
- Caracterizar do material adsorvente produzido;
- Avaliar os mecanismos envolvidos no processo de adsorção do fármaco estudado através da cinética de adsorção em carvão ativado;
- Determinar as isotermas de adsorção para o ibuprofeno e ajustar aos modelos de isotermas existentes;
- Compilar os resultados obtidos em um artigo científico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

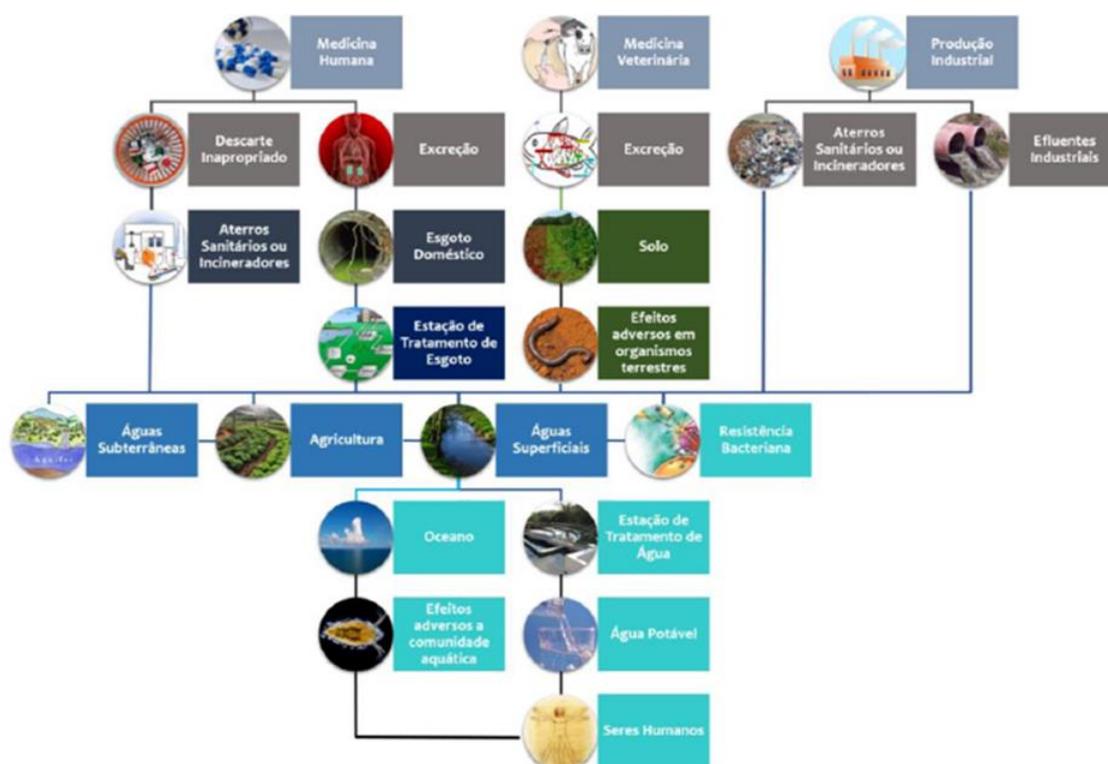
3.1 Presença de fármacos no meio ambiente

Os fármacos são moléculas complexas, tendo propriedades biológicas e físico-químicas distintas, dispendo de uma imensa importância na sociedade, do combate as doenças como também o prolongamento da vida humana (FROHLICH, 2019).

A contaminação por fármacos no ecossistema acontece devido ao seu uso excessivo, o qual provoca a excreção dos mesmos após o consumo tanto por via oral, vencimento ou quando descartados no lixo ou esgoto (CARVALHO *et al.* 2018; COSTA, 2022). Esses contaminantes presentes no meio ambiente são conhecidos como poluentes emergentes, capazes de causar sérios danos à saúde, como câncer e infertilidade (SOARES; SOUZA, 2019). Tais, são substâncias com um alto potencial tóxico, porém sua existência no meio ambiente e seus efeitos são desconhecidos (BRUCHET *et al.*, 2002).

Os produtos farmacêuticos são inseridos ao meio ambiente de várias formas, como apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Possíveis caminhos dos fármacos no meio ambiente.



Fonte: Souza (2022).

Como visto na Figura 1, esses poluentes surgem no meio ambiente por meio de efluentes oriundos das estações de tratamento de esgotos domésticos; efluentes industriais e hospitalares, onde os mesmos não são absorvidos pelo corpo humano, sendo excretado cerca de 50 a 90% de forma inalterada; efluentes rurais, onde os resíduos presentes no esterco animal são utilizados para fertilização de solos; dentre outras maneiras, (BRANDT, 2012; BAUTITZ, 2006).

São encontrados anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs) entre os medicamentos mais prescritos em todo o mundo, no qual seu maior consumo acontece em países desenvolvidos em quantidades altas por ano (FENT *et al.*, 2006; SANTOS, 2016). Os fármacos ibuprofeno, diclofenaco e acetilsalicílico ocasionam efeitos no corpo a fim de diminuir a dor de causas inflamatórias (efeito analgésico) e diminuir a febre (efeito antipirético).

Na Tabela 1 constam as concentrações de alguns fármacos que são encontrados no meio ambiente.

Tabela 1- Concentrações de fármacos no meio ambiente.

Fármaco	Concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz	Referência
Atenolol (β bloqueador)	0,49	Esgoto bruto/Itália	CASTIGLIONI <i>et al.</i> (2006)
Amoxicilina (antibiótico)	0,013	Esgoto bruto/Itália	CASTIGLIONI <i>et al.</i> (2006)
Cetoprofeno (anti- inflamatório)	0,15	Esgoto bruto/Brasil	STUMPF <i>et al.</i> (1999)
	0,22	Água superficial/Brasil	STUMPF <i>et al.</i> (1999)
Ibuprofeno (anti-inflamatório)	0,60	Esgoto bruto/Brasil	STUMPF <i>et al.</i> (1999)
	0,19	Água superficial/Brasil	STUMPF <i>et al.</i> (1999)

Fonte: Adaptado de Santos (2016).

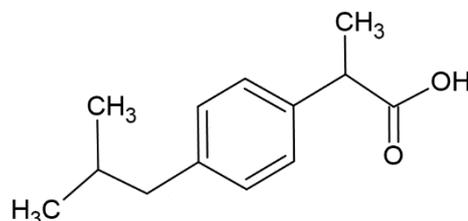
Os efluentes contaminados com anti-inflamatórios e analgésicos tendem a ter uma difícil recuperação, com 40% de remoção, quando comparados aos efluentes contaminados por antidepressivos, que tem 95%, antibióticos e diuréticos com 50%, conforme Deblonde, Cossu-Leguille e Hartemanna (2011). Tais autores também salientam variações nas concentrações de substâncias em ETEs – Estação de Tratamento de Esgoto, em particular os fármacos, por conta da taxa de precipitação pluviométrica, radiação solar e temperatura.

O ibuprofeno é um desses medicamentos encontrados no meio ambiente, um anti-inflamatório não esteroidal com finalidade de aliviar dores e inflamações, o qual vem sendo utilizado também para várias pesquisas que têm em vista entender as consequências, tanto quanto identificar métodos de remoção desse poluente em efluentes, que sejam possíveis tanto pela sua eficácia, quanto pelo custo/benefício (BRAZ, 2014).

3.2 Ibuprofeno

O ibuprofeno ou ácido RS-2-(4-isobutilfenil) -propanóico tem sua estrutura molecular apresentada na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura molecular do ibuprofeno.



Fonte: Raupp (2022).

O ibuprofeno foi descoberto por Stewart Adams e por John Nicholson Burrows Colins no ano de 1961, no Reino Unido, sendo rapidamente patentado, e então comercializado no ano de 1969 neste país (MARQUES, 2013). Segundo Marques (2013), atualmente o ibuprofeno é comercializado e consumido em várias partes do mundo.

O mesmo é integrante do grupo de medicamentos genéricos registrados na ANVISA, o que proporciona uma redução de custo, em relação a outros produtos de

grandes marcas, contribuindo para um maior acesso aos medicamentos (BRASIL, 2013). Este fármaco tem sua venda livre, sendo comprado sem receita médica. O mesmo está vigente na Relação Nacional de Medicamentos – RENAME como um item básico. O RENAME engloba os medicamentos e insumos que são disponibilizados pelo Sistema Único de Saúde - SUS (BRASIL, 2014).

Em razão da frequente presença deste fármaco em ecossistemas aquáticos, a sua capacidade de impacto ambiental tem sido alvo de grandes preocupações (CHRISTENSEN *et al.*, 2009).

A presença desse contaminante no meio ambiente, faz com que se busquem estudos a fim de verificar qual a sua capacidade de prejudicar os organismos presentes em ambientes aquáticos e identificar o medicamento como um potencial desregulador endócrino (BRAZ, 2014). Um exemplo disso foi o estudo realizado por (FLIPPIN *et al.*, 2007; AL-QUTOB *et al.*, 2009; HAN *et al.*, 2010), que observou diferentes concentrações do fármaco, em que parâmetros reprodutivos foram modificados como a frequência de desova em peixes expostos a diferentes concentrações do medicamento. Nesses estudos, se observou também que o ibuprofeno tem capacidade de afetar a reprodução da espécie *Daphnia magna* (HECKMAN *et al.*, 2007). Esse contaminante é um fármaco que causa a inibição da enzima cicloxigenase (COX) que é responsável pela síntese de eicosanoides, importantes reguladores da reprodução em vertebrados e invertebrados (HAYASHI *et al.*, 2008). Assim, uma vez que o ecossistema aquático seja contaminado com essa substância, fica comprometida a reprodução de vertebrados que habitam este local (SANTOS, 2016).

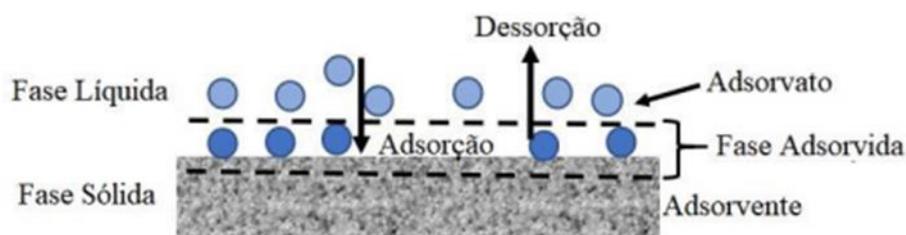
Os fármacos em razão de suas características, como persistência química, resistência microbiana e baixa biodegradabilidade, as vezes não são eliminados por completo através de tratamentos com processos convencionais (OLIVEIRA *et al.*, 2016; SOUZA, 2022).

Com tais características, é possível inserir tratamentos que envolvam tecnologias mais eficazes e avançadas. Uma delas é a adsorção o qual se caracteriza por ser um processo simples com uma elevada capacidade na remoção de diferentes tipos de poluentes orgânicos ou inorgânicos da água, tornando-a uma boa alternativa para o tratamento de água contaminada por compostos farmacológicos (HARO, 2017).

3.3 Adsorção de Fármacos

A adsorção é um procedimento utilizado no tratamento de efluentes a fim de garantir uma boa eficiência na remoção de contaminantes. (GEANKOPLIS, 1998). Esse fenômeno de transporte é uma operação que implica na transferência de partículas existentes em uma mistura, para a superfície de um determinado material em fase sólida. O elemento que se junta na interface do material é chamado de adsorvato ou adsorbato, e a superfície sólida onde o adsorvato se junta, de adsorvente. Esse contato entre adsorvente e adsorvato pode acontecer através de natureza física ou química e as interfaces por diferentes maneiras, como por exemplo líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido e sólido-líquido (FOUST *et al.*, 1982; PERRY *et al.*, 1984). Na Figura 3 demonstra como ocorre esse método.

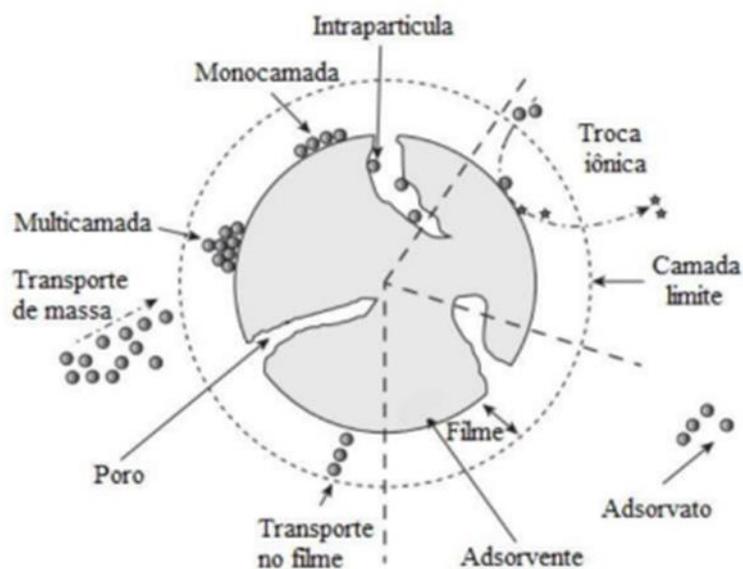
Figura 3 – Demonstração do processo de adsorção.



Fonte: Arim (2018).

No momento em que esses compostos são adsorvidos na superfície do adsorvente, pode acontecer dois processos: a adsorção química (quimissorção) e a adsorção física (fisissorção). Na adsorção física acontece a ligação através de forças intermoleculares, de natureza fraca que pode ser concedida a Van der Waals (interação de dispersão ou dipolo induzido, que também são conhecidas por forças de London, e interação dipolo-dipolo). Na adsorção química se formam ligações químicas primárias ou troca de elétrons, isto é, uma ligação forte (HERDZIK-KONIECKO, 2020; FREITAS, 2022). Tais interações entre os compostos adsorvidos e o material adsorvente são representados na Figura 4.

Figura 4 – Interações entre adsorvente e adsorvato.



Fonte: Gama (2021).

Na Figura 4 se observa uma formação da adsorção monocamada ou multicamada do adsorvato sobre o material adsorvente. Tanto na quimissorção como na fisissorção, pode se perceber uma configuração monocamada, mas na multicamada se observa uma predominância na adsorção física (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os métodos de adsorção se mostram dependente das propriedades físico-químicas do adsorvente e do adsorvato, em evidência está tanto o tamanho da partícula, a polaridade, o tamanho e formato dos poros do adsorvente (VINCENT *et al.* 2014; RUWOLDT *et al.* 2018.).

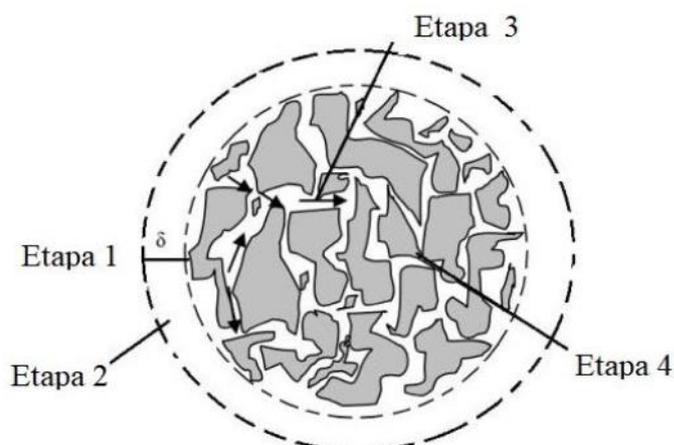
Com isso, comportamento do equilíbrio e da transferência de massa no processo para descrever a adsorção, é descrito pela velocidade de remoção do adsorvato da solução. Tal é chamado de cinética, onde ela é responsável por reger o tempo de residência da acumulação na interface sólido-líquido e assim é possível controlar a eficiência do processo. Portanto, a cinética tornou-se muito importante para a elaboração de sistemas adequados de tratamento pois através dela obtém-se as variáveis que influenciam na adsorção e presume-se a velocidade com que o poluente é removido (VARGAS *et al.*, 2011).

3.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é apresentada como a taxa de remoção do adsorvato, de uma fase fluída que se comporta em relação ao tempo. Tal transferência envolve a massa de um ou mais compostos contidos no fluido para o interior e/ou superfície da partícula do adsorvente. Esse estudo é significativo, pois determina o tempo de equilíbrio do processo, e também a velocidade da adsorção (NASCIMENTO et al. 2014).

A cinética depende das propriedades físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e do sistema experimental. Ela pode ser dividida em quatro etapas sendo três delas mais utilizadas, como demonstrado na Figura 5, (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Figura 5 – Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: Arim (2018).

Estas quatro etapas fazem parte de um conjunto de resistências em série, e a transferência de massa do adsorvato da solução para o adsorvente. Com exceção da primeira e da última etapa que são extremamente rápidas, de modo que essas resistências, muitas vezes são insignificantes no estudo da cinética de adsorção.

Os modelos cinéticos discordam entre si quanto a etapa limitante do processo, alguns se baseiam no fato de que a adsorção é a etapa limitante, enquanto outros acreditam que a difusão é a que limita o processo (COELHO, 2014). É importante utilizar os modelos cinéticos de adsorção, pois possibilita o aprimoramento do mecanismo e do processo expressando a dependência das propriedades da superfície do adsorvente juntamente com os resultados da adsorção (LARGITTE;

PASQUIER, 2016). No Quadro 1 é possível ver os modelos cinéticos mais utilizados na literatura.

Quadro 1 – Modelos cinéticos de adsorção.

Modelo	Equação	Descrição	Autor
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t))$	Supõe que o processo é reversível com equilíbrio estabelecido entre as fases.	(LAGERGREN, 1898)
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)}$	Determina que a etapa limitante seja a adsorção química.	(HO; MCKAY, 1999)
Difusão	$q_t = k_{in} t^{\frac{1}{2}} + C$	Assume que a etapa limitante é a difusão.	(WEBER; MORRIS; 1963)

Fonte: Autora (2023).

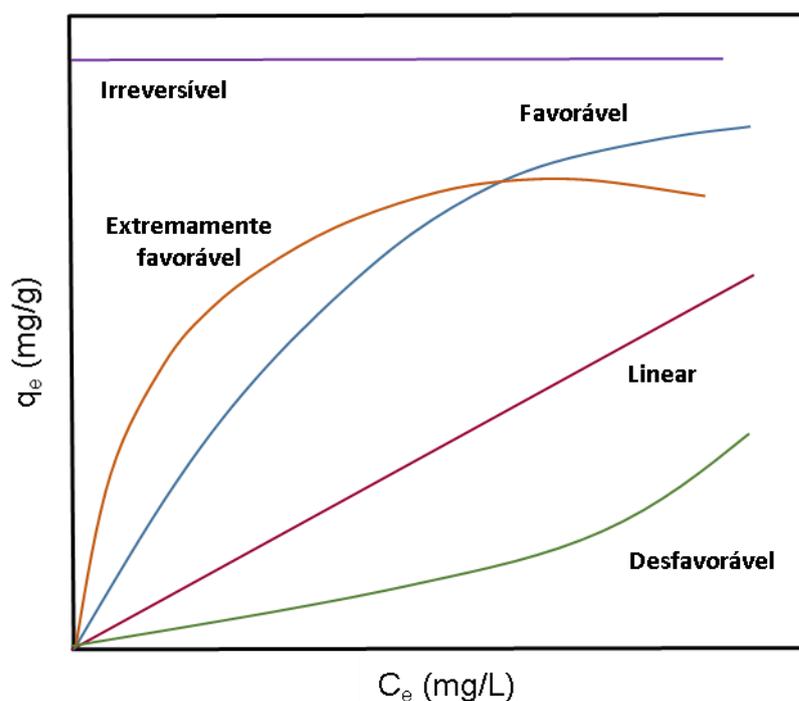
Pode se observar no Quadro 1, que as variáveis q_1 e q_2 representam a capacidade de adsorção no tempo t dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (mg g^{-1}), q_t representa capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1}), t é o tempo em minutos, k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) as constantes cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Já o modelo de Difusão, tem-se as variáveis k_{in} e C , onde a primeira representa a constante de taxa de adsorção ($\text{mg L}^{-1/2} \text{min}^{-1/2}$), e a segunda é constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

Os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem apresentam bons resultados na cinética de carvão ativado, sendo os modelos mais usuais no tratamento de fármacos (SRIVASTAVA *et al.*, 2006; FONSÊCA, 2020.). Diferentes autores mencionam que esses modelos são os que melhor se ajustam as curvas cinéticas dos fármacos, determinando que a difusão intrapartícula não é a etapa limitante da velocidade de adsorção (HARO, 2017; CHAYID; AHMED, 2015; FRANCO, 2018). Já a capacidade máxima de adsorção, é obtida da isoterma de adsorção em equilíbrio, ou seja, quando o processo atinge o equilíbrio entre a adsorção e dessorção do adsorvato no adsorvente (GEANKOPLIS, 1993).

3.3.2 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção possibilita estudar o equilíbrio de adsorção considerando, assim, a habilidade do material de adsorver várias moléculas (DEMBOGURSKI, 2019). Há muito tempo as isotermas de adsorção vêm sendo aplicadas nas análises desse fenômeno. Ainda que não sejam capazes de determinar os mecanismos químicos envolvidos como troca iônica, adsorção não específica ou de esfera externa, adsorção específica ou de esfera interna, elas ajudam a descrever algumas características do processo (VINHAL-FREITAS *et al.*, 2010). As isotermas de adsorção podem ser classificadas em seis diferentes tipos como demonstrado na Figura 6.

Figura 6 – Os tipos de isoterma de adsorção.



Fonte: Maccabe; Smith; Harriott (2007).

A isoterma linear que parte da origem indica que a concentração do fluido é proporcional a quantidade adsorvida. As isotermas convexas são favoráveis em razão da sua grande capacidade de remoção em baixas concentrações de soluto no fluido. Já as isotermas côncavas não são favoráveis, pois pouca quantidade é adsorvida em baixas concentrações de soluto, ou seja, apresentam uma pequena capacidade de

remoção (McCABE *et al.*, 1993). Encontram-se diversos modelos matemáticos de isotermas de adsorção na literatura.

Pode-se observar que no Quadro 2, tem-se as variáveis q_e , que representa a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), k_L demonstra a constante de *Langmuir* no equilíbrio em que está relacionada com os sítios de adsorção (L mg^{-1}), C_e é a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}), k_f constante de *Freundlich* que determina a capacidade de adsorção m (mg g^{-1})(L mg^{-1}) $^{1/n}$, Q_0 capacidade máxima de saturação na temperatura da isoterma (mg g^{-1}), n constante de *Freundlich* que estima a intensidade de adsorção, $q_{m\acute{a}x}$ quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1}), k_s é a constante de equilíbrio (L mg^{-1}) e γ simboliza o parâmetro de heterogeneidade do sistema.

Quadro 2 – Modelos de isoterma de adsorção.

Isoterma	Equação	Autor
<i>Langmuir</i>	$q_e = \frac{k_L Q_0 C_e}{1 + k_L C_e}$	(LANGMUIR, 1918)
<i>Freundlich</i>	$q_e = k_f C_e^{1/n}$	(FREUNDLICH, 1906)
<i>Sips</i>	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_S C_e^\gamma}{1 + K_S C_e^\gamma}$	(SIPS, 1948)

Fonte: Autora (2023).

Os modelos de *Langmuir* e *Freundlich* são os mais abordados (SCHNEIDER, 2008). O modelo de *Langmuir* parte da suposição de que a adsorção aconteça em meio totalmente homogêneo. De outro modo, *Freundlich* apresenta um modelo de isoterma para uma superfície altamente heterogênea (OZKAYA, 2006). A isoterma de *Sips* é uma equação que harmoniza os modelos de *Langmuir* e *Freundlich*. Projeto proposto por *Sips* em 1948, essa isoterma envolve o problema da isoterma de *Langmuir*, que considera um sistema totalmente heterogêneo, e a questão da isoterma de *Freundlich*, que apresenta um crescente aumento da concentração de adsorbato. Para concentrações altas de adsorbato, a isoterma de *Sips* se reduz ao modelo de *Langmuir*, ocasionando uma adsorção em monocamada. Já para baixas concentrações a equação se reduz a isoterma de *Freundlich* (FOO; HAMEED, 2010). No Quadro 2 é possível ver os modelos de isoterma mais utilizados na literatura.

A isoterma de *Langmuir* discorre que existe um número fixo de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente, os quais são homogêneos e energeticamente iguais. (DUTTA, 2009; FIGUEIREDO, 2022). Enquanto *Freundlich*, apresenta um bom desempenho para isotermas, principalmente para adsorção em meios aquosos (MACCABE; SMITH; HARRIOT; 1993).

Portanto, esses modelos contribuem no comportamento e na capacidade de adsorção de um determinado adsorvente, o qual o processo pode ser influenciado não apenas pela natureza do adsorvente, mas também pela natureza do adsorbato. Sendo assim, o carvão ativado surge como opção na utilização no processo de adsorção, pois é altamente poroso e pode ser obtido a partir de diversos tipos de biomassa (GEANKOPLIS, 1993).

3.4 Carvão ativado

O carvão ativado é conhecido como um adsorvente universal. É um material carbonáceo amorfo com uma área superficial grande, tendo valores típicos entre 800 e 3000 m²/g e um elevado nível de porosidade. Essas características permitem que ocorra a adsorção de moléculas, tanto na fase líquida como na fase gasosa (HAIMOUR; EMEISH, 2006; MANGUEIRA, 2014; SILVA, 2019).

Em relação a outros materiais adsorventes comerciais, o carvão ativado possui uma elevada capacidade de adsorção, estabilidade física, e também a possibilidade de produção a partir de materiais disponíveis (PEREIRA, 2014; SILVA, 2019). São utilizados para eliminar odor, cor e gosto indesejáveis, impurezas inorgânicas de efluentes domésticos e industriais (BANSAL; GOYAL, 2005;).

O carvão ativado possui uma estrutura a qual é constituída por pequenas lâminas distorcidas, feitas por anéis aromáticos de seis átomos de carbono, em que são empilhadas de maneira irregular e unidas entre si formando uma rede tridimensional, como demonstrado na Figura 6. Os espaços vazios entre essas lâminas são responsáveis pela característica de porosidade do carvão ativado (GUILARDUCI *et al.*, 2006; FRANTZ, 2016; MOLINA-SABIO, 1998).

Figura 7 – Representação da estrutura do carvão ativado.



Fonte: Molina-sabio, (1998).

Essa complexa rede de poros dos carvões pode ser classificada, segundo Everett (1972), em macroporos, mesoporos e microporos, de acordo com seu tamanho. No Quadro 3 é mostrado essa classificação, adotada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).

Quadro 3 – Classificação de poros.

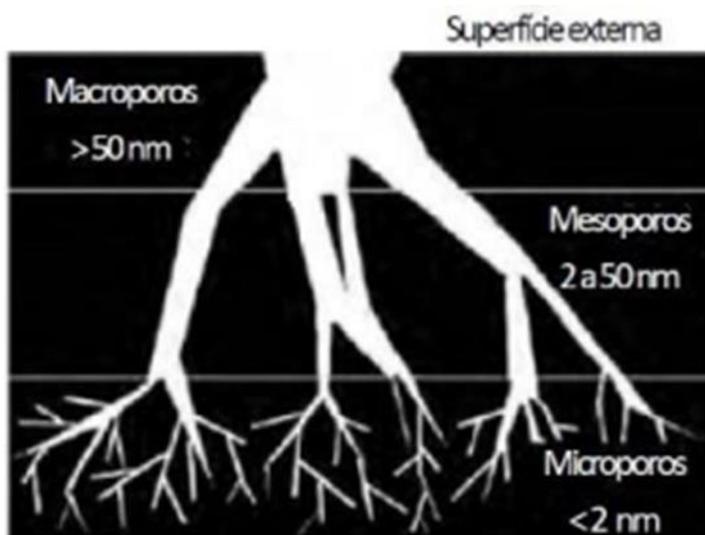
Tipo	Diâmetro médio
Macroporo	$d > 50 \text{ nm}$
Mesoporo	$2 < d < 50 \text{ nm}$
Microporo	$d < 2 \text{ nm}$

Fonte: Everett (1972).

Os macroporos não contribuem muito bem para a área superficial específica e normalmente são considerados sem importância para a adsorção, no entanto servem como condutos para a passagem do fluido ao interior da superfície dos mesoporos e microporos, o qual a adsorção ocorre com maior frequência. Os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas grandes, como corantes, proporcionando a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos. Já, os microporos contribuem com a maior parte da área superficial proporcionando uma alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Em sua estrutura todos os carvões ativados possuem micro, meso e macroporos, no entanto, a proporção relativa varia consideravelmente

de acordo com o precursor e o processo de ativação empregado (CLAUDINO, 2003; ROUQUEROL, 1994). Na Figura 8 é demonstrado a estrutura nos carvões ativado.

Figura 8 – Tipos de poros de um carvão ativado



Fonte: Figueiredo (2012).

Para se obter esses carvões ativados, pode se utilizar uma variedade de matérias-primas que são abundantes e baratas. Tais, devem possuir um alto teor de carbono, e baixo teor de componentes inorgânicos (MORENO-CASTILLA; RIVERA-UTRILLA, 2001; SILVA, 2019). Com isso, a utilização de alguns adsorventes não comerciais têm sido foco, entre eles se têm o uso do endocarpo do coco babaçu (*Attalaba speciosa*) (SOUZA, 2018), da casca de arroz (*Oryza sativa* L.) (SCHBEIDER, 2017), do bagaço da uva (ANTUNES, 2011), das cascas das nozes pecã (*Carya illinoensis*) (MOREIRA, 2010), das cascas de laranja, melancia e castanha de caju (ALMEIDA *et al.*, 2012), das cascas de soja (COLOMBO *et al.*, 2014), entre outros.

Os resíduos agrícolas destacam-se na fabricação do carvão ativado, pois são materiais ricos em carbono e lignocelulose (CLAUDINO, 2003; HAIMOUR; EMEISH, 2006; MANGUEIRA, 2014). Entre eles está a casca da acácia-negra (*Acacia mearnsi* De Wild), onde o resíduo já vem sendo estudado como um potencial adsorvente (LINHARES *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2018; VALÉRIO FILHO *et al.*, 2021; SOUZA, 2021).

3.5 Acácia-Negra (*Acacia mearnsii* De Wild.)

A acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild) é uma espécie arbórea com origem da Tasmânia e das regiões Sul e Sudeste da Austrália (SCHNEIDER; TONINI, 2003) e se encontram na metade sul do Rio Grande do Sul, no qual apresentam um rápido desenvolvimento e se adaptam facilmente ao solo, atingindo a maturidade aos sete anos. A casca do tronco da acácia-negra é usada como matéria prima na produção de taninos, onde os mesmos são extraídos e podem ser utilizados no curtimento de couro, em corantes, na redução a corrosão, em produtos farmacêuticos, em adesivo para madeira e no tratamento e purificação da água (SEIGLER, 2002; RACHWAL; CURCIO; DEDECEK, 2008; HONG *et al.*, 2009).

Segundo Boland *et al.* (1984), ao descrever as características morfológicas desta espécie, os mesmos afirmam que a árvore pode atingir até 15 metros de altura, cujo caule geralmente é reto e dominante em sua maior parte. Já sua casca pode variar de preta-amarronzada, dura e com fissuras para árvores adultas, e para árvores mais jovens à uma coloração mais clara com casca fina e lisa. Quanto a folhagem, os autores descrevem como sendo de cor verde escura (daí o nome de acácia-negra) com brotos novos levemente amarelos. Na Figura 9 Pode-se observar os detalhes das folhas (A), das flores (B) e do tronco (C) da acácia-negra da espécie *Acacia mearnsii* De Wild.

Figura 9 – *Acacia mearnsii* De Wild.

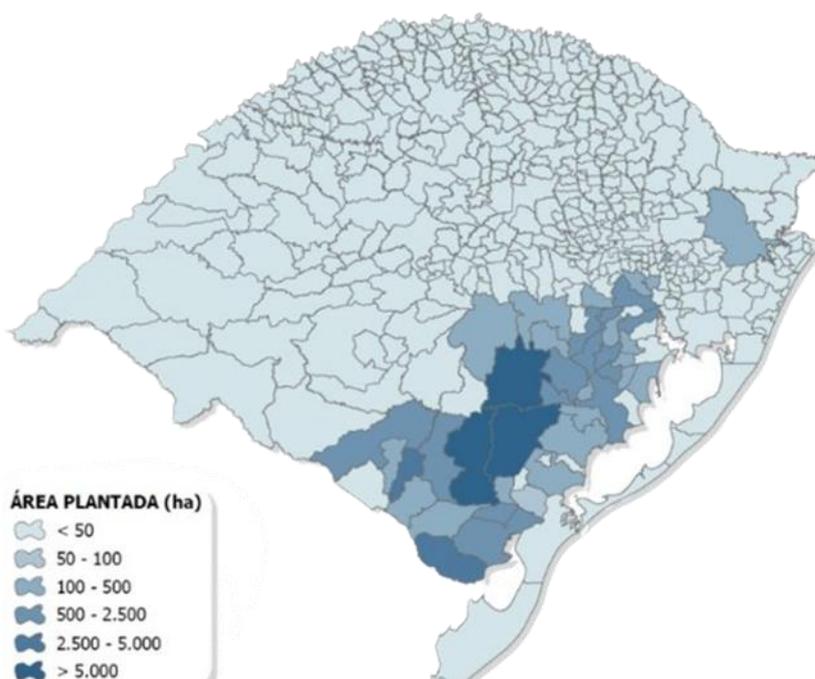


Fonte: Camargo (2021).

Antes mesmo de sua descrição e classificação botânica, a acácia-negra já se espalhava pelo mundo. Em decorrência de seu rápido crescimento, sua utilização em alguns países como, Indonésia e África do Sul, era para sombreamento, quebra-vento e lenha para fazendas (ATTIAS; SIQUEIRA; BERGALLO, 2013). Já no século XX, a acácia-negra começou a ter sua casca empregada como substância tanante para o curtimento do couro (MIDGLEY, TURNBULL 2003).

A casca também é empregada na produção de flocculantes, aplicados no tratamento de águas residuais, que por ter origem vegetal, não dispõem de fatores desfavoráveis e contraindicações como os de origem química (AGEFLOR, 2016). Grande parte dessas plantações encontram-se em pequenas propriedades rurais (RIEGEL *et al.*, 2008). A Figura 10 mostra a distribuição de acaciocultura no estado do Rio Grande do Sul.

Figura 10 – Distribuição de acácia-negra no Rio Grande do Sul



Fonte: Souza (2022).

Inserida no ano de 1918 por Alexandre Blekmann, atualmente é utilizada no reflorestamento de diversas áreas do estado (SCHUMACHER, *et al.*, 2003). Após a inserção da espécie no Brasil, a acácia negra era utilizada no sombreamento, quebra-vento e lenha nas fazendas (ATTIAS; SIQUEIRA; BERGALLO, 2013). Em 1928 no Rio Grande do Sul, os primeiros plantios para fins comerciais aconteceram no

Município de Estrela. Com sementes trazidas da África do Sul, a finalidade do cultivo de acácia-negra era na utilização da casca em curtumes. Em 1941 implantaram indústrias de processamento de tanino, promovendo uma grande expansão da acaciocultura na região (MOCHIUTTI, 2007). Atualmente, a cultura de extração do tanino é o terceiro segmento florestal do Rio Grande do Sul. Consta que o Brasil e a África produzem 89% do tanino mundial (COSMO; GALERIANI; NOVAKOSKI, 2020). O tanino possui diversas finalidades, podendo ser empregado na indústria coureira, sendo seu principal destino, porém também é empregado como corante, anticorrosivo e na indústria farmacêutica (COSMO; GALERIANI; NOVAKOSKI, 2020).

3.6 Estado da arte carvão ativado com resíduos lignocelulósicos

O adsorvente mais utilizado no tratamento de efluentes é o carvão ativado, devido a sua alta capacidade de adsorver uma enorme diversidade de contaminantes orgânicos, inorgânicos e metais (FRANCO, 2018). Com isso, se tem uma alta procura por materiais alternativos abundantes e de baixo custo que possam substituí-lo (OLIVEIRA, *et al.*, 2019). Segundo Heumann (1997), geralmente todo material sólido apresenta uma certa capacidade de adsorção, porém não são todos que possuem propriedades adequadas para serem empregados como adsorvente. Sendo assim, substâncias de origem natural, resíduos industriais ou agrícolas e inclusive materiais sintetizados estão sendo estudados como possíveis adsorventes não convencionais. Esses resíduos também são usados com frequência como precursores para a produção de carvão ativado (PACHECO, 2019).

O Quadro 4 apresenta alguns dos estudos reportados da literatura a respeito da produção de carvão ativado obtido a partir de resíduos lignocelulósicos.

Quadro 4 – Estado da arte carvão ativado com resíduos lignocelulósicos.

(continua)

Autor	Resíduo vegetal aplicado na produção de carvão ativado	Objetivo	Características do carvão produzido
HOC THANG <i>et al.</i> , 2021	Carvão ativado a partir de cascas de castanha de caju	Remoção do corante azul de metileno	Carvão básico (hidróxido de sódio 80 g)
NAZEM; ZARE; SHIRAZIAN, 2020	Nanocarbono ativado a partir de cascas de noz, amêndoa e pistache	Teste de método de ativação física por vapor d'água	Carvão ácido (ácido clorídrico 0,01 molar)
CAMARGO <i>et al.</i> , 2021	Carvão ativado a partir do resíduo da casca da acácia-negra	Branqueamento do óleo de arroz	Carvão básico (hidróxido de sódio 20%)

Quadro 4 – Estado da arte carvão ativado com resíduos lignocelulósicos.

(conclusão)

PATAWAT <i>et al.</i> , 2020	Carvão ativado a partir de frutos de <i>Dipterocarpus alatus</i>	Remoção do azul de metileno	Carvão básico (hidróxido de sódio 98% puro)
RAMIREZ <i>et al.</i> , 2020	Carvão ativado a partir da casca de café	Armazenamento de energia	Carvão ácido (ácido fosfórico 1:1 em massa)
GUPTA; KHATRI, 2019	Carvão ativado a partir da casca de coco	Remoção de corantes azul de metileno, verde malaquita e laranja de metila	Carvão básico (hidróxido de sódio concentração de 100g/L)
TOMUL <i>et al.</i> , 2019	Carvão ativado a partir da casca de laranja	Remoção de diclofenaco	Carvão básico (cloreto de cálcio concentração de 4g/L)
LIMA, D. R. <i>et al.</i> , 2019	Carvão ativado a partir de cápsulas de caju do Pará	Remoção de amoxicilina	Carvão ácido (ácido fosfórico)
CHAKRABORTY <i>et al.</i> , 2018	Carvão ativado a partir da casca de <i>Aegle marmelos</i>	Remoção do ibuprofeno	Carvão ácido (dióxido de carbono 150 mL/min)

Fonte: Autora (2023).

No Quadro 4, é possível se observar que há uma diversidade de materiais, os quais podem ser estudados para a produção de carvão ativado a partir de resíduos lignocelulósicos. Tais, possuem baixos teores de materiais inorgânicos e cinzas, e altos teores de voláteis para o controle da porosidade do carvão.

Estes materiais do tipo celulose, como madeira, serragem, cascas e caroços são aplicados normalmente em metodologias de ativação química, em que a porosidade é formada através de reações de desidratação na estrutura carbonácea. Na ativação química o material de carbono desenvolve grupos funcionais oxigenados, sendo mais reativos, tendo um papel importante na capacidade de adsorção de água e outros compostos polares. Já o desenvolvimento da área de superfície, se mostra depender muito da temperatura do tratamento térmico subsequente. Sendo assim, esses grupos de superfície podem ser modificados por tratamentos químicos e/ou térmicos para melhorar as propriedades de adsorção (AHMED; THEYDAN, 2014; TAHA *et al.*, 2011; TORRELLAS *et al.*, 2015).

4 ARTIGO SERÁ SUBMETIDO PARA REVISTA PRINCIPIA

Adsorção de ibuprofeno por carvão ativado obtido do resíduo da casca da acácia-negra (*Acacia mearsii* De Wild.)

Daniela da Silva Leon Bitencourt^{[1]*}, Gabriela Silveira da Rosa^[2], André Ricardo Felkl de Almeida^[3]

^[1] danielabitencourt.aluno@unipampa.edu.br, Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), Brasil

^[3] gabrielarosa@unipampa.edu.br, Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), Brasil

^[2] andrealmeida@unipampa.edu.br, Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), Brasil

Resumo

Os fármacos são contaminantes emergentes muito encontrados em decorrência do alto consumo da população, principalmente o ibuprofeno, um medicamento muito usado para automedicação como anti-inflamatório. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a adsorção do fármaco ibuprofeno por carvão ativado produzido a partir do resíduo da casca da acácia-negra (*Acacia mearsii* De Wild). Para isso foram realizados ensaios de cinética e isotermas de adsorção. Os ensaios cinéticos foram realizados variando o tempo de contato do adsorvente com o adsorvato de 5 a 300 min. Já a isoterma, foi realizada variando a concentração da solução de 10 a 150 ppm, sendo fixado a quantidade do carvão ativado em (0,025 g). As amostras foram mantidas sob agitação, centrifugadas, e por fim, foram lidas as respectivas absorvâncias para a concentração remanescente do fármaco. Para a adsorção foram utilizados os ajustes cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula, sendo o modelo de pseudo segunda ordem que melhor se ajustou aos dados experimentais atingindo o equilíbrio em 35 min demonstrando uma eficiência de remoção do fármaco em torno de 93%, sendo considerado satisfatório. Para os ensaios de isoterma, os modelos ajustados aos dados experimentais foram os de Langmuir, Freundlich e Sips sendo o modelo de Freundlich que melhor se ajustou ao experimento, tendo um maior coeficiente de correlação (R^2) de 0,94. Com isso os resultados mostraram-se positivos indicando um bom potencial adsorativo do carvão ativado produzido a partir do resíduo da casca da acácia negra para ser aplicado no tratamento de contaminantes emergentes como o anti-inflamatório ibuprofeno.

Palavras-chave: Adsorvato; Contaminantes emergentes; Experimentais; Fármacos.

Ibuprofen adsorption by activated carbon obtained from black acacia bark residue (*Acacia mearsii* De Wild.)

Abstract

*Drugs are emerging contaminants often found due to the high consumption of the population, especially ibuprofen, a drug widely used for self-medication as an anti-inflammatory. The present study aims to evaluate the adsorption of the drug ibuprofen by activated carbon produced from the residue of the bark of black acacia (*Acacia mearsii* De Wild). For this, kinetics tests and adsorption isotherms were carried out. The kinetic tests were performed by varying the contact time of the adsorbent with the adsorbate from 5 to 300 min. The isotherm, on the other hand, was performed by varying the*

concentration of the solution from 10 to 150 ppm, and the amount of activated carbon was fixed at (0.025 g). The samples were kept under agitation, centrifuged, and finally, the respective absorbances were read for the remaining concentration of the drug. For the adsorption, the kinetic adjustments of pseudo first order, pseudo second order and intraparticle diffusion were used, being the pseudo second order model that best adjusted to the experimental data reaching the balance in 35 min demonstrating an efficiency of removal of the drug around 93%, being considered satisfactory. For the isotherm tests, the models adjusted to the experimental data were those of Langmuir, Freundlich and Sips being the Freundlich model that best adjusted to the experiment, having a higher correlation coefficient (R^2) of 0.94. Therefore, the results were positive, indicating a good adsorptive potential of activated carbon produced from black acacia bark residue to be applied in the treatment of emerging contaminants such as the anti-inflammatory ibuprofen.

Keywords: Adsorbed; Experimental; Emerging contaminants; Pharmaceuticals;

1 Introdução

A poluição das águas acontece em decorrência do rápido desenvolvimento das cidades e população, não tendo um planejamento adequado para o armazenamento e tratamento dos resíduos (SHAYESTEH; NODEHI; RAHBAR-KELISHAMI, 2020). Atualmente, com o avanço das tecnologias e desenvolvimentos de novos métodos de análises, se atentou sobre a existência de resíduos de medicamentos, produtos de higiene, suplementos alimentares, agrotóxicos, entre outros, contaminantes nas águas (DELGADO et al., 2019; STREIT et al., 2021; SOUZA, 2022).

As estações de tratamento de águas residuais, na maioria, não são eficazes na hora de remover esses contaminantes em virtude de suas pequenas concentrações e por serem projetadas para eliminar exclusivamente poluentes orgânicos solúveis, sólidos suspensos, matéria floculada e certos nutrientes para atender aos padrões de qualidade exigidos pelas legislações (TIWARI et al., 2017; NAS et al., 2021; MURGOLO et al. 2021). Em meio a tantas técnicas existentes para a remoção dos fármacos presentes em água e efluentes, encontra-se a adsorção o qual é uma das mais aplicadas (GEANKOPLIS, 1998). É um método físico-químico de separação em que ocorre o contato entre um sólido e um fluido, provocando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido (CAMARGO et al., 2021). No grupo dos adsorventes mais utilizados em processos industriais se sobressai o carvão ativado, por ter uma alta capacidade de adsorver para uma grande diversidade de contaminantes orgânicos e inorgânicos (FRANCO, 2018; FREITAS, 2022). Com isso, o emprego de alguns adsorventes não comerciais têm sido enfoque de diversos estudos como potenciais para novos adsorventes, e entre eles se têm o uso do endocarpo do coco babaçu (*Attalaba speciosa*) (SOUZA, 2018), da casca de arroz (*Oryza sativa* L.) (SCHBEIDER, 2017), do bagaço da uva (ANTUNES, 2011), das cascas das nozes pecã (*Carya illinoensis*) (MOREIRA, 2010), das cascas de laranja, melancia e castanha de caju (ALMEIDA et al., 2012), das cascas de soja (COLOMBO et al., 2014), casca da acácia negra (SOUZA, 2022; CAMARGO, 2021), entre outros.

Inserido nesse contexto, dá-se destaque a casca de acácia-negra (*Acacia Mearnsii De Wild*) que é uma espécie arbórea com origem da Tasmânia e das regiões Sul e Sudeste da Austrália (SCHNEIDER; TONINI, 2003) e se encontra na metade sul do Rio Grande do Sul, em que apresentam um rápido desenvolvimento e se adaptam facilmente ao solo, atingindo a maturidade aos sete anos (HIGA et al., 2009). Esse resíduo já vem sendo estudado como um potencial adsorvente (LINHARES et al., 2016; SOUZA et al., 2018).

Portanto, o presente trabalho tem como intuito avaliar o potencial de utilizar o carvão ativado produzido a partir de resíduos da casca da acácia-negra, proveniente do resíduo gerado pela extração de tanino na adsorção do fármaco ibuprofeno em meio aquoso.

2 Materiais e Métodos

Materiais

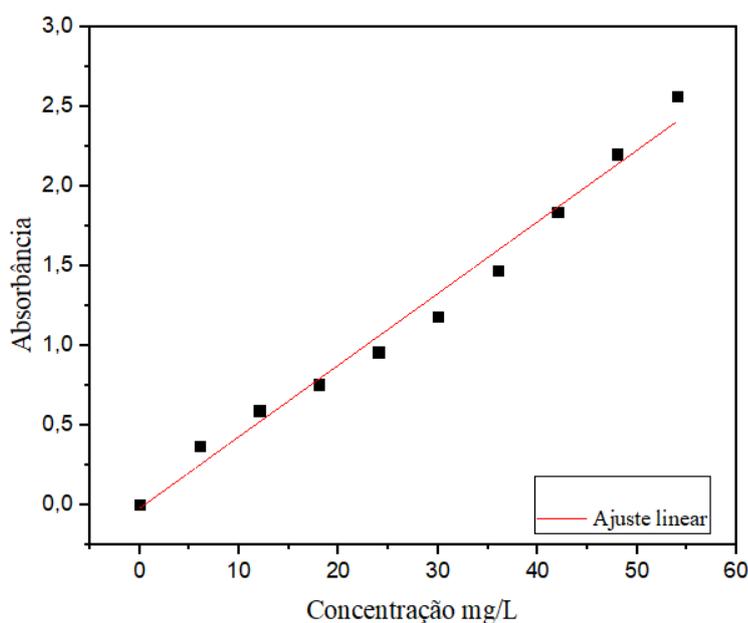
A casca da acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) foi a matéria-prima utilizada para produzir o carvão ativado. O resíduo foi proveniente da indústria extratora de tanino SETA - Sociedade Extrativa Tanino de Acácia Ltda., localizada no município de Estância Velha/RS.

O efluente foi sintetizado em laboratório a partir do medicamento anti-inflamatório ibuprofeno. Para uma melhor solubilização, foi acrescentado etanol a solução com uma razão 10% v/v.

Curva de calibração

Para quantificar o fármaco presente em fase líquida foi construída uma curva de calibração. Retratada através da concentração na fase líquida em função da absorbância média, que pode ser visualizada na Figura 1. A curva de calibração apresentou coeficiente de determinação (R^2) de 0,9957.

Figura 1 - Curva de calibração do ibuprofeno



Fonte: Autora (2023).

Para calcular a concentração foi utilizado o ajuste linear da Equação (1).

$$C_e = 0,0426 \cdot A \quad (1)$$

Preparo do carvão ativado

O material foi moído em um moinho de facas (Marconi, modelo Cróton), lavado para remoção de algum tipo de extrativo remanescente e seco na estufa durante 24h à 105°C. A impregnação da casca de acácia-negra foi feita com ácido fosfórico (H_3PO_4) 40% com uma proporção de 1:1 em massa. As amostras impregnadas permaneceram em repouso na estufa a uma temperatura de 105°C por 72h. Como etapa subsequente para a produção do carvão ativado, foi realizado a pirólise da casca da acácia impregnada a uma temperatura de 500°C em um reator tubular em atmosfera inerte de N_2 . Como etapa de finalização, o material foi neutralizado em água e seco em estufa a 105°C por 24 h. As etapas da produção do carvão ativado são ilustradas na Figura 2.

Figura 2 - Etapas de produção do carvão ativado.



Fonte: Autora (2023).

Caracterização do carvão ativado

As caracterizações físicas e físico-química do carvão foram feitas quanto a massa específica real (ρ_r) através da picnometria gasosa (ULTRAPYC 1200e, *Quantachrome Instruments*) e a massa específica aparente por ensaio de proveta. O diâmetro médio de partícula (d_p) foi obtido por análises em granulometria (CILAS). A porosidade do leito de partículas (ϵ) foi estimada pela relação entre as massas específica real e aparente (ITANKAR; PATIL, 2021; SOUZA, 2022). As análises imediatas foram realizadas de acordo com as normas ASTM-D1762 para a umidade (U_{bu}), ASTM-E1755 para as cinzas (C_z) e ASTM-E872 para análise dos materiais voláteis (M_v) e carbono fixo (C_f). A análise de estruturas cristalinas feita por meio da difratometria de raios-X (DRX) (Rigaku ULTIMA IV, Japão). Análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em uma termobalança (Shimadzu, TGA-50, Japão) em atmosfera de nitrogênio gasoso a 50 mL/min e com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 700°C. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas em um microscópio (JEOL, JSM- 6060LV Akishima, Tokyo, Japan).

Ensaio de adsorção (cinética e isoterma)

Os ensaios da cinética foram realizados em batelada, utilizando o efluente modelo com uma concentração de 60 ppm de ibuprofeno e 100 mL de etanol, sendo pesado 0,025 g de adsorvente. Foram feitas 8 amostras em duplicata, onde as mesmas foram postas em agitação a 120 rpm durante diferentes tempos (5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, e 300 min). As fases foram separadas por uma centrífuga (QUÍMIS, Q222TM216, Brasil) a 3000 rpm por aproximadamente 10 min. A concentração remanescente de ibuprofeno presente na solução foi quantificada por um espectrofotômetro UV-VIS (Kazuaki, II- 226, China) com um comprimento de onda de 221 nm (RAUPP, 2022).

A avaliação da adsorção foi feita através das Equações 2 e 3, que representam a capacidade de adsorção e percentual de remoção do contaminante, respectivamente.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)V}{m_{ad}} \quad (2)$$

$$E = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (3)$$

onde q_e , é a capacidade de adsorção em mg g^{-1} , E é a eficiência de remoção, C_0 é a concentração inicial em mg L^{-1} , e C_f é a concentração final de adsorvato na fase fluida em mg L^{-1} , V é o volume de solução em L e m_{ad} é a quantidade de adsorvente em g.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (Equação 4), pseudo segunda ordem (Equação 5), Elovich (Equação 6) e Difusão (Equação 7),

$$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (5)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta_e} \ln(\alpha \beta_e) + \frac{1}{\beta_e} \ln t \quad (6)$$

$$q_t = k_{in} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (7)$$

onde t é o tempo em minutos, q_t a quantidade de ibuprofeno adsorvido em um certo tempo em mg g^{-1} , k_1 é a constante da velocidade da adsorção de pseudo primeira ordem em (min^{-1}) e k_2 é a constante da velocidade da adsorção de pseudo segunda ordem em $(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$. β_e é o valor do número de sítios adequados para a adsorção em cada sistema (g mg^{-1}) . α é a velocidade inicial de adsorção $(\text{mg. mg}^{-1} \text{min}^{-1})$, k_{in} é a constante de difusão intrapartícula $(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2})$ e C é a estimativa da espessura da camada limite (g mg^{-1}) .

Para a isoterma de adsorção foram feitas diferentes concentrações da solução de 10 a 150 ppm, tendo a mesma massa do carvão utilizado na cinética. As misturas foram submetidas a agitação em shaker por 300 min a 120 rpm. As etapas subsequentes foram idênticas às descritas para cinética de adsorção. Foram ajustados os modelos de Langmuir (Equação 8), Freundlich (Equação 9), e Sips (Equação 10),

$$q_e = \frac{k_L Q_0 C_e}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (9)$$

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_S C_e^Y}{1 + K_S C_e^Y} \quad (10)$$

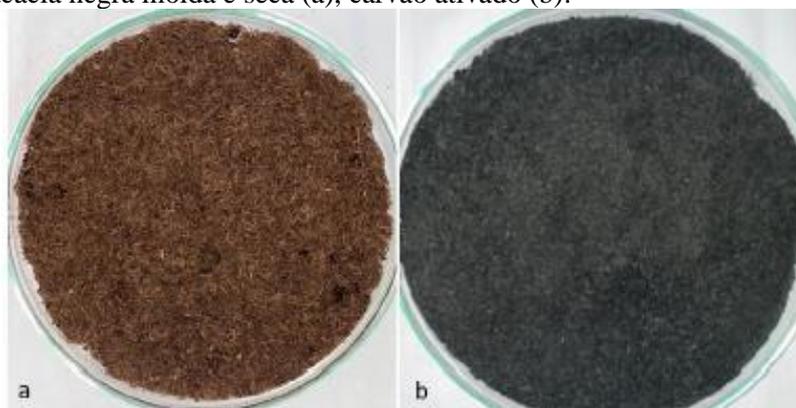
onde $q_{m\acute{a}x}$ a capacidade maxima de adsorção do material, k_L , k_S , k_R , são constantes dos modelos de Langmuir, Sips e Freundlich respectivamente, todas em $L\ mg^{-1}$. O termo n corresponde ao expoente de de Sips, C_e , representa a concentração do farmaco no equilíbrio, em $mg\ L^{-1}$. k_f é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich [$mg.\ g^{-1}\ (mg\ L^{-1})^{-1/n}$].

Para verificar a qualidade dos ajustes observou-se os valores do coeficiente de determinação (R^2), qui-quadrado (X^2) e erro relativo medio (ERM), os mesmos sendo feitos no *software* origin.

Resultados e Discussão

Na Figura 3 está disposta uma fotografia ilustrativa do material adsorvente, sendo a casca da acácia moída e seca (a) e o carvão ativado produzido a partir da casca da acácia moída, seca e ativada quimicamente por impregnação com H_3PO_4 (b). Pode-se observar visualmente que as características do material produzido modificaram ao comparar com a casca da acácia moída e seca.

Figura 3 - Casca da acácia negra moída e seca (a), carvão ativado (b).



Fonte: Autora (2023).

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da etapa de caracterização física do carvão.

Tabela 1- Resultados da caracterização do carvão ativado.

ρ_b (g/cm^3)	ρ_r (g/cm^3)	D_p (μm)	ϵ	U (%)	C_z (%)	M_v (%)	C_F (%)
0,475±0,097	1,4813	116,4	0,67	00,0543±0,01	29,81±1,20	73,20±5,7	11,90±0,74

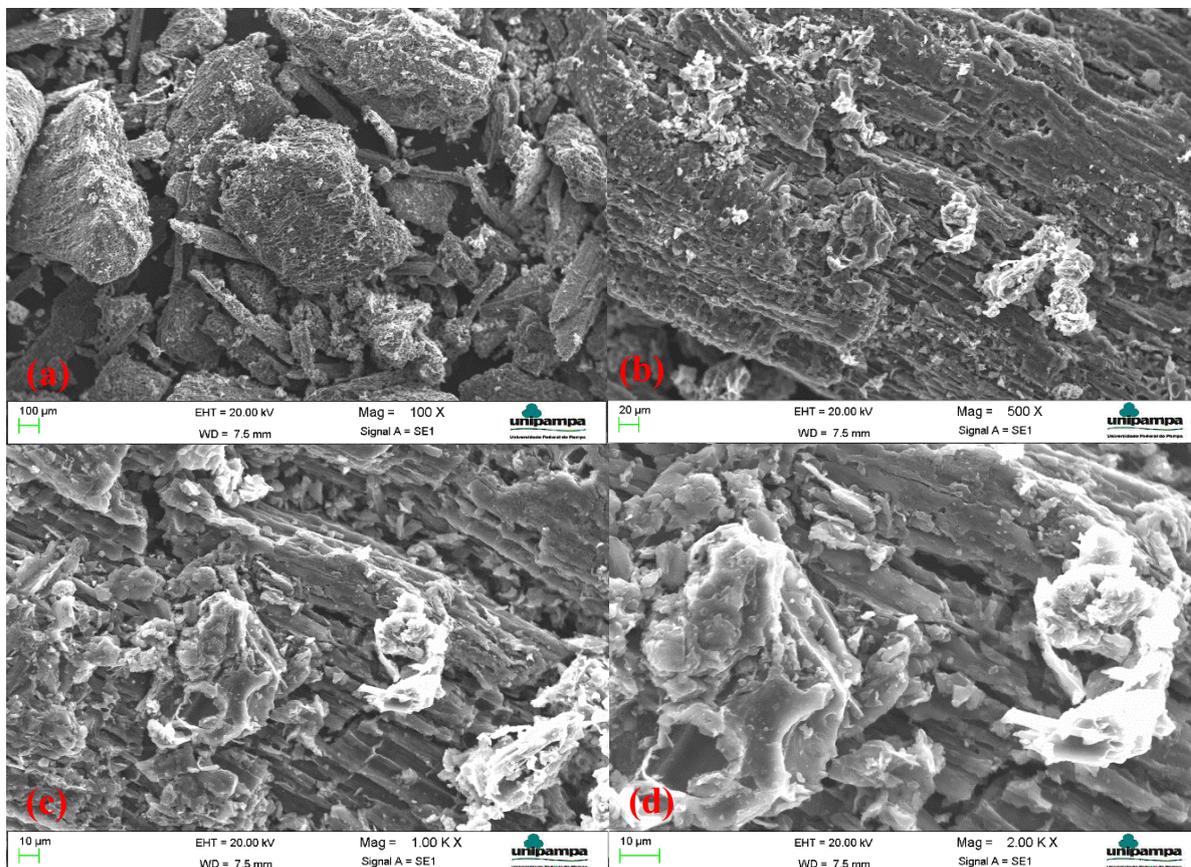
Fonte: Autora (2023).

Na Tabela 1, a partir dos dados encontrados, pode-se perceber que o carvão ativado produzido apresentou um diâmetro de partícula de 116,4 μm e uma massa específica real de 1,4813 g/cm^3 . Já o valor obtido para a porosidade ϵ do leito fixo do carvão ativado produzido foi 0,67, Camargo (2021) encontrou 0,12 para o carvão ativado produzido utilizando a casca de acácia-negra. Para a umidade do carvão produzido se encontrou valores baixos, o que significa um resultado satisfatório, pois quanto menor a umidade do material mais poros estarão disponíveis para que ocorra a adsorção (SILVA, 2009).

Em relação ao valor encontrado de teor de cinzas para o carvão ativado produzido, foi verificado um valor alto, onde Souza (2022) também encontrou valores altos de 8,57 em teor de cinzas para o carvão ativado produzido utilizando casca de acácia-negra. Tal fator não é importante para o material adsorvente, pois de acordo com Moreno-Castilla (2004), as cinzas podem prejudicar a adsorção bloqueando a porosidade da matriz carbnica e adsorvendo especialmente gua.

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas com a finalidade de obter informações sobre a morfologia da superfície do carvão ativado obtido. Na Figura 4 é apresentada a imagem de MEV do carvão ativado.

Figura 4 – Micrografia do carvão ativado (a) 100 x, (b) 500 x, (c) 1000 x e (d) 2000 x.

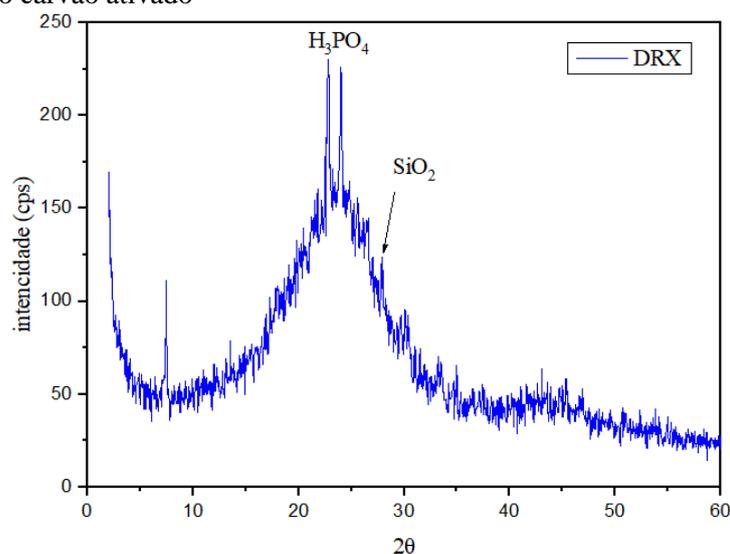


Fonte: Autora (2023).

Observa-se na Figura 4, que o carvão ativado produzido possui uma superfície rugosa e heterogênea tendo uma grande variedade de tamanhos e formatos quanto a estrutura dos poros, sendo distribuídos aleatoriamente. As imagens mostraram algumas alterações na morfologia e estrutura do material, que pode ser imposta pelos tratamentos que foram realizados, ressaltando que a lavagem ácida altera a morfologia do material, o que contribui para a formação da estrutura porosa (REIS *et al.*, 2015; COSTA, 2022).

A Difração de Raios X (DRX) é utilizada para analisar propriedades de material, como sua cristalinidade. Os resultados da difratometria de raios-X para o carvão ativado produzido estão expostos na Figura 5.

Figura 5 - DRX do carvão ativado

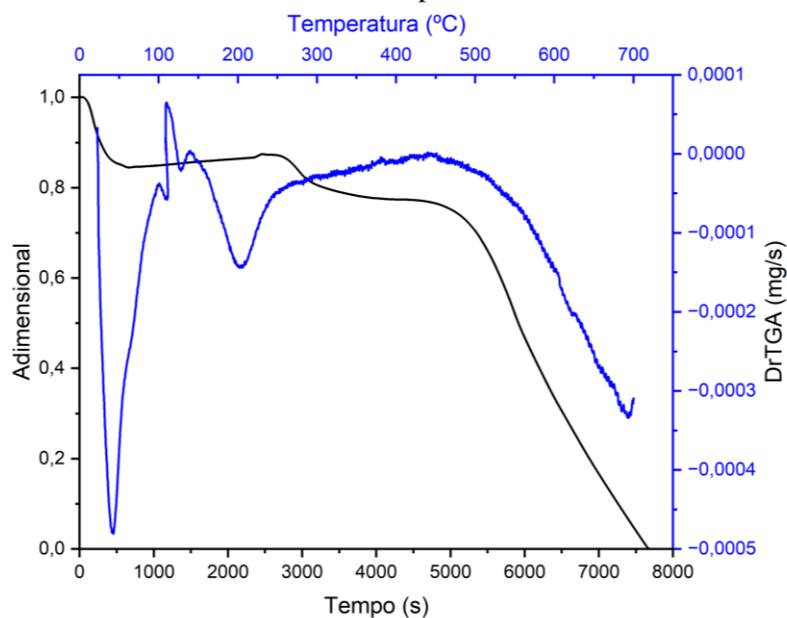


Fonte: Autora (2023).

Observa-se na Figura 5, que os padrões de DRX do carvão ativado produzido, exibem picos em torno de 22°, 25° indicando uma estrutura amorfa que representa a maior parte de sua constituição. Nota-se também que o quartzo (SiO₂) foi o mineral predominante encontrado. Sua presença normalmente aumenta na formação de cinzas como resultado de possível cristalização da sílica, assim como a recristalização de outros silicatos minerais (MORAIS, 2014). De acordo com Li *et al.*, (2014), o tipo e número de grupos funcionais presentes na superfície de carvão ativado pode influenciar significativamente suas propriedades e o processo de adsorção.

A Figura 6 mostra as curvas de TGA e as derivadas termogravimétricas DrTGA, para o carvão ativado produzido.

Figura 6 - Curvas de TGA e DrTGA do carvão ativado produzido



Fonte: Autora (2023).

Observa-se na Figura 6, que o carvão ativado submetido ao tratamento de análise termogravimétrica no primeiro momento envolve a perda de massa, o qual ocorre próximo a 100°C perdendo 10,2 % de massa, respectivamente. Este evento está associado com a perda de umidade

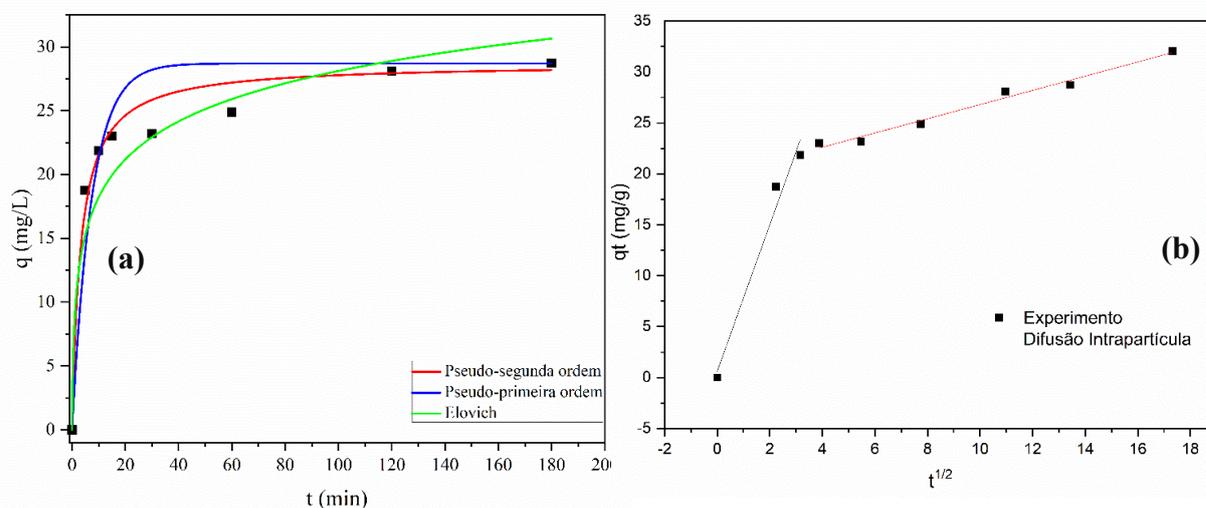
existente na amostra. Essa perda de água pode variar de 1 a 2% do valor da massa, pois a biomassa, devido ao seu caráter hidrofílico, tende a absorver umidade (RAMBO *et al.*, 2015; NÓBREGA, 2021).

Nos picos de temperaturas de 150°C a 300°C, é onde ocorre a maior segunda perda de massa de todo o processo. Nesses estágios, a perda de massa corresponde à degradação da celulose presentes na biomassa, sendo a hemicelulose a primeira a se degradar (SOUZA *et al.*, 2021; VASILE, 2009).

Cinética de adsorção

Na Figura 7 são apresentados os dados experimentais da cinética de adsorção juntamente com os ajustes dos modelos. Na sequência é apresentada a Tabela 2, referente aos parâmetros dos modelos de cinética de adsorção. A cinética de adsorção, serve para verificar o tempo e a eficiência de adsorção, com isso foram ajustados alguns modelos, sendo eles convectivos e difusivos. Os modelos convectivos utilizados na cinética foram pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich (a), e os difusivos sendo aquele mecanismo controlador de massa, difusão intrapartícula (b).

Figura 7- Resultados da capacidade de adsorção durante cinética de adsorção



Fonte: Autora (2023).

Pode-se observar na Figura 7, que o carvão ativado produzido atingiu o equilíbrio em aproximadamente 35 min. Essa rápida adsorção e alcance de equilíbrio indicou a eficiência do adsorvente, que alcançou valores de 93%. Nota-se também que a taxa de adsorção aumenta rapidamente no início do processo e vai se tornando lenta com o aumento do tempo de contato até chegar no equilíbrio. Essa rápida adsorção no início, pode ser concedida à adsorção superficial que é provido pela grande quantidade de sítios de reação disponíveis na superfície (MARTINS *et al.*, 2015; MONDAL *et al.*, 2016; TOMUL *et al.*, 2019; TURK SEKULIC *et al.*, 2019; SOUZA, 2022). Valério Filho *et al.* (2021) também estudou a remoção do nimesulida em um adsorvente produzido a partir do lodo de uma estação de tratamento de água, tendo grande parte deste fármaco removido em 90 min, e atingindo o equilíbrio em 120 min.

Tabela 2 - Parâmetros dos modelos de cinética de adsorção

Modelo	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich	Difusão
Parâmetro	$q_1 = 28,73$	$q_e = 28,7$	$\alpha_{rp} = 42,42973$	$K_{int} = 0,6081$
	$k_1 = 0,13529$	$k_2 = 0,00105$	$\beta_{rp} = 0,98527$	$C = 7,1854$
R^2	0,81486	0,97351	0,8457	0,9511
X^2	34,738	19,4720	1,6769	6,8366
$ERM(\%)$	0,173	0,157	3,75	2,54

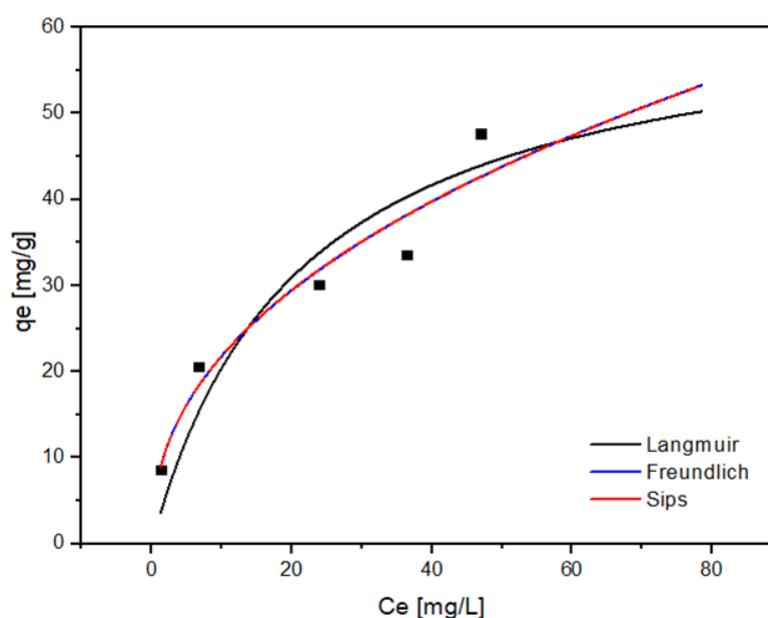
Fonte: Autora (2023).

Através da análise da Figura 7 juntamente com a Tabela 2, pode-se observar que para o carvão ativado produzido, o modelo que melhor se ajustou aos dados apresentando um coeficiente de correlação (R^2) próximo de 1,0, um baixo qui-quadrado (X^2) de 19,47, e um erro relativo médio (EMR) baixo foi o de pseudo segunda ordem. Segundo Craesmeyer (2013) quanto menor os valores de (X^2) e EMR melhor será o ajuste ao dado experimental. Esse modelo descreve a velocidade de remoção do ibuprofeno no carvão ativado produzido, o qual aponta que a velocidade da reação depende da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e de quanto foi adsorvido no equilíbrio. HO MCKAY (1998) diz que o modelo pseudo segunda ordem é o processo de adsorção química, com a ação de forças de valência ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato. Raupp *et al.* (2021) removeram nimesulida utilizando o carvão ativado produzido a partir de bagaço de azeitona como adsorvente, obtendo também o modelo de pseudo segunda ordem como melhor ajuste para os resultados de cinética, no tempo de 0 a 350 min e uma concentração de nimesulida de 30 mg/L.

Isoterma de adsorção

Na Figura 8 são apresentados os dados experimentais da isoterma de adsorção juntamente com os ajustes dos modelos. Na sequência é apresentada a Tabela 3, referente aos parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção.

Figura 8 - Capacidade de adsorção em função da concentração no equilíbrio



Fonte: Autora (2023).

Pode-se observar através da Figura 8 a forma côncava da curva. Esse comportamento é característico de uma isoterma favorável (McCABE *et al.*, 1993). Isso indica a existência de uma alta afinidade entre o fármaco e o carvão ativado, de acordo com Giles *et al.* (1960). As isotermas côncavas são eficientes na extração em altas quantidades de adsorvato para baixas concentrações de soluto no fluído (McCABE *et al.*, 1993).

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos de isoterma

Modelo	Langmuir	Freundlich	Sips
Parâmetro	$q_{máx} = 63,82$	$C_e = 8,037$	$q_{máx} = 55,2437$
	$k_L=0,047$	$K_F= 2,307$	$K_S = 0,00148$
R^2	0,87	0,94	0,93
χ^2	32,908	13,791	18,414
$ERM (\%)$	12,33	1,92	0,1517

Fonte: Autora (2023).

Podemos observar na Tabela 3 que os modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais para o carvão ativado produzido foi o modelo de Freundlich, com um maior coeficiente de correlação (R^2) próximo de 1,0, bem como os menores resultados para o qui-quadrado (χ^2) 13,791 e ERM de 1,92. Este modelo implica na distribuição de energia para os sítios de adsorção, do tipo exponencial e não uniforme como o modelo de Langmuir, pois a adsorção ocorre em multicamada (SOUZA, 2022; SILVA, 2019). Bastiani (2018) removeu o diclofenaco sódico em carvão ativado em pó, obtendo também o modelo de Freundlich como melhor ajuste para os resultados da isoterma no tempo de 0 a 100 min.

Conclusão

As caracterizações realizadas no carvão ativado produzido do resíduo da casca de acácia negra, mostraram-se satisfatórias mostrando a possibilidade da produção de carvões ativados por meios de resíduos agroindustriais. A ativação pelo agente químico H_3PO_4 na produção do carvão ativado mostrou-se eficaz, contribuindo assim para os ensaios adsorptivos.

Para o carvão ativado produzido se obteve 116,4 μm como diâmetro de partículas, massa específica real sendo 1,4813 g/cm^3 e porosidade de leito de 0,67. Tais resultados demonstram que o resíduo da extração de taninos da casca de acácia-negra apresentou características favoráveis para ser utilizado como um material adsorvente na remoção do ibuprofeno.

As análises térmicas apresentaram picos relacionados com a presença de umidade e com a degradação, em que o carvão ativado submetido ao tratamento no primeiro momento teve a perda de massa de 10,2 % próximo a 100°C respectivamente. A micrografia do carvão ativado apresentou uma superfície heterogênea e rugosa tendo uma grande variedade de tamanhos e formatos distribuídos aleatoriamente, sendo notado algumas alterações na morfologia e estrutura do material, que pode ser imposta pelos tratamentos que foram realizados. As análises de DRX do carvão ativado produzido, exibiram picos em torno de 22° e 25° indicando uma estrutura amorfa representando a maior parte de sua constituição, o quartzo (SiO_2) foi o mineral predominante encontrado, sua presença normalmente aumentou na formação de cinzas como resultado de possível cristalização da sílica.

Para o ensaio de cinética de adsorção observou-se que o modelo que melhor se ajustou para o adsorvente produzido foi o pseudo segunda ordem, o qual teve um tempo de equilíbrio de 35 min com uma eficiência de remoção em torno de 93%.

Já os resultados dos ajustes da isoterma mostraram que o modelo que melhor se ajustou foi o modelo de Freundlich, apresentando coeficiente de correlação (R^2) de 0,94. Para a isoterma seu formato côncavo sugere a existência de afinidade entre o ibuprofeno e o material adsorvente.

Desta forma, pode-se dizer que o carvão ativado produzido possui potencial de adsorção, visto que foi capaz de remover o ibuprofeno com elevada eficiência e capacidade de adsorção, e pode ser apontado como um adsorvente muito promissor no tratamento desse tipo de contaminante emergente.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J. S. M. *et al.* Redução do Teor de Prata e Chumbo de Águas Contaminadas Através do Uso de Material Adsorvente. **Revista Ciências do Ambiente On-Line**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 1–6, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/273455692_Reducão_do_Teor_de_Prata_e_Chumbo_de_Aguas_Contaminadas_Atraves_do_Uso_de_Material_Adsorvente.
- ANTUNES, M. **Utilização Do Bagaço Da Uva Isabel Para a Remoção De Diclofenaco De Sódio Em Meio Aquoso**. 93 f. 2011. - Universidade de Caxias do Sul, [s. l.], 2011. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/707>.
- BREBU, Mihai; VASILE, Cornelia. Thermal degradation of lignin - A review. **Cellulose Chemistry and Technology**, [s. l.], v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.
- CAMARGO, R. S; *et al.* **DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL ADSORVENTE DO RESÍDUO DA CASCA DA ACÁCIA- NEGRA (ACÁCIA MEARNSII DE WILD) PARA BRANQUEAMENTO DE ÓLEO DE ARROZ**. 2021. – Universidade Federal do Pampa, [s. l.], 2021. Disponível em: <https://repositorio.unipampa.edu.br/jspui/handle/riu/5845>.
- COLOMBO, Andréia *et al.* BIOSSORÇÃO DOS ÍONS CÁDMIO E CHUMBO PELA CASCA DE SOJA. **XVIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**, [s. l.], p. 1–13, 2014. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/download/28331/18435>.
- COSTA, Patricia D.; FURMANSKI, Luana M.; DOMINGUINI, Lucas. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 1272–1285, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150070>.
- CRAESMEYER, G. R. **Tratamento de efluente contendo urânio com zeólita magnética**. 2013. Dissertação, Mestrado em Ciências - Instituto de Pesquisas Energéticas e nucleares, São Paulo. 2013.
- DELGADO, Nasly *et al.* Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 236, n. January, p. 301–308, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.116>.
- DOS REIS, Glaydson Simões *et al.* Activated carbon from sewage sludge for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous solutions. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 33, n. 11, p. 3149–3161, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0194-3>.
- FRANCO, Marcela Andrea Espina. Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFRGS. Porto Alegre – RS. 2018.
- FREITAS, L. C.; DA SILVA, G. F.; ORTIZ, N. A utilização de lodo de ETA em coluna de adsorção para a remoção de amoxicilina de águas contaminadas. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Anais...2014. Acesso em: 3 jan. 2022.

GEANKOPLIS, C. J. **Procesos de transporte u operaciones unitarias**. 3. ed. México: [s. n.], 1998. ISSN 14712458. *E-book*.

GILES, C. H. *et al.* 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. **Journal Chemical Society**, [s. l.], p. 3973–3993, 1960.

<http://www.ucs.br/etc/revistas/index.php/scientiacumindustria/article/view/4467/pdf#>.

ITANKAR, Nilisha; PATIL, Yogesh. Employing waste to manage waste: Utilizing waste biomaterials for the elimination of hazardous contaminant [Cr (VI)] from aqueous matrices. **Journal of Contaminant Hydrology**, [s. l.], v. 239, n. December 2020, p. 103775, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2021.103775>.

LINHARES, F. A.; MARCÍLIO, N. R.; MELO, P. J.; Estudo da produção de carvão

MARTINS, Alessandro C. *et al.* Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 260, p. 291–299, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.017>.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. 5 NASCIMENTO, R. F. *et al.* ADSORÇÃO: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. [s.l.: s.n.]. v. 1 a edição ed., McGraw-Hill International Editions, 1993.

MONDAL, Sandip *et al.* Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: Equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and ecotoxicological studies. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 182, p. 581–594, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.018>.

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

RAUPP, Íris Nunes *et al.* Development and characterization of activated carbon from olive pomace: experimental design, kinetic and equilibrium studies in nimesulide adsorption. **Materials**, [s. l.], v. 14, n. 22, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma14226820>, SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations, *Journal of Chemical Physics*, v. 16, p. 490–495, 1948.

SCHNEIDER, P. R.; TONINI, H. Utilização de variáveis dummy em equações de volume para *Acacia mearnsii* de Wild. **Ciência Florestal**, v. 13, n. 2, p. 121-129. Santa Maria. 2003. Disponível em: [file:///C:/Users/Rogério%20Camargo/Downloads/53413213%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Rogério%20Camargo/Downloads/53413213%20(1).pdf). Acesso em: 04 out. 2023.

Scientia cum Industria. V.4, N. 2. p.74-79. 2016. Disponível em:

SHAYESTEH, Hadi; NODEHI, Reza; RAHBAR-KELISHAMI, Ahmad. Trimethylamine functionalized clay for highly efficient removal of diclofenac from contaminated water: Experiments and theoretical calculations. **Surfaces and Interfaces**, [s. l.], v. 20, n. June, p. 100615, 2020.

SILVA, J. **Estudo da eficiência e da aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casaca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solo.** Tese, Doutorado em engenharia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.

SOUSA, Micaelle Ciane Sobrinho. Adsorção de azul de metileno utilizando carvão ativado produzido a partir do endocarpo do coco babaçu (*Attalea speciosa*). Trabalho de Conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química). UNIPAMPA. Bagé. 2018.

SOUZA, Natallia Britto Azevedo et al. Produção De Carvão Ativado a Partir Do Resíduo Da

TIWARI, B. *et al.* Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 1–12, 2017.

TOMUL, Fatma *et al.* Efficient removal of anti-inflammatory from solution by Fe-containing activated carbon: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 238, n. October 2018, p. 296–306, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.088>.

TURK SEKULIC, Maja *et al.* Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 125, p. 50–63, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.007>.

VALÉRIO FILHO, Alaor. **CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA APLICADO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES.** 99 f. 2021. - Universidade Federal do Pampa, [s. l.], 2021. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/jspui/handle/riu/5479>.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O carvão ativado obtido do resíduo da casca da acácia negra mostrou-se eficiente na remoção do ibuprofeno. Para adsorção do ibuprofeno, os estudos cinéticos e isotérmicos mostraram que os modelos matemáticos que melhor se ajustaram aos dados obtidos experimentalmente foram os de pseudo segunda ordem e Freundlich, respectivamente. O equilíbrio foi atingido nos primeiros 35 min de contato entre o carvão ativado e o fármaco, atingindo o percentual de 93% de remoção, comprovando a eficiência da remoção.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se que para os trabalhos futuros sobre este tema sejam abordados os seguintes itens:

1. Realizar ensaios cinéticos e de isoterma com variação de temperatura;
2. Realizar estudos do pH do ponto de carga zero;
3. Realizar a análise da área superficial específica do carvão ativado produzido (BET);
4. Realizar ensaios de dessorção;

REFERÊNCIAS

- AGEFLOR – Associação Gaúcha de Empresas Florestais. **As indústrias de base florestal no Rio Grande do Sul: Anos base 2015**. Porto Alegre, 2016. Disponível em: <http://www.ageflor.com.br/noticias/wp-content/uploads/2017/08/A-INDUSTRIA-DE-BASE-FLORESTAL-NO-RS-2017.pdf>. Acesso em: 19 de maio. 2023.
- ALMEIDA, J. S. M. *et al.* Redução do Teor de Prata e Chumbo de Águas Contaminadas Através do Uso de Material Adsorvente. **Revista Ciências do Ambiente On-Line**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 1–6, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/273455692_Reducacao_do_Teor_de_Prata_e_Chumbo_de_Aguas_Contaminadas_Atraves_do_Uso_de_Material_Adsorvente
- ARIM, A. L. Removal and recovery of Cr (III) from liquid effluents by sorption on chemically modified pine bark. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de Coimbra, Coimbra, 2018. Disponível em: <https://eg.uc.pt/handle/10316/87443>. Acesso em: 26 maio. 2023.
- BANSAL, P.; HALL, M.; REALFF, M.; LEE, J. H.; BOMMARIUS, A S. Multivariate statistical analysis of X-ray data from cellulose: a new method to determine degree of crystallinity and predict hydrolysis rates. *Bioresource Technology*. 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410001549?via%3Dihub.9>. Acesso em: 30 de jun. 2023.
- BRANDT, Emanuel Manfred Freire. **Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores uasb seguidos de pós-tratamento)**. 128 f. 2012. - Universidade Fedearl de Minas Gerais, [s. l.], 2012. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUOS95TGH5/1/disserta__o_brandt_2012.pdf
- BRUCHET, Auguste *et al.* A broad spectrum analytical scheme for the screening of endocrine disruptors (EDs), pharmaceuticals and personal care products in wastewaters and natural waters. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 46, n. 3, p. 97–104, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0063>
- CAMARGO, R. S; *et al.* **DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL ADSORVENTE DO RESÍDUO DA CASCA DA ACÁCIA- NEGRA (ACÁCIA MEARNSII DE WILD) PARA BRANQUEAMENTO DE ÓLEO DE ARROZ**. 2021. – Universidade Federal do Pampa, [s. l.], 2021. Disponível em: <https://repositorio.unipampa.edu.br/jspui/handle/riu/5845>
- CARVALHO, R. S. *et al.* Utilização do biocarvão de bagaço de laranja na remoção de tetraciclina em água residuária wastewater. *revista Matéria*, v. 26, n. 02, 26 fev. 2018.
- CASTIGLIONI, S. *et al.* Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environ. Sci. Technol*, v. 40, p. 357-363, 2006.

COELHO, G.F. *et al.* Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em água. **Journal of Agronomic Sciences**, [s. l.], v. 3, p. 291–317, 2014.

CLAUDINO, Andréia. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. 100 páginas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

DEBLONDE, A. T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 214, p. 442-448, 2011.

DELGADO, Nasly *et al.* Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 236, n. January, p. 301–308, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.116>

DEMOGURSKI, Laura da Silva. **Remoção dos poluentes emergentes paracetamol e diclofenaco sódico por adsorção em carvão ativado em pó**. 63 f. 2019. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2019. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/200312>

DOTTO, Guilherme L. *et al.* Surface modification of chitin using ultrasound-assisted and supercritical CO₂ technologies for cobalt adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 295, p. 29–36, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.009>

FARTO, C. D; *et al.* Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010- 2019 ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **REVISTA GESTÃO DE ÁGUA DA AMÉRICA LATINA, PORTO ALEGRE**, V.18 e6, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.21168/rega.v18e6>.

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

FONSÊCA, Mateus Cottorelo. Avaliação da Adsorção de Fármacos presentes em Amostras Aquosas usando Biocarvão de Bagaço de Cana-de-Açúcar. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – UNESP. Araraquara – SP. 2020.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Princípios das Operações Unitárias*. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1982.

FRANCO, Marcela Andrea Espina. Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFRGS. Porto Alegre – RS. 2018.

FREUNDLICH, H. M. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, v. 57, p. 385–470, 1906

FRÖHLICH, Andressa Cristiana. Produção e caracterização de carvão ativado modificado por sonicação e sua aplicação na adsorção de fármacos. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSM. Santa Maria. 2019.

FLIPPIN, J. L.; HUGGETT, D.; FORAN, C. M. Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka, *Oryzias latipes*. *Aquatic Toxicology*, v. 81, p. 73–78, 2007.

GEANKOPLIS, C. J. **Procesos de transporte u operaciones unitarias**. 3. ed. México: [s. n.], 1998. ISSN 14712458. *E-book*.

GILES, C. H. *et al.* 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. **Journal Chemical Society**, [s. l.], p. 3973–3993, 1960.

HARO, Nathalia Krummenauer. Remoção de fármacos Atenolol, Paracetamol e Ampicilina por adsorção. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química – UFRGS. Porto Alegre. 2017.

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

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 109, p. 495–504, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006> Acesso em: 30 jun. 2023.

MACÊDO, Lúcia Paula Martins Prado. Viabilidade da produção de carvão ativado a partir de resíduos alternativos. Dissertação de Mestrado – Desenvolvimento de Processos Ambientais – Universidade Católica de Pernambuco. Recife. 2012.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 5. ed. NASCIMENTO, R. F. *et al.* **ADSORÇÃO: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.l.: s.n.]. v. 1 a edição ed., McGraw-Hill International Editions, 1993.

OZKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, p. 158–163, 2006.

OLIVEIRA Giulyani Félix. Produção de carvão ativado a partir do pecíolo do babaçu. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia – UFGD. Dourados, 2016.

RODRIGUES, T. L.; *et al.* Adsorção de corante catiônico em resíduos de *anadenanthera macrocarpa* (Benth) quimicamente ativado: caracterização, cinética e isothermas de adsorção. **XL CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS – ENEMP**, [s. l.], p. 23-10, 2022. Disponível em:

https://convibra.org/congresso/res/uploads/pdf/artigo_pdf4OlyBo06.04.2021_22.10.22.pdf

SILVA, E. O.; SANTOS, V. D.; ARAUJO, E. B.; GUTERRES, F. P.; ZOTTIS, R.; FLORES, W. H.; ALMEIDA, A. R. F. Removal of methylene blue from aqueous solution by ryegrass straw. **International Journal of Environmental Science and Technology**. 2020.

SCHNEIDER, P. R.; TONINI, H. Utilização de variáveis dummy em equações de volume para *Acacia mearnsii* de Wild. **Ciência Florestal**, v. 13, n. 2, p. 121-129. Santa Maria. 2003. Disponível em: [file:///C:/Users/Rogério%20Camargo/Downloads/53413213%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Rogério%20Camargo/Downloads/53413213%20(1).pdf). Acesso em: 04 out. 2023.

SOUSA, Micaelle Ciane Sobrinho. Adsorção de azul de metileno utilizando carvão ativado produzido a partir do endocarpo do coco babaçu (*Attalea speciosa*). Trabalho de Conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química). UNIPAMPA. Bagé. 2018.

TOMUL, Fatma *et al.* Efficient removal of anti-inflammatory from solution by Fe-containing activated carbon: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 238, n. October 2018, p. 296–306, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.088>

TURK SEKULIC, Maja *et al.* Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 125, p. 50–63, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.007>.

VALÉRIO FILHO, Alaor. **CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA APLICADO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES**. 99 f. 2021. - Universidade Federal do Pampa, [s. l.], 2021. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/jspui/handle/rii/5479>.