



Marlene Sofia Correia Lopes

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Remoção em fase líquida do fármaco diclofenac por
adsorção em coluna de leito fixo com carvão vegetal
ativado**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia
Química e Bioquímica

Orientadora: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo, Investigadora de
Pós-Doutoramento, FCT/UNL
Coorientadoras: Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da
Fonseca, Professora Associada, FCT/UNL
Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos,
Investigadora Auxiliar, FCT/UNL

Júri

Presidente: Professor Doutor Mário José Eusébio
Arguente: Professor Doutor Nuno Lapa dos Santos Nunes
Vogal: Doutora Maria Manuel Bernardo



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro de 2016

Marlene Sofia Correia Lopes

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Remoção em fase líquida do fármaco diclofenac por
adsorção em coluna de leito fixo com carvão vegetal
ativado**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia
Química e Bioquímica

Orientadora: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo, Investigadora de
Pós-Doutoramento, FCT/UNL
Coorientadoras: Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da
Fonseca, Professora Associada, FCT/UNL
Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos,
Investigadora Auxiliar, FCT/UNL

Júri

Presidente: Professor Doutor Mário José Eusébio
Arguente: Professor Doutor Nuno Lapa dos Santos Nunes
Vogal: Doutora Maria Manuel Bernardo

Para os meus pais, Francisco e Adelaide

Para o meu namorado, Edgar

Para o meu irmão, Orlando

Para os meus sobrinhos Leonor, Dinis, Daniel e Edgar

“A tarefa não é ver aquilo que ninguém viu, mas sim pensar no que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo o mundo vê.” Arthur Schopenhauer

**Remoção em fase líquida do fármaco diclofenac por adsorção em coluna de leito
fixo com carvão vegetal ativado**

Copyright © Marlene Sofia Correia Lopes, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Começo por agradecer à minha orientadora, Doutora Maria Manuel Bernardo, por todo conhecimento que me transmitiu ao longo desta dissertação, confiança depositada, encorajamento nos momentos menos bons e essencialmente agradecer a ajuda que foi essencial para que este trabalho se realizasse.

À Professora Doutora Isabel Fonseca e à Doutora Inês Matos, por todo o apoio, motivação e boa disposição que deram ao longo do trabalho laboratorial.

Ao Professor Doutor Joaquim Vital, por ter disponibilizado os banhos termostatizados para a realização do processo de adsorção a diferentes temperaturas.

Ao Professor Doutor Nuno Lapa, por ter disponibilizado o carvão vegetal utilizado neste trabalho, bem como pelo apoio e sugestões importantes para o melhor desenvolvimento deste trabalho laboratorial.

À Dona Palminha, agradeço todo o carinho, amabilidade, apoio e prestabilidade. Agradeço todos os momentos informais que tivemos e sobretudo pela companhia nas horas de almoço no seu “gabinete”.

A todos os professores que contribuíram para que a conclusão desta etapa fosse possível.

A todos os meus amigos que me apoiaram neste percurso, à Regina pela companhia, amizade e gargalhadas ao longo desta dissertação. À Wendy e ao Diogo por todos os momentos de alegria no laboratório e nas horas do “café”. Em especial, à Romana pela amizade e pelo apoio nos piores momentos académicos que foram fundamentais para a conclusão desta etapa.

À minha mãe e ao meu pai, agradeço todo o carinho e sacrifícios que fizeram para que fosse possível realizar este sonho, agradecendo especialmente todas as palavras de motivação que me deram ao longo destes anos mesmo quando as coisas corriam menos bem.

A toda a minha família pela compreensão da minha ausência, apoio e carinho.

Por fim, mas não menos importante, ao meu namorado pela amizade, carinho, compreensão que demonstrou ter nos momentos mais difíceis e sobretudo pelo apoio que foi um pilar fundamental para a conclusão desta etapa.

Resumo

A qualidade de água potável está a ser afetada, principalmente pela descarga de efluentes contendo contaminantes emergentes, como o composto diclofenac (DCF). Este é um fármaco amplamente usado a nível mundial como anti-inflamatório e é considerado um composto potencialmente perigoso para o ambiente aquático.

O processo de adsorção com carvão ativado é considerado competitivo e versátil no tratamento de águas, no entanto, este tem um elevado custo, por isso a procura de adsorventes alternativos mais baratos tem aumentado. No presente trabalho utilizou-se como precursor de carvão ativado um carvão vegetal obtido como subproduto de um processo de carbonização de madeira proveniente de árvores invasoras e outros resíduos agroflorestais.

O principal objetivo desta dissertação foi o estudo da remoção de DCF, em solução aquosa, por adsorção em coluna de leito fixo utilizando-se como material adsorvente um carvão vegetal ativado (CVA_5). A capacidade de adsorção do carvão CVA_5 foi comparada com a de um carvão ativado comercial (CAC). O efeito da variação das condições experimentais (caudal, concentração de DCF, massa de carvão e temperatura) nas curvas de rutura foi também estudado.

De um modo geral, o carvão CVA_5 apresentou melhor desempenho, valores mais elevados de capacidade de adsorção e de eficiência de remoção DCF, comparativamente ao carvão CAC.

As condições que maximizaram a eficiência de remoção de DCF (82%) com o carvão CVA_5 foram: $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$; $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $m_{\text{carvão}} = 2 \text{ g}$; $T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$.

A melhor eficiência do carvão CVA_5 deveu-se ao seu maior volume de microporos estreitos que apresentam maior afinidade para a moléculas de DCF. A elevada densidade de cargas positivas à superfície deste carvão (elevada basicidade), poderá também ter aumentado a atracção electrostática pela molécula desprotonada de DCF.

As curvas de rutura teóricas obtidas com os modelos cinéticos de Thomas, Yoon-Nelson e Bohart-Adams, apresentaram um ajuste fraco aos dados experimentais, pois o processo de adsorção com ambos os carvões CAC e CVA_5 apresentou limitações difusionais significativas.

Palavras-chave: diclofenac, adsorção, carvão ativado, carvão vegetal, leito fixo, rutura.

Abstract

Drinking water quality is being increasingly affected by the contamination of emergent pollutants, such as the pharmaceutical compound diclofenac (DCF). DCF is an anti-inflammatory agent widely used worldwide and considered as a priority substance in the field of water policy with potential hazardous to the aquatic biota.

Water treatment through adsorption with activated carbon is considered a competitive and versatile process, however, the high cost of this material has led to an increase demand of low cost alternative adsorbents. In the present work, a biochar obtained as by-product from a carbonization process of invasive wood species and agricultural wastes, was used as precursor of activated carbon.

The main aim of this work was to study the liquid-phase removal of DCF, through fixed-bed adsorption, by using the activated biochar (CVA_5) as adsorbent. The adsorption performance of CVA_5 carbon was compared with a commercial activated carbon, CAC. The effect of several experimental conditions (volumetric flow, DCF concentration, carbon mass and temperature) on the breakthrough curves was also evaluated.

Overall, sample CVA_5 presented a better performance with higher uptake capacities and removal efficiencies of DCF, by comparison with CAC carbon.

The experimental conditions that allowed to achieve the higher removal efficiency (82%) were: $F = 4 \text{ mL min}^{-1}$; $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $m = 2 \text{ g}$; $T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$.

The highest efficiency of CVA_5 carbon was due to its higher volume of narrow micropores that present higher affinity to DCF molecule. Also, the higher basicity of this carbon, leading to a higher density of positive charges at its surface, provide a strong electrostatic attraction with the deprotonated DCF molecule.

The theoretical breakthrough curves obtained with Thomas, Yoon-Nelson and Bohart-Adams kinetic models, presented a weak adjustment to the experimental data because the adsorption process, with both carbons, presented significant diffusion limitations.

Keywords: diclofenac, adsorption, activated carbon, biochar, fixed-bed, breakthrough.

Índice

Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vii
Abstract	ix
1. Enquadramento teórico e revisão bibliográfica.....	1
1.1. Presença de produtos farmacêuticos, de higiene e cuidado pessoal na água.....	1
1.2. Compostos farmacêuticos	2
1.2.1. Diclofenac sódico.....	3
1.3. Tratamento de águas residuais através do processo de adsorção com carvão ativado ..	5
1.3.1. Carvão ativado.....	5
1.3.2. Química de superfície do carvão ativado	7
1.4. Técnicas para caracterização de carvões	8
1.4.1. Caracterização química	8
1.4.2. Caracterização textural.....	10
1.5. Carvões ativados derivados de resíduos de biomassa e adsorção em fase líquida de DCF em descontínuo (“batch”).....	11
1.6. Adsorção em fase líquida, em coluna de leito fixo, de fármacos com carvão ativado	12
1.7. Cálculo dos parâmetros de adsorção	15
1.8. Modelos matemáticos aplicados às curvas de rutura.....	17
1.8.1. Modelo de Thomas.....	17
1.8.2. Modelo de Yoon-Nelson	18
1.8.3. Modelo de Bohart-Adams	18
1.9. Precursor utilizado na presente dissertação.....	19
1.10. Inovação e originalidade do presente trabalho	20
2. Objetivos da dissertação.....	21
3. Materiais e Métodos	23
3.1. Materiais.....	23
3.1.1. Diclofenac sódico.....	23
3.1.2. Carvão ativado comercial - Norit GAC 1240.....	24
3.1.3. Carvão vegetal.....	25
3.2. Procedimentos experimentais.....	25
3.2.1. Fracionamento granulométrico dos carvões.....	25
3.2.2. Ativação do carvão vegetal	26
3.2.3. Densidade aparente	27
3.2.4. Caracterização química dos carvões.....	27
3.2.5. Caracterização textural dos carvões	28
3.2.6. Estudo da adsorção de DCF em coluna de leito fixo.....	29

4.	Resultados e Discussão	33
4.1.	Ativação do carvão vegetal (CV)	33
4.2.	Caracterização textural dos carvões	34
4.2.1.	Isotérmicas de adsorção física de N ₂	34
4.3.	Caracterização química dos carvões.....	36
4.3.1.	Análise elementar, teor de cinzas e densidade aparente.....	36
4.3.2.	pH no ponto de carga zero (pH _{pzc}).....	37
4.3.3.	Difração de Raio-X (DRX)	38
4.3.4.	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	39
4.4.	Estudo de adsorção de DCF em coluna de leito fixo.....	40
4.4.1.	Reta de calibração do DCF.....	40
4.4.2.	Seleção do material de suporte do leito.....	41
4.4.3.	Estudo da influência do caudal volumétrico	41
4.4.4.	Estudo da variação da concentração inicial do DCF	43
4.4.5.	Estudo da variação da massa do carvão e altura do leito	45
4.4.6.	Estudo da variação da temperatura.....	46
4.4.7.	Modelação matemática.....	48
5.	Conclusões	53
6.	Perspetivas de trabalho futuro	55
	Bibliografia	57
7.	Anexos.....	65
	Anexo 1 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos.....	65
	Anexo 2 – Modelo de Thomas aplicado aos dados experimentais das curvas de rutura.....	66
	Anexo 3 – Modelo de Yoon-Nelson aplicado aos dados experimentais das curvas de rutura	68
	68
	Anexo 4 – Modelo de Bohart-Adams aplicado aos dados experimentais das curvas de rutura ..	70
	70

Índice de figuras

Figura 1-1 - Esquematização das possíveis fontes para a presença de PPCPs nos vários tipos de águas (adaptada de [15]).	2
Figura 1-2 - Estrutura molecular do diclofenac sódico.	3
Figura 1-3 - Metabólitos identificados de DCF na urina e fezes de acordo com as percentagens de dosagem oral (adaptada de [22]).	4
Figura 1-4 - Processo de ativação gradual do carvão durante a ativação física, dividido em três partes [46].	7
Figura 1-5 - Esquema ilustrativo de adsorção em coluna de leito fixo, com fluxo descendente.	13
Figura 1-6 - Esquema de uma curva de rutura [74].	14
Figura 3-1 - Carvão comercial Norit 1240 utilizado no presente trabalho.	24
Figura 3-2 - Carvão vegetal utilizado no presente trabalho.	25
Figura 3-3 - Esquema de ativação do carvão vegetal.	26
Figura 3-4 - Aspeto do carvão vegetal antes e depois da ativação.	26
Figura 3-5 - Instalação experimental da adsorção em coluna de leito fixo a T_{ambiente} .	30
Figura 3-6 - Instalação experimental do ensaio de adsorção a $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.	32
Figura 3-7 - Instalação experimental do ensaio de adsorção a $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$.	32
Figura 4-1 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto dos carvões estudados.	34
Figura 4-2 - Distribuição de tamanho de poros (BJH) do CAC e do CVA_5.	35
Figura 4-3 - Distribuição de tamanho de poros (NLDFT) dos carvões CAC e CVA_5.	36
Figura 4-4 - pH no ponto de carga zero dos carvões estudados.	38
Figura 4-5 - Difractogramas de Raio-X para as cinzas dos carvões CV e CVA_5.	39
Figura 4-6 - Espetros de FTIR dos carvões estudados.	40
Figura 4-7 - Reta de calibração para a quantificação do DCF.	40
Figura 4-8 - Efeito da influência do caudal volumétrico nas curvas de rutura ($C_0 = 100\text{ mg L}^{-1}$; $m_{\text{carvão}} = 2\text{ g}$; $Z_{\text{CAC}} = 1\text{ cm}$; $Z_{\text{CVA}_5} = 2\text{ cm}$; $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) (a) Carvão CAC. (b) Carvão CVA_5.	41
Figura 4-9 - Efeito da variação da concentração inicial de DCF nas curvas de rutura ($Q = 4\text{ mL min}^{-1}$; $m_{\text{carvão}} = 2\text{ g}$; $Z_{\text{CAC}} = 1\text{ cm}$; $Z_{\text{CVA}_5} = 2\text{ cm}$; $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) (a) Carvão CAC. (b) Carvão CVA_5.	43
Figura 4-10 - Efeito da variação da massa de carvão nas curvas de rutura ($Q = 4\text{ mL min}^{-1}$; $C_0 = 100\text{ mg L}^{-1}$; $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) (a) Carvão CAC. (b) Carvão CVA_5.	45
Figura 4-11 - Efeito da variação temperatura nas curvas de rutura ($Q = 4\text{ mL min}^{-1}$; $C_0 = 100\text{ mg L}^{-1}$; $m_{\text{carvão}} = 2\text{ g}$; $Z_{\text{CAC}} = 1\text{ cm}$; $Z_{\text{CVA}_5} = 2\text{ cm}$) (a) Carvão CAC. (b) Carvão CVA_5.	46
Figura 7-1 - Ajustes do modelo de Thomas aplicado aos dados experimentais das curvas de rutura obtidas com o carvão CAC.	66

Figura 7-2 - Ajustes do modelo de Thomas aplicado aos dados experimentais das curvas de rutura com o carvão CVA_5.....	67
Figura 7-3 - Ajustes do modelo de Yoon-Nelson aplicado aos dados experimentais das curvas de rutura com o carvão CAC.....	68
Figura 7-4 - Ajustes do modelo de Yoon-Nelson aplicado aos dados experimentais das curvas de rutura obtidas com o carvão CVA_5.....	69
Figura 7-5 - Ajustes do modelo de Bohart-Adams aplicado aos dados experimentais das curvas de rutura com o carvão CAC.....	70
Figura 7-6 - Ajustes do modelo de Bohart-Adams aplicado aos dados experimentais das curvas de rutura com o CVA_5.....	71

Índice de tabelas

Tabela 1-1 - Capacidade de adsorção de alguns carvões ativados derivados de resíduos/subprodutos de biomassa.	11
Tabela 1-2 - Estudos de adsorção de DCF em coluna de leito fixo.	15
Tabela 3-1 - Propriedades principais do diclofenac.	23
Tabela 3-2 - Propriedades principais do carvão comercial Norit GAC 1240 [89].	24
Tabela 4-1 - Designação abreviada de cada amostra de carvão estudada.	33
Tabela 4-2 - Rendimentos mássicos para as diferentes condições de ativação.	33
Tabela 4-3 - Parâmetros texturais obtidos a partir das isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto.	35
Tabela 4-4 - Análise elementar (isenta de cinzas), teor de cinzas e densidade aparente dos carvões estudados.	37
Tabela 4-5 - Parâmetros das colunas de adsorção relativas ao estudo da influência do caudal ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $m_{\text{carvão}} = 2 \text{ g}$; $Z_{\text{CAC}} = 1 \text{ cm}$; $Z_{\text{CVA}_5} = 2 \text{ cm}$; $T = 20^\circ\text{C}$).	42
Tabela 4-6 - Parâmetros das colunas de adsorção relativos ao estudo da variação da concentração inicial de DCF ($Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$; $m_{\text{carvão}} = 2 \text{ g}$; $Z_{\text{CAC}} = 1 \text{ cm}$; $Z_{\text{CVA}_5} = 2 \text{ cm}$; $T = 20^\circ\text{C}$).	44
Tabela 4-7 - Parâmetros das colunas de adsorção relativas ao estudo da variação da massa do carvão e altura do leito ($Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$; $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$).	45
Tabela 4-8 - Parâmetros para as curvas de rutura no estudo da variação de temperatura ($Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$; $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $m_{\text{carvão}} = 2 \text{ g}$; $Z_{\text{CAC}} = 1 \text{ cm}$; $Z_{\text{CVA}_5} = 2 \text{ cm}$).	47
Tabela 4-9 - Parâmetros termodinâmicos para as curvas de rutura no estudo da variação de temperatura ($Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$; $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $m_{\text{carvão}} = 2 \text{ g}$; $Z_{\text{CAC}} = 1 \text{ cm}$; $Z_{\text{CVA}_5} = 2 \text{ cm}$).	47
Tabela 4-10 - Variáveis a otimizar do modelo de Thomas, Yoon-Nelson, Bohart-Adams.	48
Tabela 4-11 - Parâmetros determinados através do modelo Thomas.	49
Tabela 4-12 - Parâmetros determinados através do modelo Yoon-Nelson.	50
Tabela 4-13 - Parâmetros determinados através do modelo Bohart-Adams.	51

Lista de abreviaturas

BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret, Joyner and Halenda
CA	Carvão Ativado
CAC	Carvão Ativado Comercial
CVA	Carvão Vegetal Ativado
DCF	Diclofenac
DFT	Teoria da Densidade Funcional
DRX	Difração de Raios-X
ETARs	Estações de Tratamento de Águas Residuais
EUA	Estados Unidos da América
FTIR	Espetroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
IMS Health	Intercontinental Marketing Services Health
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	Microscopia Eletrônica de Varrimento
NLDFT	Teoria Funcional da Densidade Não Local
NSAID	Droga Anti-inflamatório Não-esteroide
pH _{pzc}	pH no Ponto de Carga Zero
PPCPs	Produtos Farmacêuticos, de Higiene e Cuidado Pessoal
SMQ	Soma dos Mínimos Quadrados
TPD	Programa de Temperatura de Desorção
UE	União Europeia
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta e Visível
ZTM	Zona de Transferência de Massa

Lista de símbolos

A: Área acima da curva de ruptura	(mg min L ⁻¹)
A _{BET} : Área específica aparente	(m ² g ⁻¹)
C ₀ : Concentração inicial da alimentação	(mg L ⁻¹)
C _r : Concentração no ponto de ruptura	(mg L ⁻¹)
C _t : Concentração na saída da coluna	(mg L ⁻¹)
k _{BA} : Constante de Bohart-Adams	(mL mg ⁻¹ min ⁻¹)
K _e : Constante de equilíbrio	Adimensional
k _{TH} : Constante de Thomas	(mL mg ⁻¹ min ⁻¹)
k _{YN} : Constante de Yoon-Nelson	(min ⁻¹)
Log K _{ow} : Coeficiente de partição	Adimensional
m _c : Massa de adsorvente	(g)
m _{DCF_sol} : Massa de DCF não adsorvida	(mg)
m _{DCF_total} : Massa total de DCF introduzida na coluna até ao ponto de saturação	(mg)
m _{soluto ads} : Massa total de soluto adsorvida até ao ponto de saturação	(mg)
m _{soluto total} : Massa total de soluto introduzida na coluna até ao ponto de saturação	(mg)
N ₀ : Concentração máxima de soluto	(mg mL ⁻¹)
p/p ₀ : Pressão relativa	Adimensional
pKa: Logaritmo da constante de acidez	Adimensional
Q: Caudal volumétrico	(L min ⁻¹)
q _{total} : Capacidade de adsorção máxima	(mg g ⁻¹)
R: Constante dos gases perfeitos	(kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
R: Eficiência de remoção da coluna	(%)
T: Temperatura	(K ou °C)
t: Tempo	(min)
t _r : Tempo de ruptura	(h ou min)
t _s : Tempo de saturação ou esgotamento	(h ou min)
V _{eff} : Volume de efluente	(mL)
V _{meso} : Volume de mesoporos	(cm ³ g ⁻¹)
V _{micro} : Volume de microporos	(cm ³ g ⁻¹)
V _{total} : Volume total de poros	(cm ³ g ⁻¹)
Z: Altura do leito da coluna	(cm)
ZTM: Zona de transferência de massa	(cm)
ΔG°: Energia livre de Gibbs	(kJ mol ⁻¹)
ΔH°: Variação de entalpia	(kJ mol ⁻¹)

ΔS° : Variação de entropia	(kJ mol ⁻¹)
$\lambda_{\text{máx}}$: Comprimento de onda máximo	(nm)
ρ_{ap} : Densidade aparente	(g cm ⁻³)
τ : Meio tempo de saturação	(min)
v_0 : Velocidade de fluxo linear	(cm min ⁻¹)

1. Enquadramento teórico e revisão bibliográfica

1.1. **Presença de produtos farmacêuticos, de higiene e cuidado pessoal na água**

A qualidade da água potável tem vindo a demonstrar elevada importância para a existência humana e não pode ser subestimada, pois sem esta, a sobrevivência será praticamente impossível ou difícil. No entanto, a boa qualidade de água potável está a ser afetada, principalmente pela descarga de efluentes contendo contaminantes emergentes também designados por micropoluentes [1,2].

Uma das maiores preocupações ambientais a nível hídrico é a presença de produtos farmacêuticos, de higiene e cuidado pessoal, PPCPs (do acrónimo inglês Pharmaceutical and Personal Care Products), em estações de tratamento de águas residuais (ETARs) e em águas superficiais [2-10]. A presença de PPCPs na água potável, mesmo em concentrações baixas (ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$) [10,11-14] levanta preocupações entre as partes interessadas, como fornecedores de água e o público, devido aos potenciais riscos para a saúde pública derivados da exposição a vestígios de produtos farmacêuticos provenientes da água potável [15,16]. Os produtos farmacêuticos são compostos químicos naturais ou sintetizados, destinados a curar e prevenir doenças, tendo a finalidade de melhorar a vida animal e dos seres humanos em particular [1,17]; os produtos de higiene e cuidado pessoal abrangem cosméticos, fragâncias, entre outros [1]. O aparecimento destes contaminantes emergentes tem levantado preocupações, não só a nível nacional como internacional, devido aos riscos que eles colocam para a vida aquática e terrestre, incluindo os seres humanos [7,18]. Espera-se que a presença de PPCPs aumente cada vez mais, estando este aumento influenciado pelo aumento da densidade populacional [1,19]. No entanto, o efeito a longo prazo destes compostos em seres humanos ainda está a ser estudado, pois requer uma investigação mais aprofundada [1].

As principais vias de administração de fármacos incluem a via oral e via tópica, após as quais os fármacos são excretados, inalterados ou na forma de metabolitos, pela urina ou fezes para o esgoto [18,20,21]. A aplicação tópica é a mais preocupante, pois uma quantidade significativa de fármaco que não é absorvido pela pele acaba por ser eliminada para o esgoto durante a higiene pessoal [18].

Na Figura 1-1 pode observar-se um diagrama esquemático que relaciona a presença de PPCPs nos vários tipos de águas com as suas origens. A maioria destes micropoluentes apresentam resistência à biodegradação, o que significa que não são facilmente eliminados nos processos de tratamento biológico das ETARs, afetando assim a qualidade das águas superficiais e as próprias lamas biológicas resultantes do processo, que normalmente são utilizadas como fertilizantes de solos, contaminando-os e afetando as águas subterrâneas. Como já foi dito, a

maioria dos fármacos não são completamente metabolizados após a sua aplicação, acabando por ser excretados, e consequentemente introduzidos no ecossistema, na sua forma original [8,22]. Para além disso, num estudo realizado no Reino Unido, entrevistaram-se 400 famílias, das quais 63,2 % admitem descartar os fármacos diretamente no lixo, 21,8 % entregam os fármacos na farmácia e 11,5 % descartam os fármacos para o esgoto doméstico [22].

Os fármacos com fins veterinários são muitas vezes descartados diretamente para o ecossistema, devido ao facto do estrume animal poder ser utilizado como fertilizante, contribuindo para a maior contaminação das águas subterrâneas [8,15].

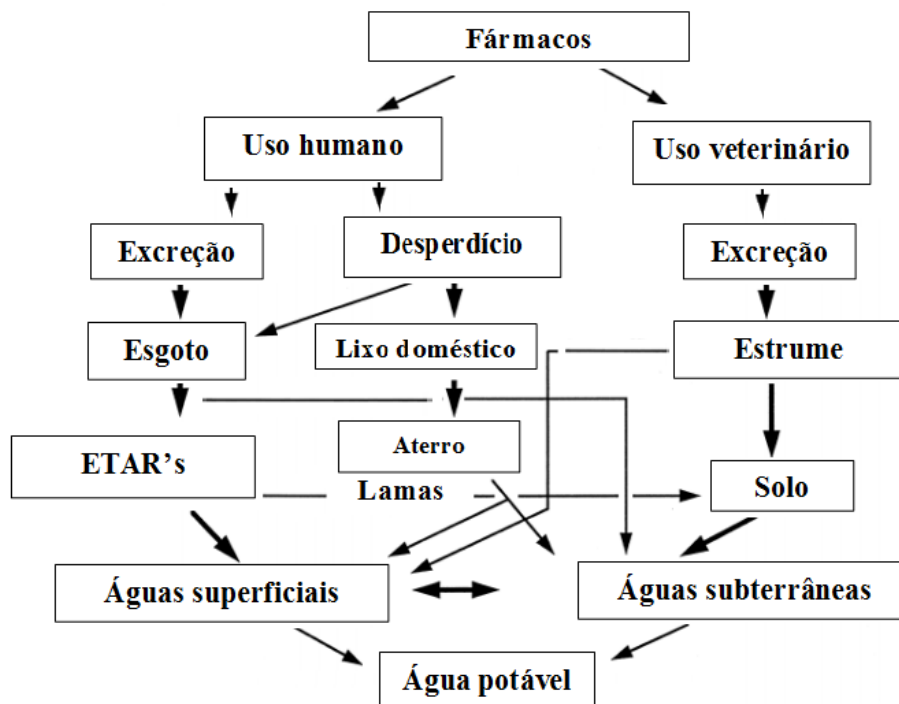


Figura 1-1 - Esquematização das possíveis fontes para a presença de PPCPs nos vários tipos de águas (adaptada de [15]).

1.2. Compostos farmacêuticos

Grandes quantidades de produtos farmacêuticos são frequentemente utilizados para a prevenção, diagnóstico e tratamento de doenças em seres humanos e animais, estimando-se um consumo médio *per capita* de 15 g por ano a nível mundial, sendo que nos países industrializados a estimativa pode chegar aos 50-150 g por ano *per capita* [22]. A produção anual mundial de produtos farmacêuticos é estimada em milhares de toneladas [23,24]. Cerca de 34 % da produção total e vendas destes corresponde aos Estados Unidos da América (EUA) e 36 % corresponde aos países mais industrializados da Europa Ocidental (Alemanha, Reino Unido, França, Itália e

Espanha), Japão e China; estes países correspondem, assim, a 70 % da produção mundial e vendas de produtos farmacêuticos [24].

Ao longo dos anos têm sido aplicadas várias técnicas para reduzir a presença de micropoluentes de águas naturais e águas residuais, nomeadamente: membranas, permuta iónica, precipitação, osmose inversa, coagulação-floculação, cloração, adsorção – tratamentos físico-químicos – e ozonização, eletro oxidação, radiações UV e gama – métodos de oxidação [8-10,19,21,23,25-27].

Na presente dissertação dar-se-á relevância ao fármaco anti-inflamatório diclofenac. No subcapítulo seguinte (1.2.1.) justificar-se-á esta escolha.

1.2.1. Diclofenac sódico

O diclofenac (DCF), também designado por 2-[(2,6-diclorofenil) amino]-benzenoacetato de sódio, é um fármaco amplamente usado a nível mundial como anti-inflamatório não-esteróide, NSAID (do acrónimo inglês, *non-steroidal anti-inflammatory drug*) e analgésico, que pode utilizar-se por via oral ou tópica [28], podendo ser administradas entre 75-150 mg por dia de DCF [22]. Os NSAID são das substâncias mais vendidas no mundo, sendo frequentemente detetadas em ETARs e águas superficiais [23,27,29,30], dada a sua biodegradabilidade durante o tratamento secundário nas ETARs [26].

O DCF é mais conhecido comercialmente como *Voltaren*, sendo maioritariamente vendido na forma de comprimidos para aplicação oral e gel para aplicação tópica. A sua estrutura molecular está representada na Figura 1-2.

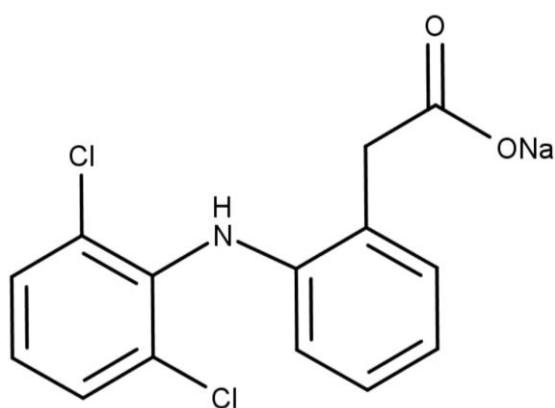


Figura 1-2 – Estrutura molecular do diclofenac sódico.

No corpo humano, o DCF é largamente metabolizado quando aplicado oralmente, no entanto, por aplicação tópica, apenas cerca de 6-7 % é absorvido pela pele, e o restante é eliminado para a água durante a higiene pessoal. Na aplicação por via oral cerca de 65-70 % é excretado na urina e 20-35 % nas fezes, sendo excretado na forma original ou como metabolitos [28]: 5-OH-

DCF, 4'-OH-DCF, 3'-OH-DCF, 4'-5-diOH-DCF, 4'-OH-5-Cl-DCF, 3'-OH-4'-CH₃O-DCF [22]. Na Figura 1-3 observam-se os metabolitos presentes na urina e fezes, de acordo com a percentagem da dosagem oral permitida.

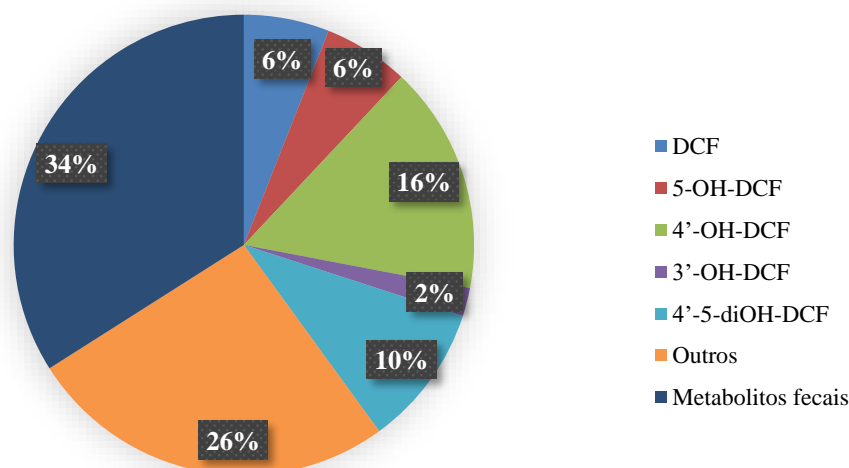


Figura 1-3 - Metabolitos identificados de DCF na urina e fezes de acordo com as percentagens de dosagem oral (adaptada de [22]).

Segundo a regulamentação ambiental na União Europeia (UE), compostos farmacêuticos e hormonas são considerados um grupo de compostos potencialmente perigosos. A Diretiva europeia 2013/39/EU, relativa às substâncias prioritárias no domínio da política das águas, realçou pela primeira vez a contaminação das águas e dos solos por resíduos farmacêuticos como preocupação ambiental. Esta Diretiva definiu a criação de uma lista de vigilância que deveria incluir substâncias para as quais a informação disponível indique que podem representar um risco significativo, a nível da União, para o meio aquático, ou por intermédio deste, e para as quais os dados de monitorização sejam insuficientes. O DCF (CAS 15307-79-6) e duas hormonas, 17-beta-estradiol (E2) (CAS 50-28-2) e 17-alfa-etinil-estradiol (EE2) (CAS 57-63-6), foram incluídos na lista de vigilância, de modo a recolher dados de controlo com a finalidade de facilitar a determinação de medidas adequadas para corrigir o risco representado por estas substâncias [31].

As quantidades de DCF consumidas numa região ou no mundo, ajudam a estimar potenciais influências no meio aquático [22]. No entanto, os consumos globais atuais de produtos farmacêuticos não se encontram na literatura publicada, pois torna-se difícil e complexo recolher o consumo de compostos farmacêuticos.

Segundo os dados da Intercontinental Marketing Services Health (IMS Health), estima-se que 877 toneladas de DCF foram vendidas em 2007 nos países que representam 96 % do mercado global farmacêutico [22].

1.3. Tratamento de águas residuais através do processo de adsorção com carvão ativado

A descarga de águas residuais domésticas ineficazmente tratadas é considerada como uma das fontes mais importantes de aparecimento de contaminantes em águas [8,24,27,32-34]. Por esse motivo, torna-se necessário avaliar a eficiência dos processos de remoção de fármacos durante o tratamento de águas residuais [14,15,17]. Geralmente, as taxas de remoção de contaminantes emergentes nas ETARs encontra-se entre 40-60 % [32], sendo cada vez mais notória a presença desses contaminantes nas águas, quer residuais quer naturais [23].

A diversidade de contaminantes emergentes tem aumentado, o que leva à maior complexidade dos procedimentos de deteção e análises associados, criando igualmente desafios para os processos de tratamento de águas naturais e águas residuais nas ETARs que apresentam limitações à eliminação desses micropoluentes [2,11,30]. Como já foi dito anteriormente, existem várias técnicas para reduzir a presença de micropoluentes nas águas, sendo uma delas a adsorção. O processo de adsorção é considerado competitivo e versátil no tratamento de águas residuais à escala industrial, devido à sua elevada eficiência numa variada gama de solutos, mesmo em concentrações baixas [8,19,26,29,35-44]. Para além disso, comparativamente às restantes técnicas de tratamento de águas, a adsorção apresenta as seguintes vantagens: possibilidade de se utilizarem adsorventes de baixo custo que podem ser reutilizados; elevada capacidade de adsorção de micropoluentes; é um processo que não gera subprodutos ativos ou potencialmente tóxicos; aplicabilidade para concentrações muito baixas; aplicabilidade em processo contínuo ou descontínuo [5,8,25,45]. No entanto, o processo de adsorção também apresenta algumas desvantagens: a seleção do adsorvente é uma etapa complexa; a possibilidade de competição da matéria orgânica presente nas águas pelos centros de adsorção presente nos adsorventes; o custo associado à etapa de regeneração do adsorvente [5,8].

1.3.1. Carvão ativado

O carvão ativado é dos adsorventes mais utilizados a nível industrial para adsorver moléculas presentes em fase líquida ou gasosa. No entanto, tendo em consideração as matérias-primas normalmente utilizadas para a sua produção (resíduos de petróleo, madeira, casca de coco, carvão mineral e turfa), tem um custo significativo associado. Para além disso, algumas destas matérias-primas não são renováveis [46]. Por estes motivos, a utilização de resíduos de biomassa como precursores de carvões ativados, apresenta-se como uma alternativa economicamente viável e ambientalmente sustentável [4,16]. Resíduos de biomassa como bambu, casca de laranja, carolo de milho, resíduos florestais, caroço de azeitona, cascas de frutos secos, entre muitos outros

[19,26,35,43,47-51], têm sido utilizados na produção de carvões ativado com sucesso. Ou seja, qualquer matéria-prima lenho-celulósica de baixo custo, com elevado teor de carbono e baixo teor de cinzas, pode ser utilizada como precursor para produção de carvões ativados [35,46,52].

O carvão ativado apresenta uma estrutura porosa bem desenvolvida, como elevada área superficial, baixa densidade, alta estabilidade química, resistência e elevada capacidade de adsorção para vários micropoluentes [9,46,49-51,53,54]. A elevada capacidade de adsorção do carvão ativado está relacionada com a sua elevada área específica e volume de poros [25], sendo de grande importância o desenvolvimento de microporos e mesoporos, pois é nestes que ocorre a adsorção [13,53].

Os carvões ativados podem ser utilizados na forma de pó (tamanho de partícula < 0.177 mm) ou granular (tamanho de partícula > 0.177 mm) de acordo com o tamanho, forma e aplicação pretendida [27,45,55,56]. Normalmente, a forma em pó é mais utilizada nos processos em descontínuo, e a forma granular nos ensaios em contínuo (coluna) e na adsorção de gases.

A determinação do tamanho do poro é fundamental para definir a aplicação de um carvão ativado. De acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), os poros são classificados com base no tamanho médio de poro: microporos (dimensão < 2 nm), mesoporos (2 nm < dimensão < 50 nm) e macroporos (dimensão > 50 nm). A base desta classificação define que cada grupo de poros corresponde a uma função específica, ou seja, os macroporos são poros transportadores, os mesoporos são poros de transição utilizados quer na adsorção de moléculas mais volumosas quer no transporte rápido de moléculas mais pequenas, e os microporos são onde ocorre a adsorção [19,36,57]. Para além da adsorção, o carvão ativado tem outras aplicações, tais como suporte de catalisadores, medicina, filtros de ar e armazenamento de gás [2,57]. Estima-se que a procura mundial de carvão ativado aumente drasticamente, sendo que a China e os Estados Unidos da América (EUA), serão os que mais contribuem para o elevado crescimento da procura e consequentemente para o aumento do preço do carvão ativado [57].

Existem dois processos principais de preparação de carvões ativados [13,34,35,46,52]:

- Ativação física: o precursor é carbonizado a temperaturas moderadas (400-850 °C) em atmosfera inerte, com o objetivo de se reduzir o teor de voláteis e criar uma porosidade incipiente no carbonizado resultante. O passo seguinte é a ativação do carbonizado com gases oxidantes (CO₂ ou vapor de água) a temperaturas elevadas (700-950 °C) [50,52,57]. A ativação tem como finalidade principal desbloquear os poros que durante a carbonização ficaram cheios com alcatrão, desenvolver mais porosidade e criar ordem estrutural, resultando um sólido altamente poroso. Pela Figura 1-4, pode observar-se que o desenvolvimento de poros está dividido em três partes: abertura de poros anteriormente inacessíveis (1), alargamento de poros existentes (2) e formação de novos poros (3) [46].

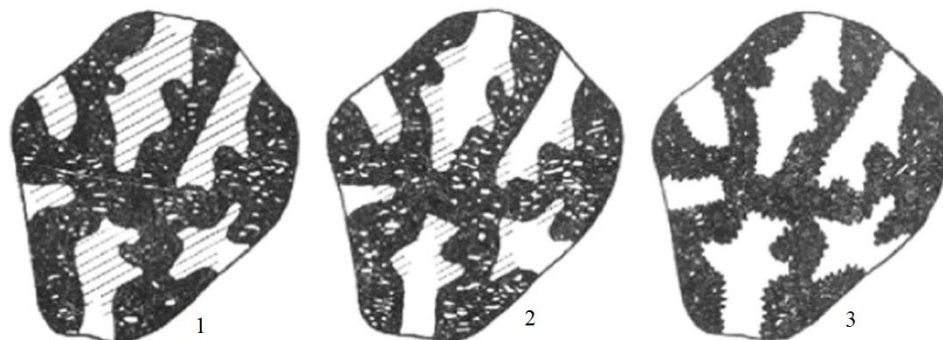


Figura 1-4 - Processo de ativação gradual do carvão durante a ativação física, dividido em três partes [46].

- Ativação química: envolve a impregnação do precursor com um agente químico oxidante e/ou desidratante (H_3PO_4 , ZnCl_2 , KOH , K_2CO_3 , etc.), posteriormente, o material impregnado é tratado termicamente sob uma atmosfera inerte a temperaturas entre os 400-800 °C [58], melhorando o desenvolvimento dos poros [50,53]. Os principais objetivos da impregnação são causar a degradação/desidratação do material celulósico do precursor e alteração da química de superfície do carvão [52].

Os dois processos de ativação também podem ser utilizados simultaneamente.

A ativação química permite obter carvões ativados com áreas superficiais maiores. No entanto, o passo de lavagem dos carvões para remover o agente de ativação residual torna o processo moroso e pouco sustentável do ponto de vista económico e ambiental. A ativação física exige, geralmente, temperaturas mais elevadas sendo o controlo da porosidade mais difícil; por outro lado, permite manter a granulometria original do precursor.

1.3.2. Química de superfície do carvão ativado

A superfície heterogénea dos carvões ativados caracteriza-se em três partes: os planos basais das camadas gráficas do carvão, grupos funcionais (principalmente grupos de oxigénio) e material inorgânico (cinzas) [59]. Assim, a química de superfície do carvão ativado tem uma grande influência no tipo de interações que se podem estabelecer e no mecanismo de adsorção. A química de superfície dos carvões ativados depende essencialmente do teor de heteroátomos (O, N, S), determinando a carga à superfície, a hidrofobicidade e a densidade eletrónica das camadas gráficas [55,59]. Assim, quando um carvão ativado é imerso numa solução aquosa, este desenvolve uma carga à superfície como resultado da dissociação de grupos superficiais ou da

adsorção de íons presentes na solução. Assim, a carga à superfície do carvão depende do pH da solução e das características da superfície do carvão.

A carga negativa resulta da dissociação de grupos funcionais de carácter ácido, como por exemplo, grupos carboxílicos ou fenólicos, sendo designados por centros ativos ácidos do tipo de Bronsted.

A origem da carga positiva é mais incerta em carvões sem grupos de azoto à superfície, podendo dever-se a complexos oxigenados de carácter básico, como lactonas e os cromenos, ou então pode dever-se à existência de zonas ricas em eletrões nas camadas gráficas do carvão que atuam como centros básicos de Lewis e aceitam prótons a partir da solução aquosa [55].

1.4. Técnicas para caracterização de carvões

As principais propriedades dos carvões, tais como, seletividade, estabilidade e atividade [60] são obtidas a partir da caracterização. Esta é realizada a partir da caracterização química e física (textural).

1.4.1. Caracterização química

A caracterização química pode ser realizada pelos mais variados métodos, entre os quais, a análise elementar, determinação do pH no ponto de carga zero (pHpzc), teor de cinzas, difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do acrónimo inglês, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) e dessorção a temperatura programada (TPD, do acrónimo inglês, Temperature Programme Desorption). Seguidamente, apresentam-se apenas as técnicas utilizadas na presente dissertação [60].

1.4.1.1. Análise elementar

A análise elementar permite a determinação da percentagem em massa de carbono (C), enxofre (S), azoto (N) e hidrogénio (H). O teor de oxigénio (O) é obtido por diferença como se pode ver na expressão 1-1. O carvão é constituído maioritariamente por C e H, que representam cerca de 70 a 95% e 2 a 6%, respetivamente, em massa (seca e livre de cinzas) da substância orgânica do carvão [61].

$$O(\%) = \{100(\%) - [C(\%) + S(\%) + N(\%) + H(\%) + cinzas(\%)]\} \quad (1-1)$$

1.4.1.2. pH no ponto de carga zero

O ponto de carga zero é determinado como sendo o pH onde a superfície do carvão possui carga neutra. Em adsorção, o pH_{pzc} é um dado importante, pois quando o carvão é imerso numa fase líquida origina-se carga pela dissociação de grupos funcionais da superfície ou carga pela adsorção de iões da fase líquida. As mudanças de pH afetam o processo de adsorção, podendo favorecer ou dificultar a dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente. Assim é importante determinar-se as propriedades eletroquímicas, sendo o pH_{pzc} um dos parâmetros utilizados [62].

O valor do pH_{pzc} dum adsorvente tem um papel importante nas propriedades da superfície, pois a presença de iões H^+ ou OH^- na solução pode alterar a carga da superfície do adsorvente. Se o $\text{pH}_{\text{meio}} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ a superfície do adsorvente está carregada negativamente, se o $\text{pH}_{\text{meio}} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ a superfície do adsorvente está carregada positivamente [63].

O conhecimento da carga superficial do adsorvente permite prever a ocorrência ou não de interações eletrostáticas com o soluto, de acordo com o pK_a deste [62].

1.4.1.3. Teor de cinzas

As cinzas são resíduos inorgânicos restantes da combustão do carvão, constituídas principalmente por minerais de sílica, magnésio, ferro, alumínio, cálcio, entre outros. O material inorgânico contido no carvão ativado é medido através de determinação do teor de cinzas que normalmente se encontra entre os 2 e 10%. Normalmente, os carvões com menor teor de cinzas são mais ativos [64], pois a presença de quantidades mais elevadas tende a reduzir a eficiência da adsorção, devido à obstrução de poros ou bloqueio de centros ativos do carvão [65].

1.4.1.4. Difração de raios X (DRX)

Para uma análise mais completa aos resíduos inorgânicos das cinzas, utiliza-se a difração de raios X. Este método utiliza um feixe de raios X e permite determinar as estruturas cristalinas, em casos de compostos simples e de estrutura elevada [60], identificando os minerais presentes na amostra analisada.

1.4.1.5. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais presentes nos materiais adsorventes são importantes para ajudar a elucidar sobre os mecanismos de adsorção. O FTIR permite a determinação desses grupos funcionais.

O FTIR permite identificar compostos que contenham ligações covalentes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. As regiões do infravermelho mais utilizadas na caracterização de adsorvente encontra-se no intervalo de número de onda entre 4000 - 400 cm^{-1} . Neste intervalo ocorrem mudanças vibracionais e rotacionais das moléculas, gerando-se um espectro [66].

1.4.2. Caracterização textural

A caracterização textural, via microscopia eletrônica de varrimento ou isotérmicas de adsorção de azoto, entre outras, permite obter a área superficial do adsorvente e as características associadas à porosidade. Neste trabalho utilizaram-se as isotérmicas de adsorção de azoto.

1.4.2.1. Isotérmicas de adsorção física de azoto

As isotérmicas de adsorção de N_2 englobam a determinação de parâmetros como área específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição de tamanhos de poros. A isotérmica de adsorção azoto-carvão obtém-se quando se representa a quantidade adsorvida de azoto, em função da pressão relativa (p/p^0) em que p^0 é a pressão de saturação da substância adsorvida à temperatura do ensaio [60]. Segundo a IUPAC, as isotérmicas de adsorção de azoto podem ser classificadas em oito tipos de acordo com a estrutura porosa do adsorvente [67]. Devido às pressões de saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros, resultam fenómenos de histerese, isto é, as isotérmicas de adsorção e de dessorção não coincidem. Segundo a IUPAC [67], podem classificar-se quatro diferentes tipos de histereses que permitem obter informação específica sobre a geometria de poro, tais como:

- Histerese tipo H1, caracteriza-se por dois ramos da isotérmica quase paralelos. Normalmente está associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenados regularmente. Os ramos da isotérmica são praticamente paralelos e serão tanto mais verticais quanto mais estreita for a distribuição de tamanhos dos mesoporos [60].

- Histerese tipo H2, apenas o ramo da desorção é praticamente vertical. Este tipo de histerese é associado aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com um gargalo estreito e corpo largo [60].
- Histerese tipo H3, caracteriza-se pelos dois ramos da isotérmica assintóticos relativamente à vertical $p/p^0 = 1$. Está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda [60].
- Histerese tipo H4, caracteriza-se por dois ramos de isotérmicas quase horizontais e paralelos para uma extensa gama de valores de abcissa. Este tipo também está associado a poros estreitos em fenda; o carácter de isotérmica tipo I é indicativo da presença de microporos [60].

1.5. Carvões ativados derivados de resíduos de biomassa e adsorção em fase líquida de DCF em descontínuo (“batch”)

Os estudos de adsorção em descontínuo (“batch”) são limitados a pequenos volumes de efluente e além de não fornecerem dados para a dimensão exata dos sistemas de tratamento contínuos, não promovem mudanças na composição ao longo do tempo. Normalmente, estes estudos utilizam-se para fazer a seleção do adsorvente adequado, para determinar a quantidade de adsorvente necessária para remover um determinado soluto e para estabelecer o equilíbrio de adsorção. No entanto, os sistemas em descontínuo não são, muitas vezes, aplicáveis a nível industrial, principalmente para grandes volumes.

Até à presente data, já foram realizados alguns estudos em descontínuo de remoção de DCF com carvões ativados derivados de resíduos/subprodutos de biomassa [13,17,21,30,34,69-72]. Na Tabela 1-1 pode observar-se a capacidade máxima de adsorção (q_0) de DCF de alguns desses carvões ativados e a sua respetiva área superficial.

Tabela 1-1 - Capacidade de adsorção de alguns carvões ativados derivados de resíduos/subprodutos de biomassa.

Precursor/Biomassa	S_{BET} (m² g⁻¹)	q₀ (mg g⁻¹)	Referência bibliográfica
Cascas de laranja	301-618	5.7-52.2	[14]
Tubérculos de <i>Cyclamen persicum</i>	881	22	[70]
Casca de coco	619	56.3	[34]
Bagaço de azeitona	793	56.2	[17]
Casca de batata	866	68.5	[71]

1.6. Adsorção em fase líquida, em coluna de leito fixo, de fármacos com carvão ativado

Os estudos de adsorção em leito fixo representam uma abordagem mais realista do processo de adsorção, pois permitem o dimensionamento de um processo contínuo [67,73,74] fornecendo uma visão real sobre a aplicabilidade deste processo. Os processos de adsorção em colunas de leito são os mais utilizados à escala industrial pois permitem uma melhor utilização da capacidade de adsorção do adsorvente e tratar de forma contínua grandes volumes de efluente.

A adsorção é um processo no qual um contaminante adere à superfície de um adsorvente, [12] e é um processo de separação baseado na velocidade de transferência de massa na presença, ou na ausência de reação química [74]. Esta estuda a capacidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície substâncias existentes em fluídos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluídos. Este processo ocorre espontaneamente, portanto, se a energia livre de Gibbs, ΔG° , for negativa [55].

O objetivo principal da adsorção é a purificação de correntes (tratamento de efluentes líquidos ou gasosos) e por isso quanto maior for a área específica do adsorvente, mais favorável será a adsorção [66].

O processo de adsorção é afetado pelas características do adsorvente como área superficial, tamanho de poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície, tamanho de partícula e hidrofobicidade do material [19,55], e também pelas características do soluto como polaridade, tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez/basicidade [19,23,70].

A adsorção em leito fixo (dinâmico), é realizada numa coluna empacotada, onde o adsorvente entra em contacto com a solução a ser tratada. Como é um processo contínuo, a alimentação é bombeada com um caudal constante [75], podendo ser ascendente ou descendente. No presente trabalho utilizou-se fluxo descendente como se pode ver pela Figura 1-5. Normalmente, o fluxo descendente utiliza-se quando se pretende evitar a fluidização do leito com a consequente dispersão de fluxo, além disso a percolação em fluxo descendente permite a filtração de sólidos suspensos na fase aquosa diminuindo a possibilidade de acumulação do material particulado na base da coluna. O fluxo ascendente é utilizado quando se pretende evitar a compactação do leito e caminhos preferenciais [66].

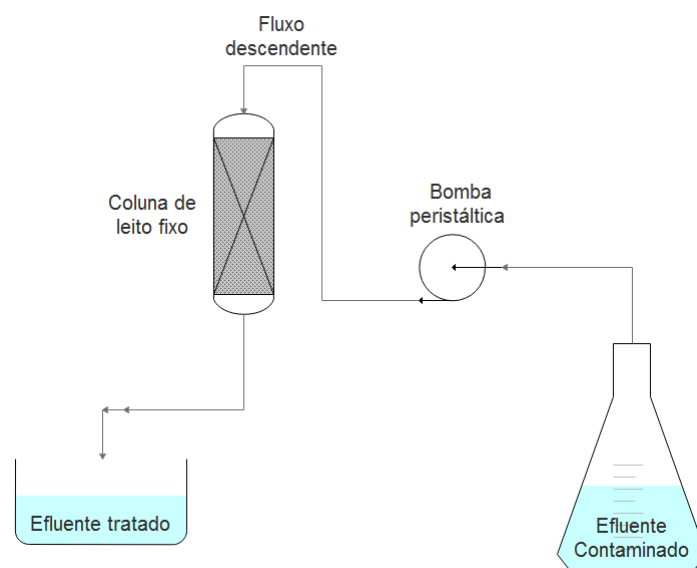


Figura 1-5 - Esquema ilustrativo de adsorção em coluna de leito fixo, com fluxo descendente.

A eficiência e o comportamento dinâmico de uma coluna de leito fixo são descritos em função de (C_t/C_0) versus (t) , obtendo-se a curva de rutura (em inglês, “*breakthrough curve*”). Onde “ C_t ” corresponde à concentração na saída da coluna, “ C_0 ” corresponde à concentração inicial da alimentação e “ t ” corresponde ao tempo. Pela Figura 1-6 pode observar-se que inicialmente a massa de adsorvente remove o soluto da solução rapidamente, mantendo a concentração próxima do limite de detecção do método na saída da coluna. O tempo de rutura, “ t_r ”, é definido como sendo o instante em que o soluto é detectado à saída da coluna e indica o início da saturação do leito correspondendo a 5 % da concentração inicial, $C_t = 0.05 C_0$ [54,74]; o tempo de saturação, “ t_s ”, indica o esgotamento ou saturação do adsorvente e corresponde a 95 % da concentração inicial do efluente, $C_t = 0.95 C_0$ [76]. Numa situação ideal, ou seja, na ausência de resistência à transferência de massa, a curva de rutura corresponderia a um degrau, sendo maior o tempo de rutura [74]. Normalmente, o tempo de rutura diminui com a diminuição da altura do leito, com o aumento do caudal, com o aumento da concentração inicial da solução na alimentação [66] e o desempenho de adsorção é mais eficiente quanto maior for o tempo de rutura.

Alguns dos parâmetros básicos que influenciam o processo de adsorção em coluna de leito fixo são: concentração da solução, caudal volumétrico a que a solução entra na coluna, massa e altura do leito do carvão e temperatura do processo.

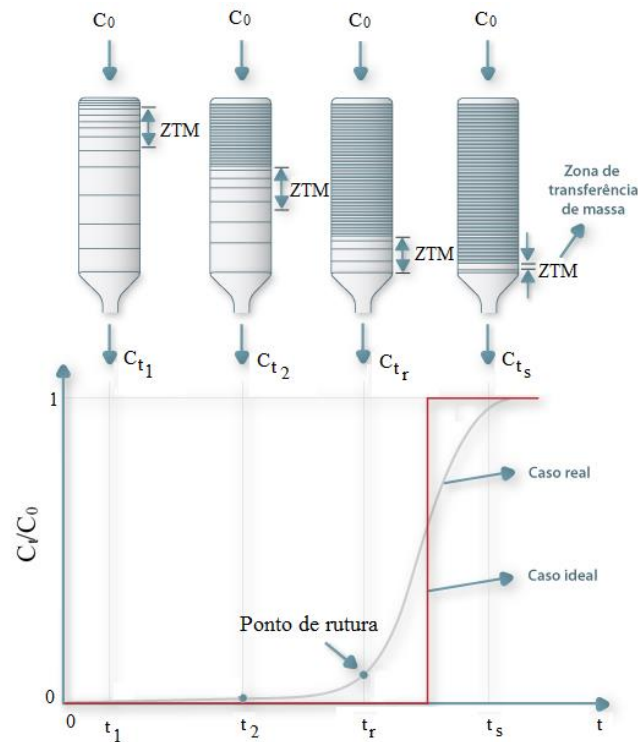


Figura 1-6 - Esquema de uma curva de rutura [74].

A zona de transferência de massa (ZTM) que se desenvolve na coluna de adsorção influencia o desempenho da coluna, correspondendo à zona do leito na qual o soluto presente na solução de alimentação é transferido para a fase sólida. Na Imagem 1-6, pode observa-se que a ZTM corresponde ao comportamento curvilíneo da curva de rutura (caso real).

O caudal volumétrico influencia a ZTM de duas maneiras, aumentando-a ou diminuindo-a. No processo de adsorção, o aumento do caudal volumétrico leva a uma redução da resistência de transferência de massa no filme líquido e conseqüentemente leva a uma redução na ZTM. A partir de um determinado caudal volumétrico, este efeito deixa de ser significativo, podendo seleccionar-se um caudal ótimo que minimize as resistências difusionais para a realização do processo [77]. Quanto mais aberto é o formato da curva, maior é a resistência à transferência de massa [66].

Existem estudos de adsorção de compostos farmacêuticos em coluna de leito fixo com diferentes adsorventes [26,36,44,51,74,77,79,80]. No caso do DCF, foram identificados poucos trabalhos dedicados ao estudo da sua adsorção em coluna de leito fixo (Tabela 1-2), e na maioria deles os adsorventes utilizados eram carvões ativados comerciais [13,23,27,54].

Tabela 1-2 - Estudos de adsorção de DCF em coluna de leito fixo.

Adsorvente	q_s (mg g ⁻¹)	Referência bibliográfica
Carvão ativado derivado de caroço de pêssgo	39.7-125.8	[13]
Carvão ativado comercial granular	62.4-145.7	[23]
Carvão ativado comercial granular	23.7-24.2	[27]
Carvão ativado comercial granular	178-444	[54]
Carvão ativado comercial granular	110-185	[9]

q_s – Capacidade de adsorção da coluna na saturação

1.7. Cálculo dos parâmetros de adsorção

No processo de adsorção em contínuo é possível calcular-se parâmetros significativos, tais como, capacidade de adsorção, altura da zona de transferência de massa e a eficiência de remoção da coluna. Estes parâmetros fornecem informações importantes sobre o desempenho do processo de adsorção.

O volume de efluente tratado até ao ponto de saturação calcula-se pela seguinte expressão [51]:

$$V_{efl} = Q \times t_s \quad (1-2)$$

Onde:

t_s : Tempo de saturação ou esgotamento (min)

Q: Caudal volumétrico (mL min⁻¹)

V_{efl} : Volume de efluente (mL)

A massa total de soluto introduzida na coluna até ao ponto de saturação calcula-se pela seguinte expressão [51]:

$$m_{soluto\ total} = \frac{C_0 \times Q \times t_s}{1000} \quad (1-3)$$

Onde:

C_0 : Concentração inicial da alimentação (mg L⁻¹)

$m_{soluto\ total}$: Massa total de soluto introduzida na coluna até ao ponto de saturação (mg)

Q: Caudal volumétrico (mL min⁻¹)

t_s : Tempo de saturação ou esgotamento (min)

A capacidade de adsorção máxima de uma, para uma determinada concentração e caudal volumétrico, determina-se segunda a expressão 1-4. A área da curva $(1 - C_t/C_0)$ é obtida pela resolução do integral recorrendo-se à regra dos trapézios.

$$q_{\text{total}} = \frac{Q \times A}{m_{\text{carvão}}} = \frac{Q \times C_0}{m_{\text{carvão}}} \times \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (1-4)$$

Onde:

- A: Área acima da curva de rutura (mg min L^{-1})
- C_0 : Concentração inicial da alimentação (mg L^{-1})
- C_t : Concentração na saída da coluna (mg L^{-1})
- $m_{\text{carvão}}$: Massa de carvão no leito (g)
- Q: Caudal volumétrico (mL min^{-1})
- q_{total} : Capacidade de adsorção máxima (mg g^{-1})
- t_s : Tempo de saturação ou esgotamento (min)

O comprimento da ZTM do leito calcula-se pela seguinte expressão [76]:

$$ZTM = Z \left(1 - \left(\frac{t_r}{t_s}\right)\right) \quad (1-5)$$

Onde:

- ZTM: Zona de transferência de massa (cm)
- Z: Altura de leito da coluna (cm)
- t_r : Tempo de rutura (min)
- t_s : Tempo de saturação ou esgotamento (min)

A eficiência de remoção da coluna é dada pela seguinte expressão:

$$\% R = \frac{m_{\text{solute ads}}}{m_{\text{solute total}}} \times 100 \quad (1-6)$$

Onde:

- $m_{\text{solute ads}}$: Massa total de soluto adsorvida até à saturação (mg)
- $m_{\text{solute total}}$: Massa total de soluto introduzida na coluna até ao ponto de saturação (mg)
- R: Eficiência de remoção da coluna (%)

1.8. Modelos matemáticos aplicados às curvas de rutura

Os modelos matemáticos são utilizados para prever as curvas de rutura, compreender a dinâmica da coluna e estudar as condições de otimização. No entanto, o desenvolvimento de um modelo aplicado a processo de adsorção em leito fixo é complicado, pois este é um processo que não opera em condições constantes. Assim, um modelo ideal deve ser matematicamente capaz de dar uma estimativa exata do comportamento da curva de rutura e avaliar o efeito das condições de otimização [80].

1.8.1. Modelo de Thomas

O modelo de Thomas é um dos modelos matemáticos mais utilizados para descrever o comportamento do processo de adsorção em colunas de leito fixo. Este baseia-se no pressuposto de que o processo corresponde ao comportamento da cinética de Langmuir, onde a adsorção/dessorção ocorre sem dispersão axial. A principal limitação deste modelo reside no facto do seu cálculo basear-se numa cinética de 2ª ordem, surgindo desvios significativos quando a cinética que rege o processo é diferente ou quando o passo limitante não é a reação química, mas sim a transferência de massa [81]. Este modelo é adequado para estimar processos de adsorção onde as limitações difusionais são reduzidas [43,80,82,83].

Este modelo matemático é utilizado para se determinar a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente e a respetiva constante cinética utilizando a expressão 1-7.

$$C_t/C_0 = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{TH} \times q_{total} \times m_c}{Q} - k_{TH} \times C_0 \times t\right)} \quad (1-7)$$

Onde:

C_0 : Concentração inicial da alimentação (mg L^{-1})

C_t : Concentração na saída da coluna (mg L^{-1})

k_{TH} : Constante de Thomas ($\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

m_c : Massa de adsorvente (g)

Q : Caudal volumétrico (mL min^{-1})

q_{total} : Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})

t : Tempo (min)

1.8.2. Modelo de Yoon-Nelson

O modelo de Yoon-Nelson assume que a diminuição da probabilidade de cada molécula de adsorbato ser adsorvida é proporcional à probabilidade da sua adsorção e da rutura do leito [43,51,79-80,82]. Este modelo é bastante simples e não requer dados detalhados relativamente às características do adsorvente ou parâmetros do leito.

Este modelo matemático é utilizado para determinar o tempo necessário para que $C_t/C_0 = 50\%$, e a respetiva constante cinética utilizando a expressão 1-8.

$$C_t/C_0 = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN} \times \tau - k_{YN} \times t)} \quad (1-8)$$

Onde:

C_t : Concentração na saída da coluna (mg L^{-1})

C_0 : Concentração inicial da alimentação (mg L^{-1})

k_{YN} : Constante de Yoon-Nelson (min^{-1})

τ : Meio tempo de saturação (min)

t : Tempo (min)

1.8.3. Modelo de Bohart-Adams

O modelo de Bohart-Adams (1920) assume que a velocidade de adsorção é proporcional à capacidade residual do adsorvente e à concentração do soluto. Este modelo é, normalmente, aplicável à parte inicial da curva de rutura (até $C_t/C_0 = 0.5$) e assume que as limitações à transferência de massa externa são negligenciáveis [51,73,80-82].

Este modelo matemático utiliza-se para determinar a concentração máxima de soluto adsorvido e a respetiva constante cinética, sendo a expressão desenvolvida dada pela seguinte expressão:

$$C_t/C_0 = \frac{1}{1 + \exp(k_{BA} \times N_0 \times \frac{Z}{v_0} - k_{BA} \times C_0 \times t)} \quad (1-9)$$

Onde:

C_0 : Concentração inicial do soluto (mg L^{-1})

C_t : Concentração inicial da alimentação (mg L^{-1})

k_{BA} : Constante de Bohart-Adams ($\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

N_0 : Concentração máxima de soluto (mg mL^{-1})

Z : Altura do leito da coluna (cm)

v_0 : Velocidade de fluxo linear (cm min^{-1})

t : Tempo (min)

1.9. Precursor utilizado na presente dissertação

O precursor de carvão ativado utilizado no presente trabalho consistiu num carvão vegetal obtido por carbonização de matérias-primas como madeira proveniente de árvores invasoras, tais como acácia mimosa, bem como resíduos agrofloretais. Este carvão vegetal foi fornecido por uma empresa portuguesa que o comercializa como combustível para aquecedores, lareiras, churrasqueiras e fogões a lenha a preços de, aproximadamente, 1.14 € kg^{-1} . No processo de produção deste carvão vegetal, a empresa obtém uma fração granulométrica fina, considerada um subproduto, que não pode ser comercializado como carvão vegetal. Os finos da produção são atualmente comercializados a baixo custo como biocarvão para incorporação em solos.

A acácia austrália (*Melanoxylon*) e mimosa (*Dealbata*) são árvores invasoras distintas que causam diversos problemas nos ecossistemas, condicionando o desenvolvimento natural das florestas. A germinação das suas sementes é estimulada pelo fogo e reage agressivamente aos meios utilizados para as controlar. Estas espécies são nativas das florestas tropicais do sudoeste da Austrália e das Tasmânia, tendo-se espalhado pelo resto do mundo, sobretudo devido aos seus valores ornamentais e ao valor da sua madeira negra. Estão espalhadas principalmente no continente africano (África do Sul), continente asiático (Índia), América do Sul (Argentina, Peru, Venezuela), América do Norte (Estados Unidos, Flórida, Califórnia) e continente europeu (Portugal, Itália, Espanha, Bélgica, França) onde já são consideradas árvores invasoras [83].

Não são conhecidas publicações referentes a trabalhos que utilizem resíduos/subprodutos de acácia mimosa e acácia austrália ou dos seus biocarvões, como precursores de carvões ativados.

1.10. Inovação e originalidade do presente trabalho

A principal inovação desta dissertação consiste no facto de se ter utilizado como material de enchimento numa coluna de adsorção de leito fixo, um adsorvente ainda pouco estudado nesta aplicação particular, nomeadamente, um carvão ativado produzido a partir de um subproduto industrial. Esse subproduto consiste num carvão vegetal de baixa granulometria que apresenta um baixo custo associado. A conversão deste subproduto num material de valor acrescentado, como um carvão ativado para descontaminar águas (em particular, águas contaminadas com compostos farmacêuticos) pode representar uma mais valia para as empresas que geram este tipo de subprodutos, e constituir um nova via de valorização, tornando a empresa mais competitiva e sustentável no ponto de vista económico. O preço do carvão ativado comercial utilizado no tratamento de águas, apesar de variar em função da matéria-prima e aplicação específica, pode situar-se entre os 55-219 € kg⁻¹ [84], sendo que os carvões granulados são os mais caros.

Não se conhecem estudos publicados sobre a utilização deste tipo de precursores para a produção de carvões ativados, o que constitui outro ponto de inovação.

2. Objetivos da dissertação

O objetivo principal da presente dissertação foi o estudo da remoção do composto farmacêutico diclofenac (DCF), em solução aquosa, por adsorção contínua em coluna de leito fixo (regime dinâmico) utilizando-se como material adsorvente um carvão ativado de baixo custo obtido a partir de um subproduto industrial, nomeadamente, um carvão vegetal.

A capacidade de adsorção do carvão vegetal ativado (CVA_5) obtido foi comparada com a de um carvão ativado comercial (CAC).

Os objetivos específicos da dissertação foram os seguintes:

- Otimização das condições de ativação do carvão vegetal para se obter um carvão ativado com boas propriedades adsorventes;
- Caracterização química e textural do carvão vegetal ativado e do carvão ativado comercial;
- Estudo da variação das condições experimentais na adsorção de DCF em coluna de leito fixo, com os dois carvões ativados e do seu efeito nas curvas de rutura:
 - Concentração inicial de DCF;
 - Caudal volumétrico;
 - Massa de carvão (altura do leito);
 - Temperatura.
- Construção das curvas de rutura, aplicação de modelos matemáticos aos dados experimentais e determinação dos parâmetros que caracterizam o desempenho das colunas.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

Os materiais em foco na presente dissertação são o carvão ativado comercial e o carvão vegetal (não ativado e ativado), e o fármaco que se pretende remover da água (diclofenac).

3.1.1. Diclofenac sódico

O diclofenac utilizado foi adquirido à empresa Cayman Chemical, com uma pureza ≥ 99 % encontrando-se na forma sódica. As propriedades principais encontram-se na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 - Propriedades principais do diclofenac.

Nome comum	Diclofenac sódico (DCF)	Referência bibliográfica
Nome IUPAC	2-[(2,6-diclorofenil) amino]-benzenoacetato de sódio	-
Nomes comerciais	Voltaren, Benfofen, Ecofenac, Cambia, Cataflam, Diclac, Diclo P, entre outros.	-
Fórmula química	$C_{14}H_{10}Cl_2NO_2Na$	[12,23,86]
Nº CAS	15307-79-6	[28,32,33,86]
Aplicação	Anti-inflamatório e analgésico	[12,23]
Massa molar	318 g mol^{-1}	[12,23,33,86]
pKa (25 °C)	4.15	[12,17,23,28,32,33,37]
Log K_{ow}	3.91	[12]
Solubilidade em água	14.2 mg mL^{-1}	[86]
$\lambda_{m\acute{a}x}$	275-276 nm	[85]

3.1.2. Carvão ativado comercial - Norit GAC 1240



Figura 3-1 - Carvão comercial Norit 1240 utilizado no presente trabalho.

O carvão ativado comercial utilizado no presente trabalho foi o Norit GAC 1240 (forma granular). A caracterização química e textural deste carvão foi realizada em trabalhos prévios [88,89].

As propriedades gerais deste carvão, de acordo com a sua ficha técnica, encontram-se na Tabela 3-2.

Tabela 3-2 – Propriedades principais do carvão comercial Norit GAC 1240 [89].

Área total da superfície (B.E.T)	1175 m ² g ⁻¹
Densidade aparente	480 kg m ⁻³
pH	Alcalino
Tamanho efetivo (D₁₀)	0.6-0.7 mm
Tamanho de partícula > 12 mesh (1.70 mm)	máximo 5 % (m/m)
Tamanho de partícula < 40 mesh (0.425 mm)	máximo 4 % (m/m)

3.1.3. Carvão vegetal



Figura 3-2 - Carvão vegetal utilizado no presente trabalho.

O carvão vegetal (CV) utilizado como precursor de carvão ativado neste trabalho foi fornecido por uma empresa portuguesa que o comercializa maioritariamente como combustível renovável na forma de *pellets* e briquetes para barbecues, restaurantes e churrasqueiras. No processo de produção deste carvão vegetal, a empresa obtém uma fração granulométrica mais fina que comercializa como biocarvão de baixo custo para reestruturar solos agrícolas. O processo de produção consiste em pirólise lenta (carbonização), a 600 °C, durante, aproximadamente, 4 horas. As matérias-primas utilizadas para produzir este carvão vegetal são, maioritariamente, biomassa florestal residual como ramos de árvores invasoras (Acácia), mas também alguma biomassa agrícola residual como lenha de podas da vinha, olival, pomares e árvores municipais.

3.2. Procedimentos experimentais

3.2.1. Fracionamento granulométrico dos carvões

Um dos fatores que influenciam a comparabilidade do carvão vegetal ativado com o carvão comercial é a granulometria. Assim, ambos os carvões foram submetidos a peneiração e obtidas diferentes frações granulométricas.

Segundo a ficha técnica do Norit GAC 1240, mais de 90 % (m/m) deste carvão apresenta um tamanho de partícula entre 0.425 e 1.70 mm. No entanto, para uma classificação granulométrica mais correta procedeu-se à sua peneiração, utilizando-se peneiros moleculares

entre 35-10 mesh (0.500-2 mm). A principal fração obtida situava-se entre 25-18 mesh (0.707-1 mm). O carvão vegetal foi de seguida peneirado, utilizando-se exatamente os mesmos crivos e recolhidas apenas as frações entre 25-18 mesh.

3.2.2. Ativação do carvão vegetal

O carvão vegetal foi submetido a ativação física com CO_2 , utilizando-se um reator tubular de sílica, inserido dentro de um forno com temperatura programada. As condições experimentais fixas de ativação foram: rampa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ desde a temperatura ambiente até $800\text{ }^\circ\text{C}$, sob caudal de N_2 de 150 mL min^{-1} , seguida de ativação com CO_2 a um caudal de 150 mL min^{-1} (o fluxo de N_2 era, entretanto, desligado durante a ativação), e arrefecimento até à temperatura ambiente sob caudal de N_2 de 150 mL min^{-1} . As condições experimentais que variaram foram o tempo de ativação com CO_2 , nomeadamente, 3, 4 e 5 h, sendo os carvões obtidos denominados por CVA_3, CVA_4 e CVA_5, respetivamente.

A Figura 3-3 apresenta um esquema das condições de ativação.

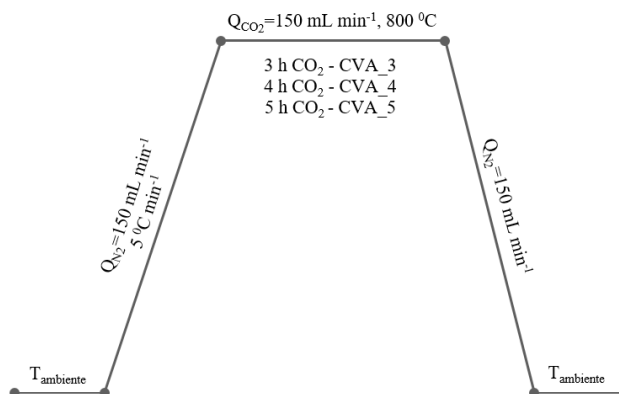


Figura 3-3 – Esquema de ativação do carvão vegetal.

A Figura 3-4 apresenta o aspeto do carvão vegetal antes e depois da ativação.



Figura 3-4 - Aspeto do carvão vegetal antes e depois da ativação.

3.2.3. Densidade aparente

A densidade aparente (ρ_{ap}) dos carvões utilizados foi determinada de acordo com o seguinte procedimento [90]: numa proveta volumétrica previamente tarada, colocou-se um determinado volume de carvão, e de seguida pesou-se para determinar a massa de carvão. Este processo repetiu-se três vezes, para cada carvão, com a finalidade de se obter resultados mais precisos. Com o volume e massa de carvão, é possível calcular a densidade aparente com a seguinte expressão:

$$\rho_{ap}(\text{g cm}^{-3}) = \frac{\text{massa carvão (g)}}{\text{volume ocupado pelo carvão (cm}^3\text{)}} \quad (3-1)$$

3.2.4. Caracterização química dos carvões

3.2.4.1. Análise elementar

As amostras de carvão foram submetidas a análise elementar de modo a obter-se os teores de C, H, N e S, num Analisador Elementar da marca Thermo Finnigan – CE Instruments, modelo Flash EA 1112 CHNS series, que opera na base da combustão dinâmica da amostra. O teor de oxigénio é obtido por diferença de acordo com a expressão 1-1.

3.2.4.2. pH no ponto de carga zero (pH_{pzc})

O pH_{pzc} foi determinado utilizando-se a seguinte metodologia [64,92]: preparação de seis soluções de 20 mL de NaCl 0.1 M e ajuste de pH_i (pH inicial) numa gama entre 2 – 12 com soluções de HCl 0.1 M e NaOH 0.1 M. De seguida, 0.1 g de carvão foram adicionados a cada solução e as misturas foram agitadas numa mesa de agitação Compact Shaker KS 15 A, durante 24 horas a 200 rpm. Ao fim desse tempo, as misturas foram filtradas tendo sido medido o pH_f (pH final) das seis soluções. O valor do pH_{pzc} é determinado representando graficamente $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$ vs pH_i , onde o valor do pH_{pzc} é obtido quando $\Delta\text{pH} = 0$.

3.2.4.3. Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado tendo por base a norma ASTM D 1762 [92]: combustão da amostra (1 g) numa mufla Lenton Thermal Designs, a 700 °C, durante 2 horas.

O teor de cinzas foi calculado tendo em conta a seguinte expressão:

$$\% \text{ cinzas} = \frac{\text{massa de cinzas (g)}}{\text{massa inicial de carvão (g)}} \times 100 \quad (3-2)$$

3.2.4.4. Difração de Raios – X (DRX)

As cinzas dos carvões foram submetidas a DRX utilizando-se um difratômetro de Raios X de bancada RIGAKU MiniFlex II, com tubo de Raios X de CuK α (30 KV/15 mA). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de varrimento de 15 a 80° (2 θ) com uma velocidade de varrimento de 1° min⁻¹ (2 θ) e um degrau de 0.01°.

3.2.4.5. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de carvão analisadas por FTIR foram previamente moídas com o auxílio de um almofariz. Posteriormente, foram transferidas para uma estufa de vácuo SALVIS, durante 24 horas, a 100 °C. Passado esse tempo, as amostras foram colocadas no exsicador até à sua utilização, de maneira a garantir que as amostras de carvão fiquem pobres em humidade.

As pastilhas de KBr-carvão (1 % de carvão) foram analisadas num espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum Two, utilizando-se o *software* Spectrum. Os espectros obtidos têm uma resolução de 4 cm⁻¹, com 32 scans.min⁻¹ na gama de 4000 – 600 cm⁻¹.

3.2.5. Caracterização textural dos carvões

3.2.5.1. Isotérmicas de adsorção física de azoto

A caracterização textural dos carvões foi realizada por adsorção de N₂ a 77 K, num equipamento, Micromeritics, modelo ASAP 2010, *software* versão 4. As isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂ obtidas foram utilizadas para determinação de propriedades texturais como: área específica aparente (A_{BET}); volume total de poros (V_{total}), determinado pelo volume de N₂ adsorvido a uma pressão relativa p/p₀ = 0.95; volume de microporos (V_{micro}), determinado pelo método *t-plot*; volume de mesoporos (V_{meso}), determinado pela diferença entre o V_{total} e o V_{micro} e distribuição de tamanho de poros através do método de Barret, Joyner and Halenda (BJH) na gama mesoporos, e através do método da Teoria Funcional de Densidade, DFT (acrônimo em inglês, Density Functional Theory) através da variante NLDFT (Non Local Density Functional Theory) na gama microporosa.

3.2.6. Estudo da adsorção de DCF em coluna de leito fixo

3.2.6.1. Procedimento experimental geral

Os ensaios de adsorção em coluna de leito fixo realizaram-se em colunas de vidro encamisadas com 2 cm de diâmetro e 36 cm de comprimento. Na Figura 3-5 pode observar-se a instalação experimental de modo a facilitar o acompanhamento da explicação.

A coluna era empacotada com esferas de vidro até, aproximadamente, meio da coluna, onde depois se colocou o leito de carvão a ser estudado, voltando a encher-se a coluna até ao topo com esferas de vidro. Para se evitar a dispersão/fluidização do leito de carvão, utilizaram-se filtros de papel como suporte para o leito, como pode observar-se na coluna de adsorção (ponto 1 da Figura 3-5).

A alimentação à coluna, que consistiu numa solução de DCF, previamente preparada em água desionizada (ponto 3 da Figura 3-5), era feita pelo topo da coluna através de uma bomba peristáltica Gilson Minipuls 3 (ponto 2 da Figura 3-5), criando-se, assim, um fluxo descendente na coluna de adsorção. O controlo do caudal da solução de DCF era feito em dois pontos, na velocidade de rotação da bomba peristáltica e na torneira da coluna de adsorção, havendo necessidade de ter-se um equilíbrio entre estes dois fatores, de modo a não haver flutuações no caudal que poderiam também criar um enchimento ou um esvaziamento completo da coluna.

O efluente era recolhido em determinados intervalos de tempo, em copos ou provetas volumétricas identificadas (pontos 4 e 5 da Figura 3-5). Após a recolha, as amostras seguiam para determinação da concentração de DCF em solução, tendo-se recorrido a espectrofotometria UV-VIS a partir da reta de calibração de DCF.

O ensaio decorria até se atingir a exaustão da coluna.



Figura 3-5 - Instalação experimental da adsorção em coluna de leito fixo a T_{ambiente} .

3.2.6.2. Reta de calibração do DCF

O comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) para o qual o DCF tem absorvância máxima no equipamento de espectrofotometria UV-VIS (espectrofotômetro da marca Thermo Scientific, Evolution 201, *Software* Insight 2) foi determinado fazendo-se um varrimento entre 190 e 400 nm (segundo a literatura o $\lambda_{\text{máx}}$ do DCF é cerca de 275-276 nm). Determinou-se que o $\lambda_{\text{máx}}$ do DCF era 274 nm, sendo este o valor utilizado nos estudos posteriores para medir as absorvâncias das soluções aquosas de DCF.

Foi construída a reta de calibração do DCF ao $\lambda_{\text{máx}} = 274$ nm, fazendo-se variar as concentrações entre 0 e 100 mg L⁻¹.

3.2.6.3. Otimização das condições experimentais de adsorção

- **Seleção do material de suporte do leito**

Utilizaram-se filtros nos ensaios de adsorção para suporte do leito de carvão. Portanto, a sua seleção foi essencial para garantir que não houvesse retenção do DCF no filtro. Assim, a coluna de adsorção foi empacotada apenas com esferas de vidro e os seguintes materiais que foram testados isoladamente: lã de vidro, algodão e papel de filtro Whatman 589/3 (retenção < 2 μm). Os testes realizaram-se com concentrações de DCF de 0, 10, 30, 50 e 100 mg L⁻¹.

- **Estudo da influência do caudal volumétrico**

Este estudo consistiu na variação do caudal da solução de DCF com as seguintes condições iniciais:

Massa de carvão = 2 g;
Concentração inicial de DCF = 100 mg L⁻¹;
Caudal volumétrico = 4, 7 e 10 mL min⁻¹;
Temperatura = 20 °C.

- **Estudo da variação de concentração inicial de DCF**

Neste estudo variaram-se as concentrações iniciais de DCF, utilizando-se as condições iniciais:

Massa de carvão = 2 g;
Concentração inicial de DCF = 30, 60, 100 e 150 mg L⁻¹;
Caudal volumétrico = 4 mL min⁻¹;
Temperatura = 20 °C.

- **Estudo da variação da massa de carvão/altura do leito**

A variação de massa do carvão é um estudo importante, pois esta variação influencia a altura do leito. Foram utilizadas as seguintes condições iniciais:

Massa de carvão = 1, 2 e 3 g;
Concentração inicial de DCF = 100 mg L⁻¹;
Caudal volumétrico = 4 mL min⁻¹;
Temperatura = 20 °C.

- **Estudo da variação da temperatura**

Para o estudo da variação de temperatura, utilizaram-se as seguintes condições iniciais:

Massa de carvão = 2 g;
Concentração inicial de DCF = 100 mg L⁻¹;
Caudal volumétrico = 4 mL min⁻¹;
Temperatura = 15, 20 e 30 °C.

No ensaio com temperatura superior ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) utilizou-se um banho de aquecimento termostático de circulação de água, com tanque de aço inoxidável (Julabo SC Model 12). A instalação experimental pode ser observada na Figura 3-6. A temperatura do efluente era medida por um termómetro de modo a controlar variações de temperatura.



Figura 3-6 - Instalação experimental do ensaio de adsorção a $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

No ensaio com temperatura inferior ($T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$) utilizou-se um banho de refrigeração termostático, num tanque de aço inoxidável, com circulação de etilenoglicol (Julabo Model Appareil F12). A instalação experimental pode ser observada na Figura 3-7. A temperatura do efluente era medida por um termómetro de modo a controlar variações de temperatura.



Figura 3-7 - Instalação experimental do ensaio de adsorção a $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4. Resultados e Discussão

Para facilitar a leitura do capítulo dos Resultados, relembra-se aqui a designação abreviada de cada amostra de carvão estudada.

Tabela 4-1 - Designação abreviada de cada amostra de carvão estudada.

Carvão	Designação
Carvão comercial Norit Gac 1240	CAC
Carvão vegetal	CV
Carvão vegetal ativado, 3 horas com CO₂	CVA_3
Carvão vegetal ativado, 4 horas com CO₂	CVA_4
Carvão vegetal ativado, 5 horas com CO₂	CVA_5

4.1. Ativação do carvão vegetal (CV)

As condições de ativação do carvão vegetal foram otimizadas, de modo a obter-se um carvão comparável ao carvão comercial, obtendo-se rendimentos mássicos diferentes para cada ativação. Os rendimentos mássicos calcularam-se de acordo com a expressão 4-1, onde m_{inicial} é a massa inicial (em g) de CV introduzida no reator e m_{final} é a massa (em g) de carvão vegetal ativado obtido. Na Tabela 4-2, observam-se os rendimentos mássicos obtidos para as diferentes condições de ativação.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_{\text{inicial}}}{m_{\text{final}}} \times 100 \quad (4-1)$$

Tabela 4-2 - Rendimentos mássicos para as diferentes condições de ativação.

	CVA_3	CVA_4	CVA_5
Rendimento (% m/m)	62.0	70.0	37.0

Segundo a literatura, a perda de massa aumenta com a temperatura e com o tempo de ativação [46] e observando-se a Tabela 4-2 confirma-se que o rendimento mais baixo foi obtido nas condições mais agressivas (maior tempo de ativação com CO₂). No entanto, também se observa que com 4 horas de ativação com CO₂ se obteve um rendimento mássico ligeiramente superior ao obtido com 3 horas de ativação. Este resultado inesperado poderá dever-se a alguma flutuação das condições experimentais, no caso do CVA_4 (maior temperatura dentro do forno, caudal de CO₂ maior) que não terá sido controlada. Assim, antecipa-se que a amostra CVA_4

possua um teor de voláteis mais elevado e menor porosidade. A criação de porosidade leva a que ocorra um decréscimo da massa inicial do precursor [27,50,58].

4.2. Caracterização textural dos carvões

4.2.1. Isotérmicas de adsorção física de N₂

A Figura 4-1 apresenta as isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂ dos carvões analisados. Observando-se a figura, verifica-se que o volume de azoto adsorvido pelo carvão CV é muito baixo ao longo da gama de pressões relativa, comparativamente aos restantes carvões, indicando que este é um material pouco poroso. Relativamente aos carvões ativados, todos eles apresentam isotérmicas do tipo I ou isotérmicas de Langmuir, de acordo com a classificação IUPAC, sendo uma característica de materiais essencialmente microporosos [67]. A presença de histereses nas isotérmicas indica que os carvões possuem estruturas mesoporosas. As histereses são classificadas como do tipo H4 [93], associadas a poros estreitos em fenda [60].

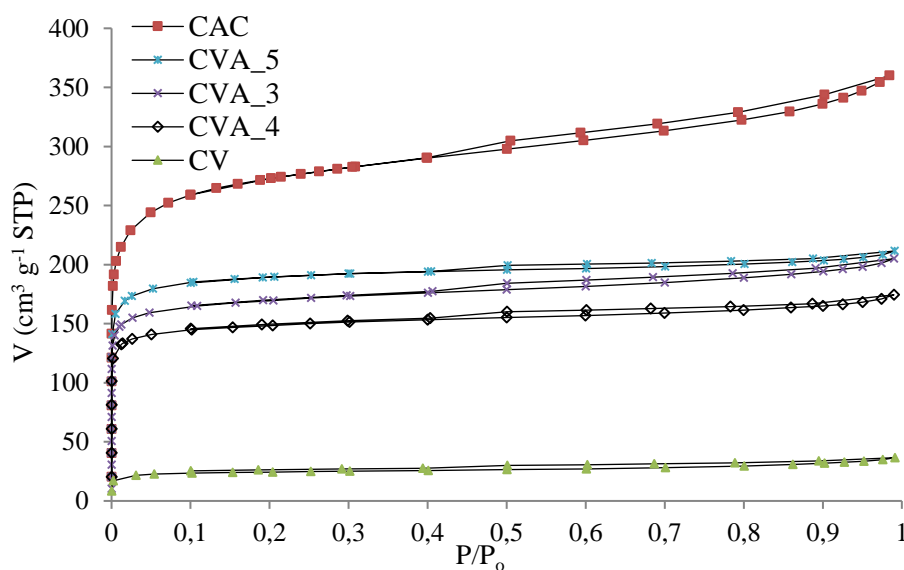


Figura 4-1 - Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto dos carvões estudados.

Na Tabela 4-3 são apresentados os parâmetros texturais dados pelas isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto. As áreas específicas aparentes dos carvões indicam que a menor área corresponde ao carvão vegetal (CV), como esperado pela sua isotérmica, e porque se trata de um carvão não ativado [46]. Após a ativação do CV verificou-se um elevado aumento na área BET, o que era expectável. A incoerência previamente observada nos rendimentos mássicos dos carvões CVA_3 e CVA_4 é confirmada na área BET, ou seja, o carvão com 4 horas de ativação

apresentou uma área superior ao carvão com 3 horas de ativação, apesar da diferença ser pouco significativa.

Entre os carvões vegetais ativados, o carvão CVA_5, resultante do maior tempo de ativação, apresentou a área específica aparente maior e maior volume de microporos, o que está de acordo com o menor rendimento mássico obtido com este carvão. Sendo assim, selecionou-se este carvão para ser caracterizado em maior detalhe e para ser utilizado nos ensaios de adsorção. Comparativamente ao carvão ativado comercial, CAC, o carvão CVA_5 apresenta uma área específica menor, mas um volume microporoso comparável ao do carvão comercial.

Tabela 4-3 – Parâmetros texturais obtidos a partir das isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto.

Parâmetros texturais	Amostra				
	CAC	CV	CVA_3	CVA_4	CVA_5
A_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	1030	94	666	582	745
V_{total} ($cm^3 g^{-1}$)	0.557	0.054	0.312	0.260	0.319
V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	0.304	0.030	0.216	0.195	0.254
V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	0.253	0.024	0.096	0.065	0.065
Abertura média de poro (nm)	2.16	2.30	1.87	1.78	1.71

Na Figura 4-2, estão representadas as distribuições de tamanho de poros do CAC e do CVA_5 utilizando-se o método de BJH, para a distribuição de tamanho na gama dos mesoporos. Observa-se que o carvão CAC apresenta uma distribuição bastante alargada de tamanho de poros, maioritariamente situada entre 2-17 nm, aproximadamente. No caso do CVA_5, a distribuição de tamanho de poros situa-se, principalmente, entre os 2-7 nm, sendo o volume de poros nesta gama bastante inferior ao do carvão CAC, como já previamente observado na Tabela 4-3.

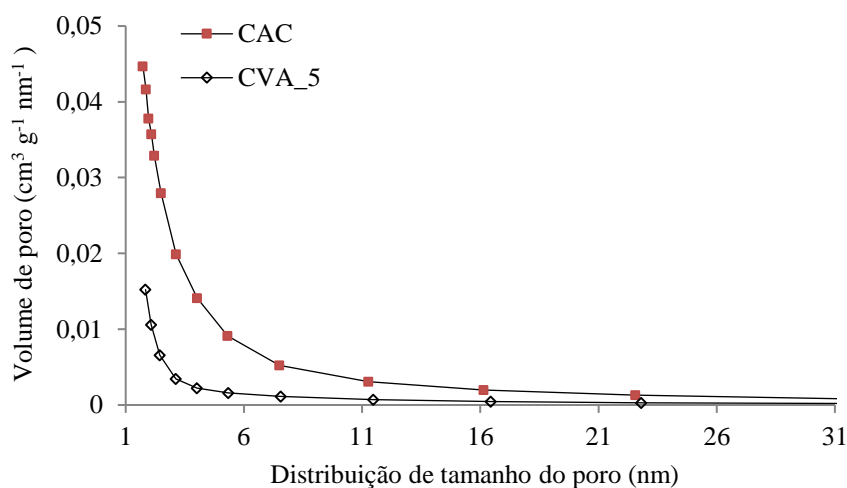


Figura 4-2 - Distribuição de tamanho de poros (BJH) do CAC e do CVA_5.

Na Figura 4-3 encontra-se representada a distribuição de tamanho de poros na gama microporosa para os carvões CAC e CVA_5 com o método NLDFT. Observa-se que no carvão CVA_5, o volume de microporos muito estreitos, $D < 0.8$ nm, é ligeiramente maior que no carvão CAC. Na gama entre $0.8 < D < 1$ nm, o volume poroso é bastante semelhante entre ambos os carvões e a partir do tamanho de poro de 1 nm, o carvão CAC apresenta sempre um volume poroso superior.

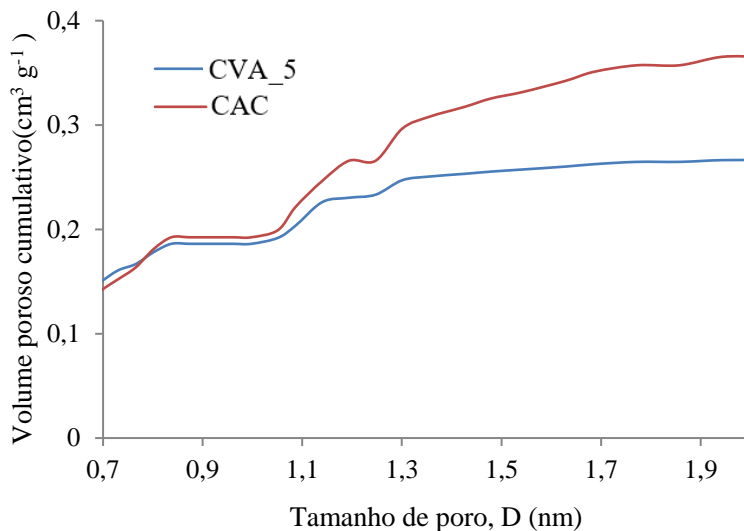


Figura 4-3 - Distribuição de tamanho de poros (NLDFT) dos carvões CAC e CVA_5.

4.3. Caracterização química dos carvões

4.3.1. Análise elementar, teor de cinzas e densidade aparente

Na Tabela 4-4 estão apresentados os resultados da análise elementar do carvão comercial (CAC), do carvão vegetal (CV) e do carvão vegetal ativado previamente selecionado (CVA_5), bem como o respetivo teor de cinzas e a densidade aparente.

Tabela 4-4 - Análise elementar (isenta de cinzas), teor de cinzas e densidade aparente dos carvões estudados.

	CAC	CV	CVA_5
Cinzas (% m/m)	6.25	8.62	18.94
C (% m/m)	86.28	85.09	67.88
H (% m/m)	0.47	1.81	0.00
N (% m/m)	0.16	0.35	0.77
S (% m/m)	0.57	0.00	0.00
O (% m/m)	6.27	4.13	12.45
Densidade aparente (g cm⁻³)	0.390	0.224	0.191

Analisando a Tabela 4-4, verifica-se que o carvão CVA_5 apresenta um teor de cinzas superior, comparativamente ao CV e ao CAC. Durante a ativação do carvão vegetal, CV, a matéria mineral inicialmente presente no carvão ficou concentrada no carvão ativado resultante, CVA_5, e como ocorreu perda de massa orgânica durante a ativação, o teor de cinzas aumentou. Como consequência do seu teor mais elevado de cinzas, o carvão CVA_5 apresenta o menor teor de carbono. No entanto, este carvão é o que apresenta teores de oxigénio e azoto mais elevados, o que poderá ser indicativo da presença de grupos funcionais à sua superfície. O facto deste carvão apresentar um teor de hidrogénio nulo deve-se a um erro experimental da técnica, devendo a análise ser repetida.

A presença de enxofre no carvão CAC deve-se ao facto deste ser produzido a partir de carvão mineral. Também a maior densidade aparente apresentada pelo carvão comercial deve-se à matéria-prima utilizada na sua produção. A menor densidade do carvão CVA_5 em relação ao seu precursor, CV, deve-se à perda de massa durante o processo de ativação e à criação de porosidade.

4.3.2. pH no ponto de carga zero (pH_{pzc})

Na Figura 4-4, estão representados os valores de ΔpH em função do pH_{inicial}. Para os carvões CAC, CV e CVA_5 obtiveram-se valores de pH_{pzc} de 9.1, 8.5 e 11.8, respetivamente. Os valores de pH_{pzc}, mostram que os carvões estudados têm carácter básico, no entanto o carvão CVA_5 é significativamente mais básico.

Os carvões ativados analisados apresentam um pH_{pzc} superior ao pH do meio (solução aquosa de DCF apresenta um pH entre 4-5), pelo que a sua superfície estará carregada positivamente durante os ensaios de adsorção. O pH do meio encontra-se na vizinhança do pKa da molécula de DCF (pKa = 4.15), sendo ligeiramente superior, pelo que é de esperar que a

molécula de DCF se encontre maioritariamente na forma dissociada, ou seja, com carga negativa, pelo que serão de esperar interações por atracção electrostática entre a superfície dos carvões e as moléculas de DCF. Os mecanismos de adsorção serão discutidos em maior detalhe mais à frente.

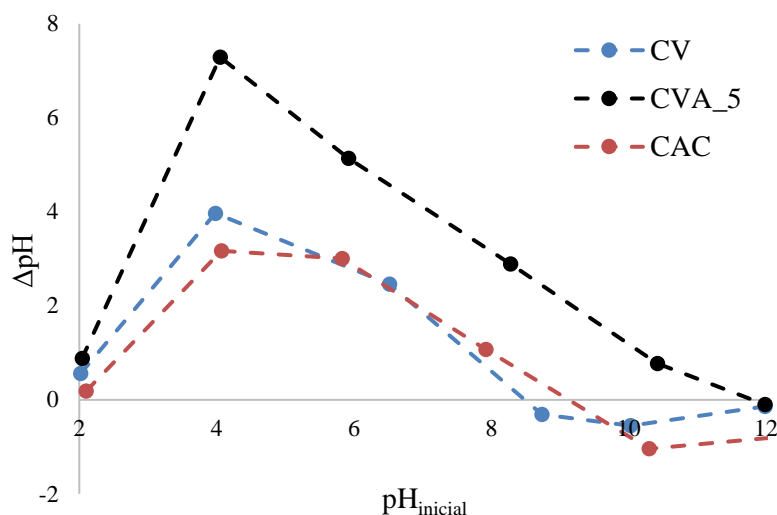


Figura 4-4 - pH no ponto de carga zero dos carvões estudados.

4.3.3. Difração de Raio-X (DRX)

A Figura 4-5 apresenta os difratogramas de Raio-X das cinzas dos carvões CV e CVA_5. A identificação dos picos foi feita por cruzamento com a base de dados ICDD do *software* do equipamento de DRX (Windows Qualitative Analysis version 6.0, Rigaku Corporation Database: ICDD PDF-2 Release 2007).

Observa-se no caso do carvão CV, a existência de picos mais intensos que correspondem ao mineral calcita. Observa-se também a existência de outros picos, embora de menor intensidade, correspondentes aos seguintes minerais: quartzo, magnésia e silvita. Minerais de metais alcalinos e alcalinoterrosos estão normalmente presentes em carvões vegetais [94]. Com a ativação do carvão vegetal, verifica-se o desaparecimento dos picos correspondentes à calcita, mas o aparecimento de novos picos relativos à oxidação deste mineral levando à formação de óxido de cálcio. Os picos relativos ao mineral quartzo, tornaram-se significativamente mais intensos no carvão CVA_5 em relação ao precursor, tal poderá dever-se a um efeito de contaminação pela sílica do reator que foi utilizado no processo de ativação.

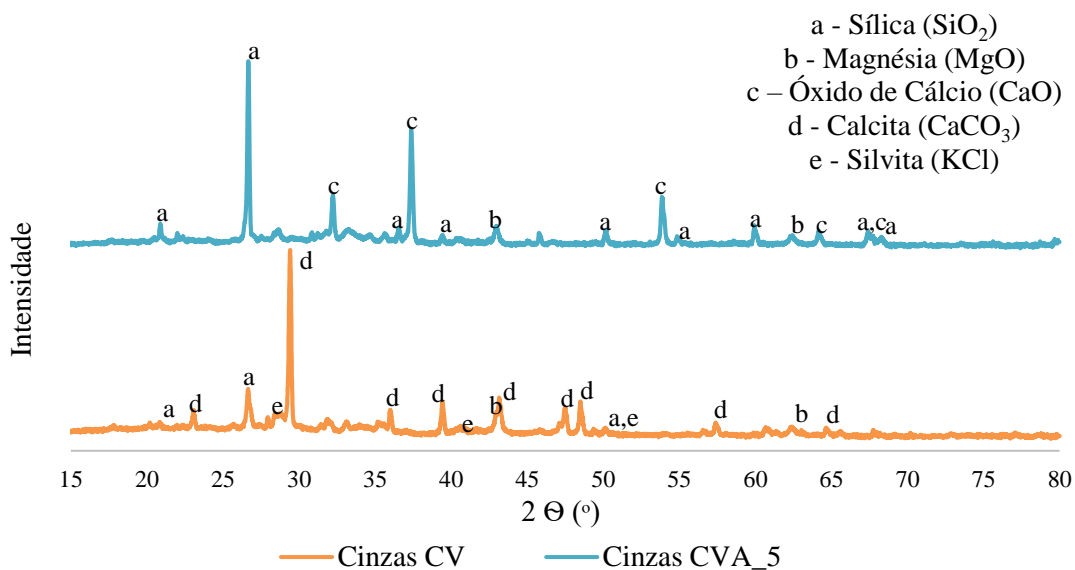


Figura 4-5 - Difractogramas de Raio-X para as cinzas dos carvões CV e CVA_5.

4.3.4. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 4-6, estão representados os espectros de FTIR dos carvões estudados. Analisando a figura, observa-se que ambos os carvões vegetais (CV e CVA_5) têm espectros semelhantes, indicando que são constituídos pelos mesmos grupos funcionais [94]. A análise das bandas dos espectros de FTIR foi realizada tendo por base bibliografia relativa a FTIR [13,57,95,96]. A 3400 cm⁻¹, aproximadamente, ocorre o aparecimento de uma banda em todos os carvões, atribuída ao grupo O-H (grupo hidroxilo), que poderá dever-se à presença de água residual nas amostras. As bandas situadas a 2930-2860 cm⁻¹ podem ser atribuídas à vibração de alongamento -CH (grupos metilo). Os carvões apresentam também bandas por volta dos 1630 cm⁻¹, mais significativas para os carvões CAC e CV, que podem ser atribuídas a uma vibração de alongamento do grupo carbonilo, C=O (grupos ácido carboxílicos e lactonas). Os carvões CV e o CVA_5 apresentam bandas entre os 1570-1420 cm⁻¹ que podem ser atribuídas à vibração de alongamento C=C de estruturas aromáticas. Todos os carvões analisados apresentam uma banda aproximadamente aos 1090 cm⁻¹, atribuída a vibrações de alongamento C-O (grupos carboxílicos e éteres) e ainda à flexão O-H de grupos fenólicos.

Alguns estudos têm relatado que a presença de grupos oxigenados na superfície do carvão, podem reduzir a capacidade de adsorção de contaminantes orgânicos [96]. A explicação reside no facto de que os carvões mais hidrofílicos (com mais grupos oxigenados à superfície) apresentam mais afinidade com a água surgindo um efeito de competição das moléculas de água pelos centros ativos de adsorção. Por outro lado, alguns grupos oxigenados também podem reduzir a densidade eletrónica das camadas gráficas dos carvões, dificultando as ligações π-π entre o carvão e a molécula de DCF.

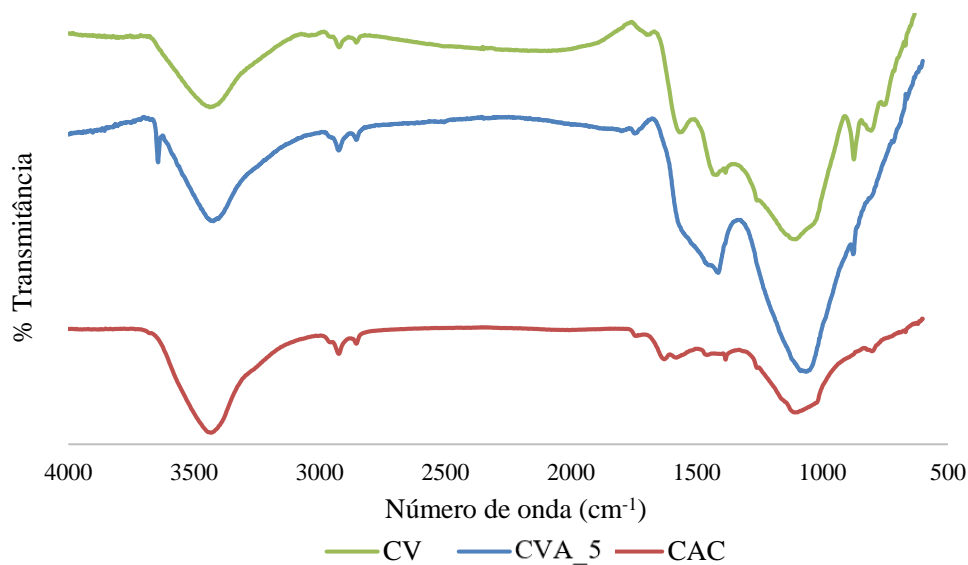


Figura 4-6 – Espectros de FTIR dos carvões estudados.

4.4. Estudo de adsorção de DCF em coluna de leito fixo

4.4.1. Reta de calibração do DCF

Na figura 4-7 encontra-se representada a reta de calibração utilizada para a quantificação do DCF nos ensaios de adsorção em coluna.

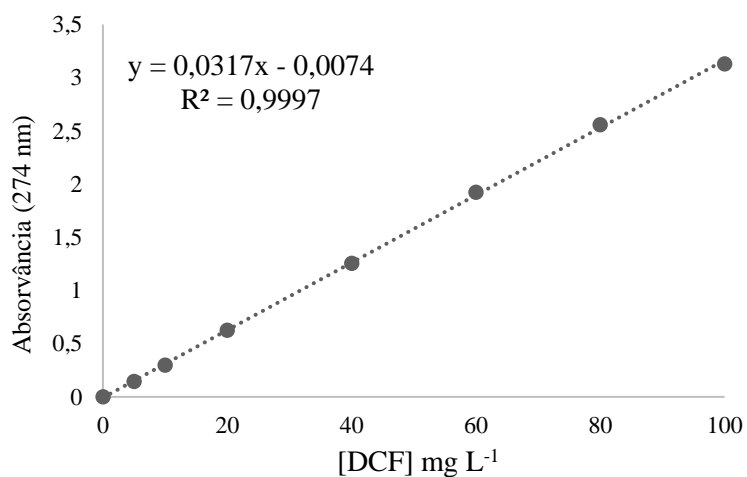


Figura 4-7 - Reta de calibração para a quantificação do DCF.

4.4.2. Seleção do material de suporte do leito

Dos vários tipos de material estudados, verificou-se que o papel de filtro era o mais adequado pois foi o que apresentou menor retenção de DCF, comparativamente aos restantes. Assim, das várias concentrações de DCF testadas, observou-se que apenas para a concentração mais elevada, $[DCF] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, ocorria retenção de 7 % de soluto no papel de filtro, e nas concentrações restantes não foi observada retenção.

4.4.3. Estudo da influência do caudal volumétrico

De modo a estudar a influência do caudal volumétrico na curva de rutura e no desempenho da coluna na remoção de DCF, realizaram-se três ensaios ($4, 7 \text{ e } 10 \text{ mL min}^{-1}$) para o carvão ativado comercial (CAC) e dois ensaios ($4 \text{ e } 7 \text{ mL min}^{-1}$) para o carvão vegetal ativado (CVA_5). Dada a limitação de tempo e de amostra de carvão CVA_5, optou-se pelo estudo de apenas dois caudais para este carvão, que foram selecionados em função dos melhores resultados obtidos com o carvão comercial. As condições fixas foram a concentração inicial de DCF ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$), a massa de carvão ($m_{\text{carvão}} = 2 \text{ g}$; $Z_{\text{CAC}} = 1 \text{ cm}$; $Z_{\text{CVA}_5} = 2 \text{ cm}$) e a temperatura ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$). As curvas de rutura obtidas são apresentadas na Figura 4-8 (a) e (b).

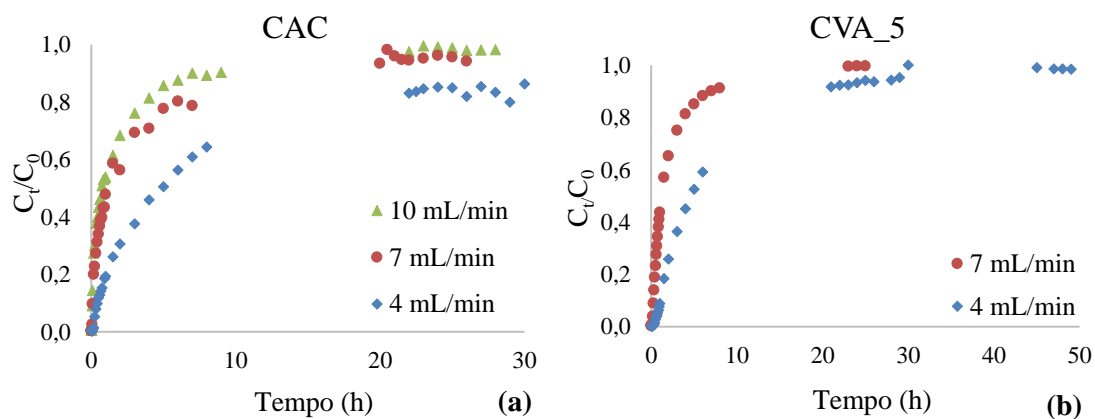


Figura 4-8 - Efeito da influência do caudal volumétrico nas curvas de rutura ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $m_{\text{carvão}} = 2 \text{ g}$; $Z_{\text{CAC}} = 1 \text{ cm}$; $Z_{\text{CVA}_5} = 2 \text{ cm}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) (a) Carvão CAC. (b) Carvão CVA_5.

Na Tabela 4-5 apresentam-se os parâmetros calculados a partir das curvas de rutura obtidas neste estudo.

Tabela 4-5 - Parâmetros das colunas de adsorção relativas ao estudo da influência do caudal ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $m_{\text{carvão}} = 2 \text{ g}$; $Z_{\text{CAC}} = 1 \text{ cm}$; $Z_{\text{CVA}_5} = 2 \text{ cm}$; $T = 20^\circ\text{C}$).

	Q (mL min⁻¹)	t_r (h)	t_s (h)	ZTM (cm)	q_{total} (mg g⁻¹)	% R
CAC	4.2	0.250	22.0	0.989	214	77.9
	7.1	0.073	20.0	0.996	260	61.0
	9.9	0.055	9.0	0.994	139	52.2
CVA₅	3.8	0.750	29.0	2.114	222	67.4
	6.8	0.186	6.0	2.035	84	68.4

Fazendo-se uma análise à Figura 4-8 (a) e Tabela 4-5, verifica-se que, em relação ao carvão comercial CAC, o caudal menor (4 mL min^{-1}) conduziu à obtenção de tempos de rutura (t_r) e de saturação (t_s) superiores. Para o caudal maior (10 mL min^{-1}), a curva de rutura apresenta um declive mais acentuado do que nas restantes, indicando que o tempo de rutura e de saturação é menor. A mesma análise pode ser realizada à Figura 4-8 (b) e Tabela 4-5, para o carvão CVA₅, onde a curva para o caudal maior (7 mL min^{-1}) é a que apresenta um declive mais acentuado, menor tempo de rutura e saturação, indicando uma diminuição da resistência à transferência de massa externa [9]. Estes valores confirmam que o aumento do caudal volumétrico leva a uma diminuição entre o tempo de contacto do soluto e do carvão, reduzindo a probabilidade das moléculas do soluto serem adsorvidas.

Analisando as curvas de rutura representadas na Figura 4-8 (a), pode observar-se que a solução de DCF atinge a saturação, no entanto esta não é atingida para $C_0 = C_t$, sendo o nível mais elevado de saturação obtido para o caudal volumétrico de 10 mL min^{-1} . O mesmo não acontece nas curvas de rutura da Figura 4-8 (b), pois em ambos os caudais volumétricos estudados, a saturação atinge $C_0 = C_t$. Isto pode indicar uma baixa eficiência do carvão CAC na adsorção de DCF, ou em alternativa, neste carvão a condição $C_0 = C_t$ só é atingida ao fim de vários dias. De modo a eliminar esta hipótese, realizou-se um ensaio com o CAC, nas condições de $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $m_{\text{carvão}} = 2 \text{ g}$; $Z_{\text{CAC}} = 1 \text{ cm}$; $T = 20^\circ\text{C}$ e $Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$, verificando que ao fim de uma semana, a saturação não atingiu $C_0 = C_t$, permanecendo nos 88%. Resultados semelhantes já foram obtidos em estudos prévios [9,23].

Os valores da zona de transferência de massa, ZTM, são bastante elevados e equivalentes aos valores de alturas dos leitos, o que indica um processo de adsorção desfavorável, como resultado de significativos problemas difusionais [9].

A capacidade de adsorção total da coluna, q_{total} , é influenciada pela área de transferência de massa. Como tal, observa-se para ambos os carvões que as maiores capacidades de adsorção

foram obtidas nos casos de maior ZTM, ou seja, no caso do carvão CAC com um caudal de 7 mL min⁻¹, e para o carvão CVA_5, com o caudal mais baixo, 4 mL min⁻¹.

Analisando a Tabela 4-5, observa-se que para o carvão CAC, o caudal que maximiza a eficiência de remoção da coluna, % R, é de 4 mL min⁻¹, e no caso do carvão CVA_5 as eficiências de remoção de DCF são bastante semelhantes para os dois caudais, mas a capacidade de adsorção é bastante superior para o caudal mais baixo.

Em função destes resultados, foi selecionado o caudal de 4 ml min⁻¹ para os estudos seguintes.

4.4.4. Estudo da variação da concentração inicial do DCF

De modo a estudar-se o efeito da variação da concentração inicial de DCF nas curvas de rutura e no desempenho das colunas na remoção de DCF, realizaram-se quatro ensaios (30, 60, 100 e 150 mg L⁻¹) para o carvão ativado comercial (CAC) e dois ensaios (60 e 100 mg L⁻¹) para o carvão vegetal ativado (CVA_5), mantendo como condições fixas o caudal volumétrico (Q = 4 mL min⁻¹), a massa de carvão (m_{carvão} = 2 g; Z_{CAC} = 1 cm; Z_{CVA_5} = 2 cm) e a temperatura (T = 20 °C). As curvas de rutura obtidas estão apresentadas na Figura 4-9 (a) e (b).

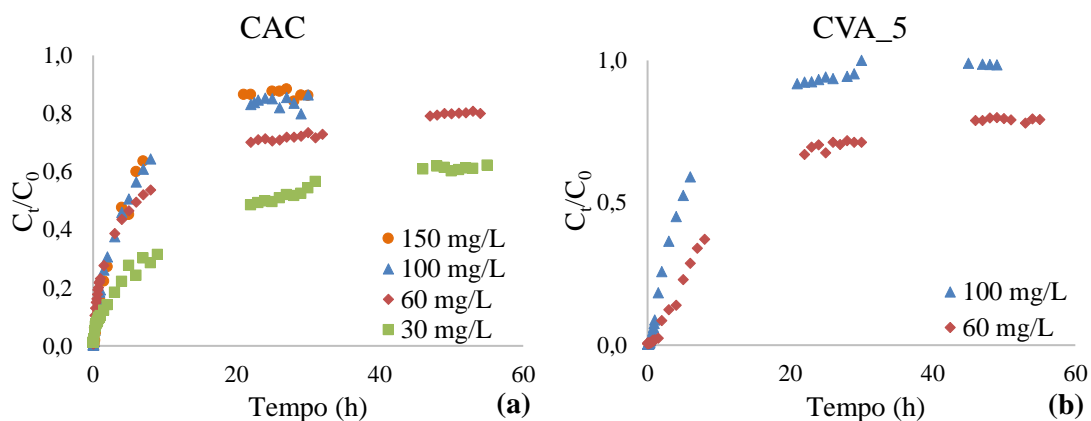


Figura 4-9 - Efeito da variação da concentração inicial de DCF nas curvas de rutura (Q = 4 mL min⁻¹; m_{carvão} = 2 g; Z_{CAC} = 1 cm; Z_{CVA_5} = 2 cm; T = 20 °C) (a) Carvão CAC. (b) Carvão CVA_5.

Na Tabela 4-6 apresentam-se os parâmetros calculados a partir das curvas de rutura deste estudo.

Tabela 4-6 - Parâmetros das colunas de adsorção relativos ao estudo da variação da concentração inicial de DCF ($Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$; $m_{\text{carvão}} = 2 \text{ g}$; $Z_{\text{CAC}} = 1 \text{ cm}$; $Z_{\text{CVA}_5} = 2 \text{ cm}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

	$C_0 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$t_r \text{ (h)}$	$t_s \text{ (h)}$	$ZTM \text{ (cm)}$	$q_{\text{total}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$\% R$
CAC	30	0.250	46.0	0.995	120	76.6
	60	0.148	32.0	0.995	145	63.2
	100	0.250	22.0	0.989	214	77.9
	150	0.356	21.0	1.032	303	82.4
CVA_5	60	1.710	46.0	2.287	237	75.2
	100	0.750	29.0	2.114	222	67.4

Analisando a Figura 4-9 (a) e (b) e Tabela 4-6, verifica-se que a concentração inicial do DCF afeta o tempo de rutura (t_r) e de saturação (t_s), nomeadamente, observa-se que o tempo de saturação vai diminuindo com o aumento da concentração inicial de DCF, e no caso do tempo de rutura não existe uma tendência óbvia. No caso do CAC, o tempo de rutura diminui com o aumento da concentração de 30 para 60 mg L^{-1} , no entanto, para as concentrações mais elevadas a tendência inverte-se e o tempo de rutura aumenta. Em particular, a curva de rutura correspondente a 30 mg L^{-1} , apresenta um tempo de rutura igual ao da curva de 100 mg L^{-1} , mas um tempo de saturação maior, aumentando assim o tempo de operação da coluna. Nestes dois casos, apesar da eficiência de remoção da coluna, % R, ser semelhante, a capacidade de adsorção é significativamente maior para a concentração mais elevada. Em relação ao carvão CVA_5, e para a concentração menor (60 mg L^{-1}) obtêm-se tempos de rutura e saturação superiores em comparação com a concentração de 100 mg L^{-1} , sendo a eficiência de remoção de DCF e a capacidade de adsorção da coluna maior para o caso da concentração mais baixa. Este resultado justifica-se com a maior área de transferência de massa.

Na Tabela 4-6, observa-se que, de modo geral, a eficiência de remoção da coluna é melhor para concentrações mais elevadas, exceto no caso do carvão CVA_5. Com uma concentração de DCF mais elevada existe uma maior força motriz para o processo de adsorção conseguir eliminar a resistência à transferência de massa [51], melhorando assim a eficiência de remoção da coluna.

O CVA_5, apesar de não ter apresentado eficiências de remoção superiores, conseguiu apresentar capacidades de adsorção comparáveis ou superiores para as mesmas concentrações iniciais de DCF.

4.4.5. Estudo da variação da massa do carvão e altura do leito

De modo a estudar-se o efeito da variação da massa do carvão e altura do leito na curva de rutura e no desempenho das colunas na remoção de DCF, realizaram-se três ensaios (1, 2 e 3 g) para o carvão ativado comercial (CAC) e dois ensaios (1 e 2 g) para o carvão vegetal ativado (CVA_5), mantendo como condições fixas o caudal volumétrico ($Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$), a concentração inicial de DCF ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$) e a temperatura ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$). As curvas de rutura obtidas estão apresentadas na Figura 4-10 (a) e (b).

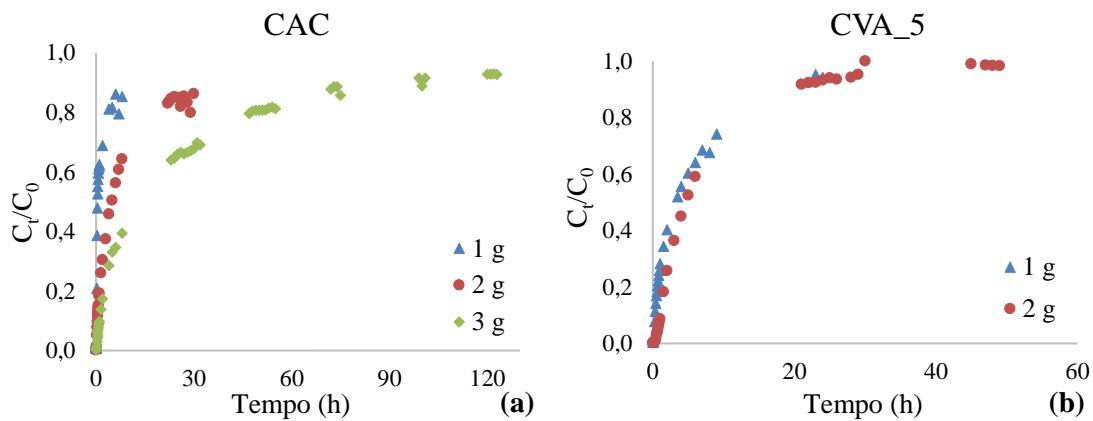


Figura 4-10 - Efeito da variação da massa de carvão nas curvas de rutura ($Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$; $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) (a) Carvão CAC. (b) Carvão CVA_5.

Na Tabela 4-7 apresentam-se os parâmetros calculados a partir das curvas de rutura deste estudo.

Tabela 4-7 - Parâmetros das colunas de adsorção relativas ao estudo da variação da massa do carvão e altura do leito ($Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$; $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

	Z (cm)	$m_{\text{carvão}}$ (g)	t_r (h)	t_s (h)	ZTM (cm)	q_{total} (mg g^{-1})	% R
CAC	0.50	1.006	0.177	4.0	0.478	57	62.6
	1.00	2.016	0.250	22.0	0.989	214	77.9
	1.90	3.005	0.500	72.0	1.887	338	60.2
CVA_5	1.03	1.006	0.210	23.0	1.021	369	70.8
	2.17	2.009	0.750	29.0	2.114	222	67.4

Analisando a Figura 4-10 (a) e (b) e Tabela 4-7, verifica-se que em ambos os carvões o aumento da massa de carvão leva a que o tempo de rutura aumente e o declive da curva não seja tão acentuado, o que é esperado pois o aumento de massa de carvão aumenta a área de transferência de massa, aumenta a altura do leito e aumenta o tempo de contacto entre o carvão e a solução de DCF aumentando assim a eficiência de remoção da coluna [9,44,51].

Relativamente ao carvão CAC, é possível observar que a curva com menor inclinação e maior tempo de rutura é para a massa de carvão de 3 g. No entanto, esta não é a massa que corresponde a uma melhor eficiência de remoção da coluna, devido a ter um tempo de operação da coluna elevado, reduzindo assim a % R. Em relação à capacidade de adsorção, q_{total} , verifica-se que é para a massa superior ($m_{carvão} = 3$ g) que se tem uma maior capacidade de adsorção. Isto ocorre, pois, nesta curva a área de transferência de massa é maior, cerca de 60 % relativamente à área de transferência de massa da curva para massa de 2 g.

Em relação ao carvão CVA_5, observa-se uma tendência inversa, pois uma maior massa de carvão leva a uma diminuição da capacidade de adsorção da coluna, no entanto, a eficiência de remoção é comparável para as duas massas.

4.4.6. Estudo da variação da temperatura

De modo a estudar-se o efeito da variação temperatura na curva de rutura e no desempenho das colunas na remoção de DCF, realizaram-se três ensaios (15, 20 e 30 °C) para o carvão ativado comercial (CAC) e dois ensaios (15 e 20 °C) para o carvão vegetal ativado (CVA_5), mantendo como condições fixas o caudal volumétrico ($Q = 4$ mL min⁻¹), a concentração inicial de DCF ($C_0 = 100$ mg L⁻¹) e a massa do carvão ($m_{carvão} = 2$ g; $Z_{CAC} = 1$ cm; $Z_{CVA_5} = 2$ cm). As curvas de rutura obtidas são apresentadas na Figura 4-11 (a) e (b).

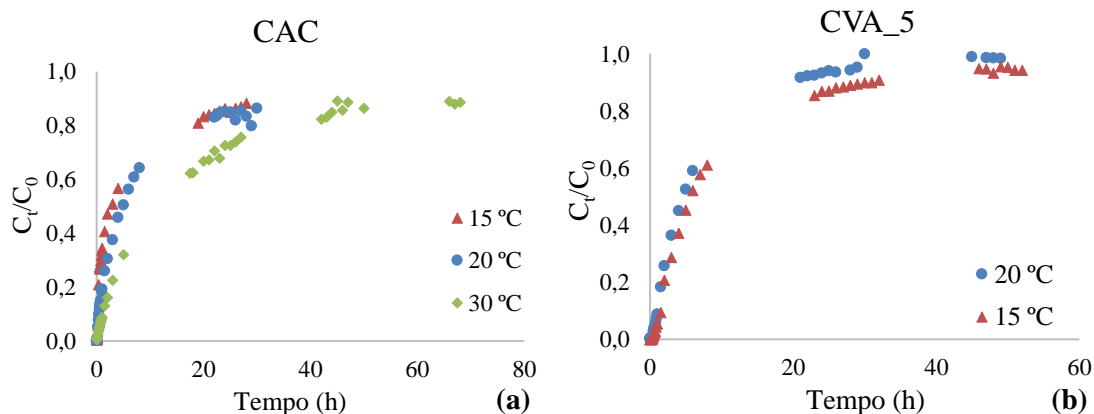


Figura 4-11 - Efeito da variação temperatura nas curvas de rutura ($Q = 4$ mL min⁻¹; $C_0 = 100$ mg L⁻¹; $m_{carvão} = 2$ g; $Z_{CAC} = 1$ cm; $Z_{CVA_5} = 2$ cm) (a) Carvão CAC. (b) Carvão CVA_5.

Na Tabela 4-8 apresentam-se os parâmetros calculados a partir das curvas de rutura deste estudo.

Tabela 4-8 - Parâmetros para as curvas de ruptura no estudo da variação de temperatura ($Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$; $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $m_{\text{carvão}} = 2 \text{ g}$; $Z_{\text{CAC}} = 1 \text{ cm}$; $Z_{\text{CVA}_5} = 2 \text{ cm}$).

	T (°C)	t_r (h)	t_s (h)	ZTM (cm)	q_{total} (mg g⁻¹)	% R
CAC	15	0.235	20.0	0.988	167	73.3
	20	0.250	22.0	0.989	214	77.9
	30	0.505	44.0	1.013	344	68.3
CVA₅	15	0.881	24.0	2.119	229	82.2
	20	0.750	29.0	2.114	222	67.4

Na Tabela 4-9 apresentam-se os parâmetros termodinâmicos calculados para as curvas de ruptura da variação de temperatura para os dois carvões. Estes parâmetros calcularam-se de acordo com o Anexo 1.

Tabela 4-9 – Parâmetros termodinâmicos para as curvas de ruptura no estudo da variação de temperatura ($Q = 4 \text{ mL min}^{-1}$; $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $m_{\text{carvão}} = 2 \text{ g}$; $Z_{\text{CAC}} = 1 \text{ cm}$; $Z_{\text{CVA}_5} = 2 \text{ cm}$).

	T (K)	K_e	ΔG° (kJ mol⁻¹)	ΔH° (kJ mol⁻¹)	ΔS° (kJ mol⁻¹ K⁻¹)
CAC	288	2.75	-2.42	-7.23	-0.016
	293	3.52	-3.12		
	303	2.15	-1.93		
CVA₅	288	4.61	-3.66	-56.9	-0.185
	293	2,06	-1.79		

Observa-se que para ambos os adsorventes, o processo de adsorção é exotérmico ($\Delta H^\circ < 0$), portanto, desfavorecido pelo aumento da temperatura, sendo este efeito mais acentuado no caso do carvão CVA₅. Pode-se observar que para ambos os carvões a energia livre de Gibbs (ΔG°) é negativa, indicando que o processo de adsorção de DCF é espontâneo e termodinamicamente favorável. O valor negativo da variação de entropia de adsorção, maior no caso do carvão CVA₅, indica um aumento no grau de organização do sistema, associado à acomodação das moléculas de DCF em camadas mais ordenadas na superfície do adsorvente.

No caso do carvão comercial, observa-se que com o aumento da temperatura ocorre um aumento da capacidade de adsorção, pois a área de transferência de massa é maior, mas a menor eficiência de remoção foi atingida para a temperatura mais elevada. No caso do carvão CVA₅, apesar da eficiência de remoção diminuir significativamente com a temperatura, a capacidade de adsorção da coluna não foi muito afetada.

4.4.7. Modelação matemática

Os modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Bohart-Adams, foram ajustados às curvas de rutura experimentais, para se obter os valores teóricos de (C_t/C_0) . Para tal, foram feitos ajustes não lineares, utilizando-se o método da soma dos mínimos quadrados (SMQ) através da seguinte expressão:

$$SMQ = \sum \left[\left(\frac{C_t}{C_0} \right)_{experimental} - \left(\frac{C_t}{C_0} \right)_{teórico} \right]^2 \quad (4-2)$$

Utilizando-se a ferramenta do Excel, *Solver*, definiu-se como função objetivo a minimização da soma dos mínimos quadrados, e definiram-se também as respetivas variáveis a otimizar de cada modelo (Tabela 4-10).

Tabela 4-10 - Variáveis a otimizar do modelo de Thomas, Yoon-Nelson, Bohart-Adams.

Modelo	Variáveis
Thomas	k_{TH}, q_0
Yoon-Nelson	k_{YN}, τ
Bohart-Adams	k_{BA}, N_0

O coeficiente de determinação, R^2 , entre os dados experimentais e os dados teóricos obtidos pelos modelos, foi calculado para se aferir a qualidade do ajuste e determinar-se qual o modelo que melhor se ajustaria.

4.4.7.1. Modelo de Thomas

Na Tabela 4-11 estão apresentados os parâmetros obtidos com a aplicação do modelo de Thomas às curvas de ruptura experimentais. As curvas teóricas obtidas com o modelo de Thomas e o seu ajuste às curvas experimentais encontram-se no Anexo 2.

Tabela 4-11 - Parâmetros determinados através do modelo Thomas.

		k_{TH} (ml min ⁻¹ mg ⁻¹)	q_0 (mg g ⁻¹)	SMQ	R ²
CAC	Q (mL min ⁻¹)	4.2	0.070	67.0	0.393
		7.1	0.126	39.6	0.422
		9.9	0.265	28.2	0.381
CVA_5	Q (mL min ⁻¹)	3.8	0.106	53.6	0.107
		6.8	0.273	27.9	0.230
CAC	C ₀ (mg L ⁻¹)	30	0.029	116.7	0.410
		60	0.022	123.8	0.673
		100	0.070	67.0	0.393
		150	0.056	90.4	0.226
CVA_5	C ₀ (mg L ⁻¹)	60	0.033	137.1	0.527
		100	0.106	53.6	0.107
CAC	m _{carvão} (g)	1.006	0.560	14.6	0.424
		2.016	0.070	67.0	0.393
		3.005	0.015	173.7	0.513
CVA_5	m _{carvão} (g)	1.006	0.070	101.7	0.268
		2.009	0.106	53.6	0.107
CAC	T (°C)	15	0.117	30.6	0.468
		20	0.070	67.0	0.393
		30	0.024	191.5	0.275
CVA_5	T (°C)	15	0.084	69.9	0.243
		20	0.106	53.6	0.107

Este modelo tem como principal limitação o seu cálculo ser baseado numa cinética de 2^a ordem e o aparecimento de desvios significativos pode indicar estar-se na presença de uma cinética diferente, ou então que o passo limitante não é a reação química, mas sim a transferência de massa. Outro fator que pode influenciar o fraco ajuste é que este modelo foi elaborado para processos de adsorção com limitações difusionais externas e internas reduzidas, e como já foi previamente observado nas discussões anteriores, o processo de adsorção com os dois carvões, CAC e CVA_5, apresenta limitações significativas à transferência de massa.

Na Tabela 4-11 pode-se verificar que a constante de Thomas, k_{TH} , aumenta com o aumento do caudal volumétrico para ambos os carvões, como era esperado, pois como já dito anteriormente, com o aumento do caudal há uma diminuição do tempo de contato entre as moléculas de DCF e a superfície do carvão, diminuindo a probabilidade de as moléculas do soluto serem adsorvidas. Em relação ao aumento da concentração, verifica-se que, de forma geral, para

ambos os carvões, a constante de Thomas aumenta com o aumento da concentração, o que também era esperado pois o aumento da concentração leva a um aumento da força motriz para o processo de adsorção e diminuem as resistências à transferência de massa.

As capacidades de adsorção calculadas pelo modelo de Thomas são, em alguns casos, significativamente inferiores em relação às calculadas experimentalmente. Tal facto poderá ser explicado pelo fraco ajuste do modelo, que em alguns casos considera áreas de transferência de massa bastante inferiores às reais.

Fazendo uma análise conclusiva à Tabela 4-11, pode-se concluir que os melhores ajustes são obtidos para as curvas de rutura com o carvão CVA_5.

4.4.7.2. Modelo de Yoon-Nelson

Na Tabela 4-12 estão apresentados os parâmetros obtidos com a aplicação do modelo de Yoon-Nelson às curvas de rutura experimentais. As curvas teóricas obtidas com o modelo de Yoon-Nelson e o seu ajuste às curvas experimentais encontram-se no Anexo 3.

Tabela 4-12 - Parâmetros determinados através do modelo Yoon-Nelson.

		$k_{YN} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\tau \text{ (min)}$	SMQ	R^2	
CAC	Q (mL min ⁻¹)	4.2	0.003	930	0.393	
		7.1	0.013	112	0.422	
		9.9	0.026	57	0.381	
CVA_5	Q (mL min ⁻¹)	3.8	0.011	283	0.989	
		6.8	0.027	82	0.230	
CAC	C ₀ (mg L ⁻¹)	30	0.001	2051	0.410	
		60	0.001	1036	0.673	
		100	0.003	930	0.393	
		150	0.008	310	0.226	0.975
CVA_5	C ₀ (mg L ⁻¹)	60	0.002	1201	0.527	
		100	0.011	283	0.107	0.989
CAC	m _{carvão} (g)	1.006	0.056	39	0.424	
		2.016	0.003	930	0.393	0.959
		3.005	0.001	1339	0.513	0.945
CVA_5	m _{carvão} (g)	1.006	0.007	269	0.268	
		2.009	0.011	283	0.107	0.989
CAC	T (°C)	15	0.012	161	0.468	
		20	0.003	930	0.393	
		30	0.002	1010	0.275	0.967
CVA_5	T (°C)	15	0.008	361	0.243	
		20	0.011	283	0.107	0.989

O modelo de Yoon-Nelson assume que a diminuição da probabilidade de cada molécula de adsorbato ser adsorvida é proporcional à probabilidade da sua adsorção e da rutura do leito, onde se pode constatar que os pressupostos do modelo, estão de acordo com os parâmetros calculados na Tabela 4-12. Assim, para ambos os carvões, o tempo necessário para que $C_t/C_0 =$

50 %, τ , é maior para concentrações mais baixas, o que está de acordo com o pressuposto. Também se verifica que com o aumento de massa de carvão (aumento da altura do leito) o parâmetro τ também aumenta, mostrando que está de acordo com o pressuposto do modelo de Yoon-Nelson. Como era de esperar, para ambos os carvões, o τ é maior para caudais mais baixos, pois o tempo de contato entre a solução do DCF e do carvão é maior, aumentando a probabilidade de as moléculas do soluto serem adsorvidas. No carvão CAC verifica-se que o τ é mais elevado para a temperatura mais alta ($T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) e no CVA_5 é mais elevado para temperaturas mais baixas ($T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$).

As constantes cinéticas de Yoon-Nelson, k_{YN} , seguem a mesma tendência já observada nas constantes cinéticas de transferência de massa obtidas com o modelo de Thomas.

4.4.7.3. Modelo de Bohart-Adams

Na Tabela 4-13 estão apresentados os parâmetros obtidos com a aplicação do modelo de Bohart-Adams, k_{BA} e N_0 , às curvas de rutura experimentais. As curvas teóricas obtidas com o modelo de Bohart-Adams e o seu ajuste às curvas experimentais encontram-se no Anexo 4.

Tabela 4-13 - Parâmetros determinados através do modelo Bohart-Adams.

		k_{BA} (mL min ⁻¹ mg ⁻¹)	N_0 (mg mL ⁻¹)	SMQ	R ²
CAC	Q (mL min ⁻¹)	4.2	0.070	43.0	0.393
		7.1	0.126	25.2	0.422
		9.9	0.265	18.0	0.381
CVA_5	Q (mL min ⁻¹)	3.8	0.106	15.8	0.107
		6.8	0.273	8.48	0.230
		30	0.029	74.5	0.410
CAC	C_0 (mg L ⁻¹)	60	0.022	79.2	0.673
		100	0.070	43.0	0.393
		150	0.056	55.0	0.226
CVA_5	C_0 (mg L ⁻¹)	60	0.033	36.9	0.527
		100	0.106	15.8	0.107
CAC	$m_{\text{carvão}}$ (g)	1.006	0.560	9.3	0.424
		2.016	0.070	43.0	0.393
		3.005	0.015	87.5	0.513
CVA_5	$m_{\text{carvão}}$ (g)	1.006	0.070	31.6	0.268
		2.009	0.106	15.8	0.107
CAC	T (°C)	15	0.117	19.5	0.468
		20	0.070	43.0	0.393
		30	0.024	118.7	0.275
CVA_5	T (°C)	15	0.084	20.2	0.243
		20	0.106	15.8	0.107

As conclusões que se podem tirar sobre a constante de Bohart-Adams, k_{BA} , são as mesmas que já se referiram sobre as constantes de Thomas, pois em ambas os valores são semelhantes. A principal diferença entre estes dois modelos, é que enquanto o modelo de Thomas dá a capacidade

máxima de adsorção da coluna, q_0 , o modelo de Bohart-Adams dá o valor da concentração máxima de soluto, N_0 , que a coluna consegue reter. Analisando a Tabela 4-13 observa-se que a concentração máxima de soluto que pode ser adsorvido é obtida para caudais volumétricos mais baixos, e a tendência também é de aumento com o aumento da massa de carvão no leito. A tendência inversa é observada com o aumento da concentração e da temperatura, em particular para o carvão CAC; no caso do carvão CVA_5, observa-se que o modelo assume maiores valores de N_0 para concentrações e temperaturas menores.

5. Conclusões

Na presente dissertação, estudou-se a remoção do composto farmacêutico diclofenac (DCF), em solução aquosa, por adsorção contínua em coluna de leito fixo utilizando-se como material adsorvente um carvão ativado, fazendo-se variar diferentes condições experimentais de forma a serem obtidas as curvas de ruptura.

O carvão ativado utilizado neste trabalho foi produzido a partir de um subproduto industrial de baixo custo, nomeadamente, um carvão vegetal. O carvão vegetal foi submetido a ativação física com CO₂ durante 5 horas, e o carvão ativado resultante apresentou uma área específica aparente de 745 m² g⁻¹ e um volume microporoso ($V_{\text{micro}} = 0.254 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) comparável ao do carvão comercial utilizado neste trabalho como modelo. Apesar do carvão comercial CAC apresentar um volume mesoporoso significativamente superior ao do carvão vegetal ativado CVA_5, observou-se que neste carvão o volume de microporos muito estreitos, $D < 0.8 \text{ nm}$, era ligeiramente maior que no carvão CAC.

Em relação à química de superfície, o carvão CVA_5 apresentou teores de oxigénio e azoto mais elevados, indicativo da presença de grupos funcionais na sua superfície. Este carvão apresentou também um pH_{pzc} (11.8) bastante superior ao do CAC (9.1), indicando a presença de grupos fortemente básicos à sua superfície. Por outro lado, o teor de cinzas elevado do carvão CVA_5 (18.9%) pode contribuir para a sua elevada basicidade, dado que estas cinzas eram maioritariamente constituídas por óxidos metálicos, de acordo com a análise DRX.

Nos estudos de adsorção de DCF em coluna de leito fixo observou-se que quanto maior o caudal volumétrico da solução de alimentação, menores são os tempos de ruptura e de saturação, originando curvas de ruptura com declives acentuados, comparativamente às curvas de ruptura com caudais volumétricos menores, isto porque o aumento do caudal volumétrico leva a uma diminuição da resistência à transferência de massa externa.

Para concentrações da solução de alimentação superiores obtêm-se curvas de ruptura com declive mais acentuado, no entanto, comparativamente às restantes curvas, estas têm tempos de operação da coluna inferiores que leva a um aumento da eficiência de remoção da coluna. Com concentrações de DCF mais elevadas ocorre um aumento da força motriz do processo de adsorção, diminuindo a resistência à transferência de massa e melhorando o desempenho da coluna.

Quanto maior for a massa de carvão no leito da coluna, maior é o tempo de ruptura, fazendo com que o declive da curva não seja tão acentuado. O aumento de massa de carvão faz com que: a área de transferência de massa aumente; a altura do leito aumente; o tempo de contacto entre o carvão e a solução de DCF aumente, aumentando a eficiência de remoção da coluna.

No estudo do efeito da variação de temperatura, os dois carvões (CAC e CVA_5), apresentaram uma energia de Gibbs negativa, indicando que o processo de adsorção de DCF é

espontâneo e termodinamicamente favorável. Conclui-se também que o processo de adsorção é exotérmico, sendo desfavorecido pelo aumento da temperatura.

Os diferentes ensaios realizados para obtenção das curvas de ruptura mostraram que as condições que maximizam a eficiência de remoção de DCF da coluna empacotada com o carvão CVA_5 são: caudal volumétrico de 4 mL min⁻¹; concentração da alimentação de 100 mg L⁻¹; massa de carvão de 2 g; altura do leito de carvão de 2 cm; temperatura de operação de 15 °C. Nestas condições obteve-se uma eficiência de remoção da coluna de 82.2 %. A maior capacidade de adsorção de DCF com este carvão (369 mg g⁻¹) foi conseguida numa coluna com as seguintes condições experimentais: caudal volumétrico de 4 mL min⁻¹; concentração da alimentação de 100 mg L⁻¹; massa de carvão de 1 g; altura do leito de carvão de 1 cm; temperatura de operação de 20 °C.

Aplicaram-se os modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Bohart-Adams com a finalidade de se prever a dinâmica das curvas de ruptura. O ajuste entre os dados experimentais e teóricos deram um coeficiente de determinação relativamente elevado, principalmente para as colunas com o carvão CVA_5, no entanto, as curvas teóricas dos modelos, não conseguiram um ajuste aceitável aos dados experimentais. O fraco ajuste deve-se a que os modelos foram elaborados para processos de adsorção com limitações difusionais externas e internas reduzidas, o que não se verifica, pois, o processo de adsorção com CAC e CVA_5 apresenta limitações significativas à transferência de massa.

Conclui-se que, de modo geral, o carvão CVA_5 apresentou um melhor desempenho na remoção de DCF no processo de adsorção em contínuo, comparativamente ao carvão comercial. Para as mesmas condições experimentais, valores mais elevados de capacidade de adsorção e de eficiência de remoção foram obtidos com o carvão produzido em laboratório. A razão para a melhor eficiência do CVA_5, pode ser explicada quer pelas suas características texturais, quer pela sua química de superfície. O carvão CVA_5 apresentou um volume de microporos estreitos $D < 0.8$ nm; estes microporos apresentam maior afinidade para as moléculas de soluto sendo o potencial de adsorção maior nestes poros, pois as moléculas tendem a ser adsorvidas em microporos com tamanhos próximos ao tamanho da molécula (a molécula de DCF apresenta as seguintes dimensões: comprimento de 1.01 nm; largura de 0.719 nm; altura de 0.484 nm).

Relativamente à química de superfície, o carvão CVA_5 apresentou teores de heteroátomos mais elevados, comparativamente ao CAC, o que poderá ter favorecido a interação com a molécula de DCF. Por outro lado, o elevado pH_{pzc} do carvão CVA_5, indica a presença de uma maior densidade de cargas positivas à superfície deste carvão, sendo maior a atração electrostática pela molécula de DCF que, nas condições do pH do meio, se encontrava maioritariamente desprotonada.

Estas características do carvão vegetal ativado podem ter sido o fator decisivo no seu melhor desempenho na remoção de DCF.

6. Perspetivas de trabalho futuro

Realizado o trabalho desta dissertação constata-se que devido a limitações associadas à falta de tempo, não foi possível a realização de mais estudos de otimização das condições de ativação do carvão vegetal no sentido de melhorar as suas propriedades de adsorção para o diclofenac. Também a limitação de tempo não permitiu a realização de mais ensaios de adsorção, principalmente com o carvão vegetal ativado, que poderiam ajudar a elucidar algumas dúvidas e questões que, entretanto, surgiram.

Assim, sugere-se como trabalho futuro:

- Testar outras condições de ativação do carvão vegetal e avaliar o efeito nas características porosas e na química de superfície;
- Completar a caracterização dos carvões ativados com técnicas complementares para obter mais informação sobre a sua química de superfície (por exemplo: dessorção a temperatura programada, TDP), e sobre as suas características texturais (por exemplo: microscopia eletrónica de varrimento, MEV);
- Testar outras condições experimentais nos ensaios de adsorção de DCF em coluna com o carvão vegetal ativado e avaliar o seu efeito nas curvas de rutura;
- Desenvolvimento e aplicação de outros modelos cinéticos às curvas de rutura obtidas nos ensaios de adsorção em coluna de DCF;
- Usar uma gama de concentrações de DCF mais aproximada das que são normalmente encontradas em efluentes de ETARs;
- Utilizar misturas de fármacos nos ensaios de adsorção como aproximação às condições reais;
- Estudos de regenerabilidade dos carvões ativados produzidos.

Bibliografia

- [1] J. O. Tijani, O. O. Fatoba, and L. F. Petrik, “A review of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds: Sources, effects, removal, and detections,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 224, no. 11, 2013.
- [2] I. Cabrita, B. Ruiz, A. S. Mestre, I. M. Fonseca, A. P. Carvalho, and C. O. Ania, “Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues,” *Chem. Eng. J.*, vol. 163, no. 3, pp. 249–255, 2010.
- [3] E. E. Chang, J. C. Wan, H. Kim, C. H. Liang, Y. D. Dai, and P. C. Chiang, “Adsorption of selected pharmaceutical compounds onto activated carbon in dilute aqueous solutions exemplified by acetaminophen, diclofenac, and sulfamethoxazole,” *Sci. World J.*, vol. 2015, p. 11, 2015.
- [4] A. S. Mestre, A. S. Bexiga, M. Proença, M. Andrade, M. L. Pinto, I. Matos, I. M. Fonseca, and A. P. Carvalho, “Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 17, pp. 8253–8260, 2011.
- [5] G. Z. Kyzas, J. Fu, N. K. Lazaridis, D. N. Bikiaris, and K. A. Matis, “New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials,” *J. Mol. Liq.*, vol. 209, pp. 87–93, 2015.
- [6] E. N. Evgenidou, I. K. Konstantinou, and D. A. Lambropoulou, “Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 505, pp. 905–926, 2015.
- [7] D. Fatta-Kassinos, S. Meric, and A. Nikolaou, “Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: Current state of knowledge and future research,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 399, no. 1, pp. 251–275, 2011.
- [8] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M. Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, and R. Ocampo-Pérez, “Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review,” *Chemosphere*, vol. 93, no. 7, pp. 1268–1287, 2013.
- [9] J. L. Sotelo, A. Rodríguez, A. Álvarez, and J. García, “Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 90, no. 7, pp. 967–974, 2012.
- [10] L. Bo, N. Gao, J. Liu, and B. Gao, “The competitive adsorption of pharmaceuticals on granular activated carbon in secondary effluent,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 3994, no. August, pp. 1–7, 2015.
- [11] Y. Luo, W. Guo, H. H. Ngo, L. D. Nghiem, F. I. Hai, J. Zhang, S. Liang, and X. C. Wang, “A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate

- and removal during wastewater treatment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 473–474, pp. 619–641, 2014.
- [12] S.-W. Nam, D.-J. Choi, S.-K. Kim, N. Her, and K.-D. Zoh, “Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon.,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 270, no. January, pp. 144–52, 2014.
- [13] S. Á. Torrellas, R. G. Lovená, N. Escalona, C. Sepúlveda, J. Luis Sotelo, and J. García, “Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 279, pp. 788–798, 2015.
- [14] M. E. Fernández, B. Ledesma, S. Román, P. R. Bonelli, and A. L. Cukierman, “Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants,” *Bioresour. Technol.*, vol. 183, pp. 221–228, 2015.
- [15] J. E. Leal, A. N. Thompson, and W. a Brzezinski, “Pharmaceuticals in drinking water: local analysis of the problem and finding a solution through awareness.,” *J. Am. Pharm. Assoc. (2003).*, vol. 50, no. 5, pp. 600–3, 2010.
- [16] M. Galhetas, A. S. Mestre, M. L. Pinto, I. Gulyurtlu, H. Lopes, and A. P. Carvalho, “Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption,” *Chem. Eng. J.*, vol. 240, pp. 344–351, 2014.
- [17] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, and P. Blázquez, “Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product,” *Chem. Eng. J.*, vol. 211–212, no. 2012, pp. 310–317, 2012.
- [18] R. P. Deo and R. U. Halden, “Pharmaceuticals in the built and natural water environment of the United States,” *Water (Switzerland)*, vol. 5, no. 3, pp. 1346–1365, 2013.
- [19] M. A. Khan, B. H. Hameed, J. Lawler, M. Kumar, and B. H. Jeon, “Developments in activated functionalized carbons and their applications in water decontamination: a review,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 54, no. 2, pp. 422–449, 2014.
- [20] D. Stülten, S. Zühlke, M. Lamshöft, and M. Spiteller, “Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents,” *Sci. Total Environ.*, vol. 405, no. 1–3, pp. 310–316, 2008.
- [21] N. Suriyanon, P. Punyapalakul, and C. Ngamcharussrivichai, “Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials,” *Chem. Eng. J.*, vol. 214, pp. 208–218, 2013.
- [22] Y. Zhang, S. U. Geißen, and C. Gal, “Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies,” *Chemosphere*, vol. 73, no. 8, pp. 1151–1161, 2008.
- [23] J. Luis Sotelo, G. Ovejero, A. Rodríguez, S. Álvarez, J. Galán, and J. García, “Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon,”

- Chem. Eng. J.*, vol. 240, pp. 443–453, 2014.
- [24] A. Valavanidis, T. Vlachogianni, S. Lioridas, and C. Fiotakis, “An emerging environmental problem: Disposed medicinal active products pharmaceuticals, antibiotics, and disinfectants in the aquatic environment and toxicological considerations,” *Pharmakeftiki*, vol. 26, no. 3, pp. 78–98, 2014.
- [25] F. Yu, Y. Li, S. Han, and J. Ma, “Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials,” *Chemosphere*, vol. 153, pp. 365–385, 2016.
- [26] S. Álvarez-Torrellas, A. Rodríguez, G. Ovejero, and J. García, “Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials,” *Chem. Eng. J.*, vol. 283, pp. 936–947, 2016.
- [27] L. Lima, B. E. L. Baêta, D. R. S. Lima, R. J. C. F. Afonso, S. F. De Aquino, and M. Libânio, “Comparison between two forms of granular activated carbon for the removal of pharmaceuticals from different waters,” *Environ. Technol.*, vol. 3330, no. November, pp. 1–34, 2015.
- [28] N. Vieno and M. Sillanp, “Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review,” *Environ. Int.*, vol. 69, pp. 28–39, 2014.
- [29] C. Jung, L. K. Boateng, J. R. V Flora, J. Oh, M. C. Braswell, A. Son, and Y. Yoon, “Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: Experimental and molecular modeling study,” *Chem. Eng. J.*, vol. 264, pp. 1–9, 2015.
- [30] C. Jung, J. Park, K. H. Lim, S. Park, J. Heo, N. Her, J. Oh, S. Yun, and Y. Yoon, “Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 263, pp. 702–710, 2013.
- [31] Directives, “Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy,” *Off. J. Eur. Union*, vol. 2013, no. July, pp. 1–17, 2013.
- [32] T. X. Bui and H. Choi, “Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 2–3, pp. 602–608, 2009.
- [33] J. L. Sotelo, A. R. Rodriguez, M. M. Mateos, S. D. Hernandez, S. A. Torrellas, and J. G. Rodriguez, “Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials,” *J. Env. Sci Heal. B*, vol. 47, no. 7, pp. 640–652, 2012.
- [34] C. Saucier, M. A. Adebayo, E. C. Lima, R. Cataluña, P. S. Thue, L. D. T. Prola, M. J. Puchana-Rosero, F. M. Machado, F. A. Pavan, and G. L. Dotto, “Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 289, pp. 18–27, 2015.
- [35] Y. Sun, Q. Yue, B. Gao, Y. Wang, Y. Gao, and Q. Li, “Preparation of highly developed mesoporous activated carbon by H4P2O7 activation and its adsorption behavior for

- oxytetracycline,” *Powder Technol.*, vol. 249, pp. 54–62, 2013.
- [36] F. J. García-Mateos, R. Ruiz-Rosas, M. D. Marqués, L. M. Cotoruelo, J. Rodríguez-Mirasol, and T. Cordero, “Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments,” *Chem. Eng. J.*, vol. 279, pp. 18–30, 2015.
- [37] B. Petrie, E. J. McAdam, M. D. Scrimshaw, J. N. Lester, and E. Cartmell, “Fate of drugs during wastewater treatment,” *Trends Anal. Chem.*, vol. 49, pp. 145–159, 2013.
- [38] N. Azikiwe, “Adsorption Performance of Packed Bed Column for the removal of Lead (ii) using oil Palm Fibre,” *Int. J. Appl. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 5, pp. 106–115, 2012.
- [39] L. Huang, M. Wang, C. Shi, J. Huang, and B. Zhang, “Adsorption of tetracycline and ciprofloxacin on activated carbon prepared from lignin with H₃PO₄ activation,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 52, no. 13–15, pp. 2678–2687, 2014.
- [40] A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, and M. Sillanpaa, “An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications,” *Chem. Eng. J.*, vol. 219, pp. 499–511, 2013.
- [41] S. Swapna Priya and K. V. Radha, “Equilibrium, Isotherm, Kinetic and thermodynamic adsorption studies of tetracycline hydrochloride onto commercial grade granular activated carbon,” *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 42–51, 2015.
- [42] H. Liu, W. Ning, P. Cheng, J. Zhang, Y. Wang, and C. Zhang, “Evaluation of animal hairs-based activated carbon for sorption of norfloxacin and acetaminophen by comparing with cattail fiber-based activated carbon,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 101, pp. 156–165, 2013.
- [43] R. Ocampo-Pérez, J. Rivera-Utrilla, C. Gómez-Pacheco, M. Sánchez-Polo, and J. J. López-Peñalver, “Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase,” *Chem. Eng. J.*, vol. 213, pp. 88–96, 2012.
- [44] J. L. Sotelo, G. Ovejero, A. Rodriguez, S. Alvarez, and J. Garcia, “Analysis and modeling of fixed bed column operations on flumequine removal onto activated carbon: PH influence and desorption studies,” *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 102–113, 2013.
- [45] L. F. Delgado, P. Charles, K. Glucina, and C. Morlay, “The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon-A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 435–436, pp. 509–525, 2012.
- [46] M. A. Yahya, Z. Al-Qodah, and C. W. Z. Ngah, “Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 46, pp. 218–235, 2015.
- [47] D. Zhang, J. Yin, J. Zhao, H. Zhu, and C. Wang, “Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 3, pp. 1504–1512, 2015.

- [48] M. Galhetas, A. S. Mestre, M. L. Pinto, I. Gulyurtlu, H. Lopes, and A. P. Carvalho, “Chars from gasification of coal and pine activated with K₂CO₃: Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 433, pp. 94–103, 2014.
- [49] A. C. Martins, O. Pezoti, A. L. Cazetta, K. C. Bedin, D. A. S. Yamazaki, G. F. G. Bandoch, T. Asefa, J. V. Visentainer, and V. C. Almeida, “Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies,” *Chem. Eng. J.*, vol. 260, pp. 291–299, 2015.
- [50] A. M. Abioye and F. N. Ani, “Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 52, pp. 1282–1293, 2015.
- [51] G. Nazari, H. Abolghasemi, M. Esmaeili, and E. S. Pouya, “Aqueous phase adsorption of cephalexin by walnut shell-based activated carbon: A fixed-bed column study,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 375, pp. 144–153, 2016.
- [52] O. Ioannidou and A. Zabaniotou, “Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 9, pp. 1966–2005, 2007.
- [53] S. M. Lamine, C. Ridha, H. M. Mahfoud, C. Mouad, B. Lotfi, and A. H. Al-Dujaili, “Chemical activation of an activated carbon prepared from coffee residue,” *Energy Procedia*, vol. 50, no. August 2016, pp. 393–400, 2014.
- [54] C. B. Vidal, M. Seredych, E. Rodríguez-Castellón, R. F. Nascimento, and T. J. Bandoz, “Effect of nanoporous carbon surface chemistry on the removal of endocrine disruptors from water phase,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 449, pp. 180–191, 2015.
- [55] C. Moreno-Castilla, “Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials,” *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 1, pp. 83–94, 2004.
- [56] L. Li, P. A. Quinlivan, and D. R. U. Knappe, “Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution,” *Carbon N. Y.*, vol. 40, no. 12, pp. 2085–2100, 2002.
- [57] T. Maneerung, J. Liew, Y. Dai, S. Kawi, C. Chong, and C. H. Wang, “Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies,” *Bioresour. Technol.*, vol. 200, pp. 350–359, 2016.
- [58] E. Apaydin-Varol and Y. Erülken, “A study on the porosity development for biomass based carbonaceous materials,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 54, pp. 37–44, 2015.
- [59] M. Franz, H. a Arafat, and N. G. Pinto, “Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon,” *Carbon N. Y.*, vol. 38, pp. 1807–1819, 2000.
- [60] J. L. Figueiredo and F. R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, 3^a ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2015.

- [61] J. G. Speight, *Handbook of Coal Analysis*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [62] D. C. Sicupira, M. B. Mansur, U. Federal, and D. M. Gerais, "Evaluation of adsorptive capacity of activated carbon for the removal of manganese," vol. 3, pp. 264–271, 2014.
- [63] H. R. Pouretedal and N. Sadegh, "Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood," *J. Water Process Eng.*, vol. 1, pp. 64–73, 2014.
- [64] Y. Mohammed and M. Salih, "Production of Granular Activated Carbon from Mesquite Trees," vol. 17, no. 1, 2016.
- [65] B. M., Al. M., B. M., G. R., V. W., J. F., and N. G. S., "Avaliação da capacidade de remoção de corantes orgânicos em meio aquoso por carvão ativado obtido a partir do caroço do umbo," *55º Congresso Brasileiro de Química*, 2015. [Online]. Available: www.abq.org.br/cbq/2015/trabalhos/5/7576-21232.html. [Accessed: 24-Jul-2016].
- [66] R. F. do Nascimento, A. C. A. de Lima, C. B. Vidal, D. de Q. Melo, and G. S. C. Raulino, *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 2014.
- [67] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [68] B. N. Bhadra, P. W. Seo, and S. H. Jung, "Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon," *Chem. Eng. J.*, vol. 301, no. 1, pp. 27–34, 2016.
- [69] S. Larous and A.-H. Meniai, "Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 24, pp. 10380–10390, 2016.
- [70] S. Jodeh, F. Abdelwahab, N. Jaradat, I. Warad, and W. Jodeh, "Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated carbon (CTAC)," *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.*, 2014.
- [71] M. Bernardo, S. Rodrigues, N. Lapa, I. Matos, F. Lemos, M. K. S. Batista, A. P. Carvalho, and I. Fonseca, "High efficacy on diclofenac removal by activated carbon produced from potato peel waste," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 13, no. 8, pp. 1989–2000, 2016.
- [72] G. Alberti, V. Amendola, M. Pesavento, and R. Biesuz, "Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 256, no. 1–2, pp. 28–45, 2012.
- [73] P. Liao, Z. Zhan, J. Dai, X. Wu, W. Zhang, K. Wang, and S. Yuan, "Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and fixed-bed column study," *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 496–505, 2013.
- [74] A. Ferreira, F. P. Bernardo, J. Granjo, L. Ferreira, M. da G. Carvalho, and M. da G. Rasteiro, "Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos." [Online]. Available:

- <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450>. [Accessed: 02-Aug-2016].
- [75] E. G. de Azevedo and A. M. Alves, “Engenharia de Processos de Separação,” 2^a Ed., Lisboa: IST Press, 2013, pp. 3–26.
- [76] H. E. Reynel-Avila, D. I. Mendoza-Castillo, A. Bonilla-Petriciolet, and J. Silvestre-Albero, “Assessment of naproxen adsorption on bone char in aqueous solutions using batch and fixed-bed processes,” *J. Mol. Liq.*, vol. 209, pp. 187–195, 2015.
- [77] M. teresinha Veit, E. A. da Silva, M. R. Fagundes-Klen, C. R. G. Tavares, and G. da C. Gonçalves, “Efeito da vazão volumétrica nas curvas de ruptura para o sistema de biossorção de Cr (III) e Ni (II) Effect of volumetric flow rate on the breakthrough curves for the biosorption of,” *Estud. tecnológicos*, vol. 5, no. Iii, pp. 186–194, 2009.
- [78] H. Mansouri, R. J. Carmona, A. Gomis-Berenguer, S. Souissi-Najar, A. Ouederni, and C. O. Ania, “Competitive adsorption of ibuprofen and amoxicillin mixtures from aqueous solution on activated carbons,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 449, pp. 252–260, 2015.
- [79] S. Swapna Priya and K. V Radha, “Fixed-bed column dynamics of tetracycline hydrochloride using commercial grade activated carbon: comparison of linear and nonlinear mathematical modeling studies,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 3994, no. June, 2015.
- [80] Z. Xu, J.-G. Cai, and B.-C. Pan, “Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems,” *J. Zhejiang Univ. A (Applied Phys. Eng.*, vol. 14, no. 3, pp. 155–176, 2013.
- [81] K. S. Bharathi, K. Biosorption, Á. Crystal, Á. Bdst, Á. Thomas, and Á. Y. Nelson, “Fixed-bed column studies on biosorption of crystal violet from aqueous solution by *Citrullus lanatus* rind and *Cyperus rotundus*,” *Appl Water Sci*, vol. 3, pp. 673–687, 2013.
- [82] M. Trgo, N. Vukojevic, and J. Peric, “Application of mathematical empirical models to dynamic removal of lead on natural zeolite clinoptilolite in a fixed bed column,” *Indian J. Chem. Technol.*, vol. 18, no. 2, pp. 123–131, 2011.
- [83] N. Leitão, “Acacia melanoxylon.” [Online]. Available: <http://naturlink.pt/article.aspx?menuid=55&cid=90708&bl=1&viewall=true>. [Accessed: 02-Jul-2016].
- [84] “Sigma-Aldrich Activated Charcoal.” [Online]. Available: www.sigmaaldrich.com/programs/research-essentials-products.html?TablePage=14577457. [Accessed: 17-Sep-2016].
- [85] “Cayman Chemical - Diclofenac (sodium salt).” [Online]. Available: www.caymanchem.com/product/70680. [Accessed: 25-Aug-2016].
- [86] M. Kincl, M. Meleh, M. Veber, and F. Vrecer, “Study of physicochemical parameters affecting the release of diclofenac sodium from lipophilic matrix tablets,” *Acta Chim. Slov.*, vol. 51, no. 3, pp. 409–425, 2004.

- [87] S. L. Rodrigues, “Remoção em fase líquida do fármaco Diclofenac por adsorção em biocarvão,” Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2015.
- [88] M. Bernardo, S. Rodrigues, N. Lapa, I. Matos, A. P. CARvalho, and I. Fonseca, “Potato peel waste based activated carbon for diclofenac adsorption,” *B. Proc. 3rd Int. Conf. WASTES Solut. Treat. Oppor.*, no. September, 2015.
- [89] “Norit Nederland BV, Norit GAC 1240 Technical Specifications,” Norit digital library, 2011.
- [90] *Annual Book of ASTM Standards, Vol 15.01, D 2854 – 96 - Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon, American Society for Testing and Materials, USA, 2004 edition.* .
- [91] S. A. C. Carabineiro, T. Thavorn-Amornsri, M. F. R. Pereira, P. Serp, and J. L. Figueiredo, “Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin,” *Catal. Today*, vol. 186, no. 1, pp. 29–34, 2012.
- [92] *Annual Book of ASTM Standards, Vol 04.10, D 1762 – 84 - Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal, American Society for Testing and Materials, USA, 2004 edition.* .
- [93] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. a. W. Haul, L. Moscou, R. a. Pierotti, J. Rouquérol, and T. Siemieniewska, “International Union of pure commission on colloid and surface chemistry including catalysis - Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,” *Pure appl. Chem*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [94] Q.-S. Liu, T. Zheng, N. Li, P. Wang, and G. Abulikemu, “Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 10, pp. 3309–3315, 2010.
- [95] A. D. Cross and R. A. Jones, *An Introduction to practical Infrared Spectroscopy*. London, 1969.
- [96] F. A. López, T. A. Centeno, I. García-Díaz, and F. J. Alguacil, “Textural and fuel characteristics of the chars produced by the pyrolysis of waste wood, and the properties of activated carbons prepared from them,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 104, pp. 551–558, 2013.

7. Anexos

Anexo 1 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos

$$K_e = \frac{m_{DCF_ads}}{m_{DCF_sol}} \quad (7-1)$$

Onde:

m_{DCF_ads} : Massa de DCF adsorvida no ponto de adsorção (mg)

m_{DCF_sol} : Massa de DCF não adsorvida (mg)

K_e : Constante de equilíbrio

$$\Delta G^o = -RT \ln(K_e) \quad (7-2: \text{Equação de Gibbs-Helmholtz [44]})$$

Onde:

R: Constante de gases perfeitos ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T: Temperatura (K)

ΔG^o : Energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1})

$$\ln(K_e) = \frac{-\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (7-3: \text{Equação de Van't Hoff [44]})$$

Onde:

ΔH^o : Variação de entalpia (kJ mol^{-1})

ΔS^o : Variação de entropia (kJ mol^{-1})

Os valores de variação de entalpia e entropia, são obtidos através da linearização de $\ln(K_e)$ vs $\frac{1}{T}$, onde $\frac{-\Delta H^o}{R}$ corresponde ao declive da reta e $\frac{\Delta S^o}{R}$ corresponde à ordenada na origem.

Anexo 2 – Modelo de Thomas aplicado aos dados experimentais das curvas de rutura

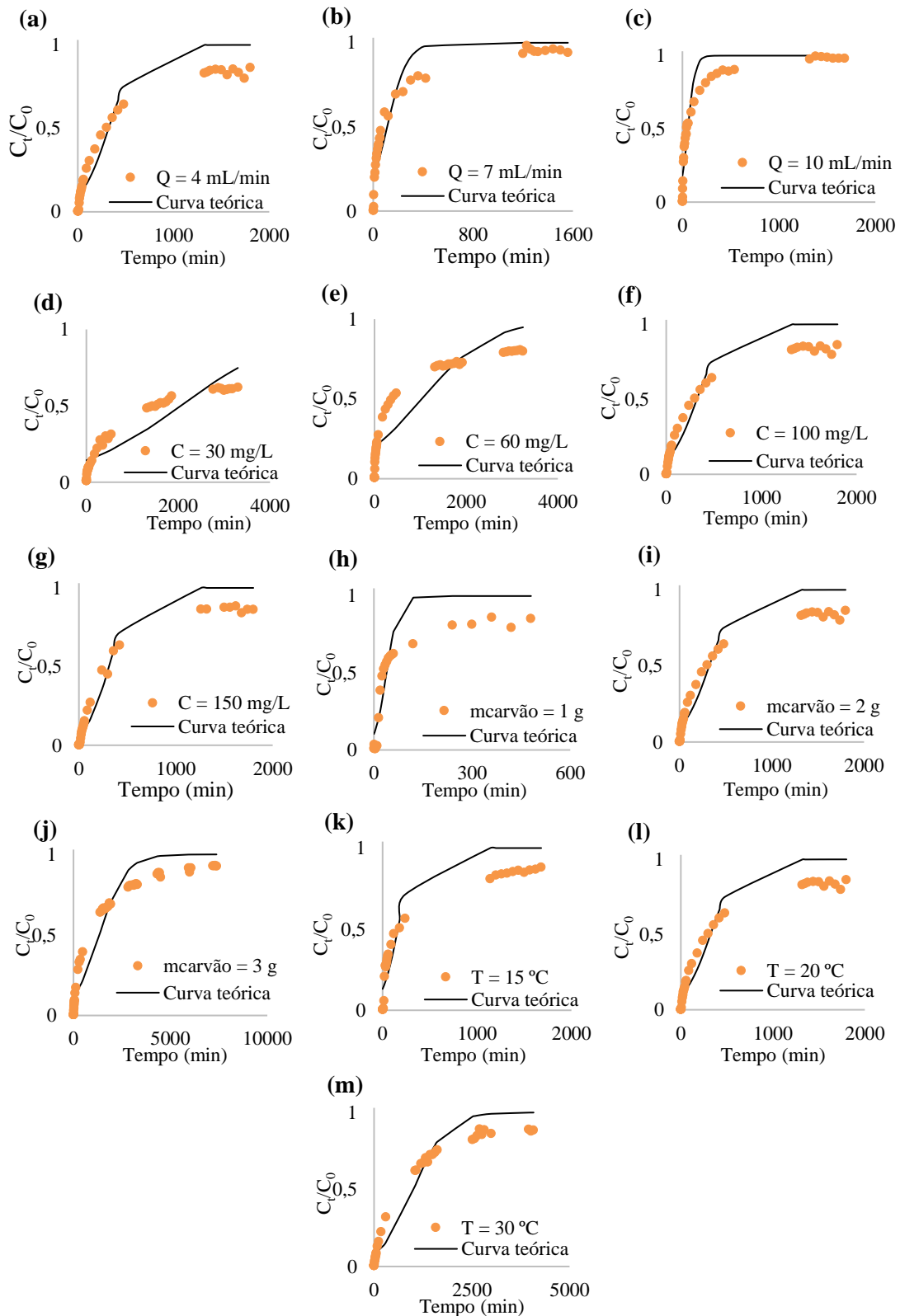


Figura 7-1 - Ajustes do modelo de Thomas aplicado aos dados experimentais das curvas de rutura obtidas com o carvão CAC.

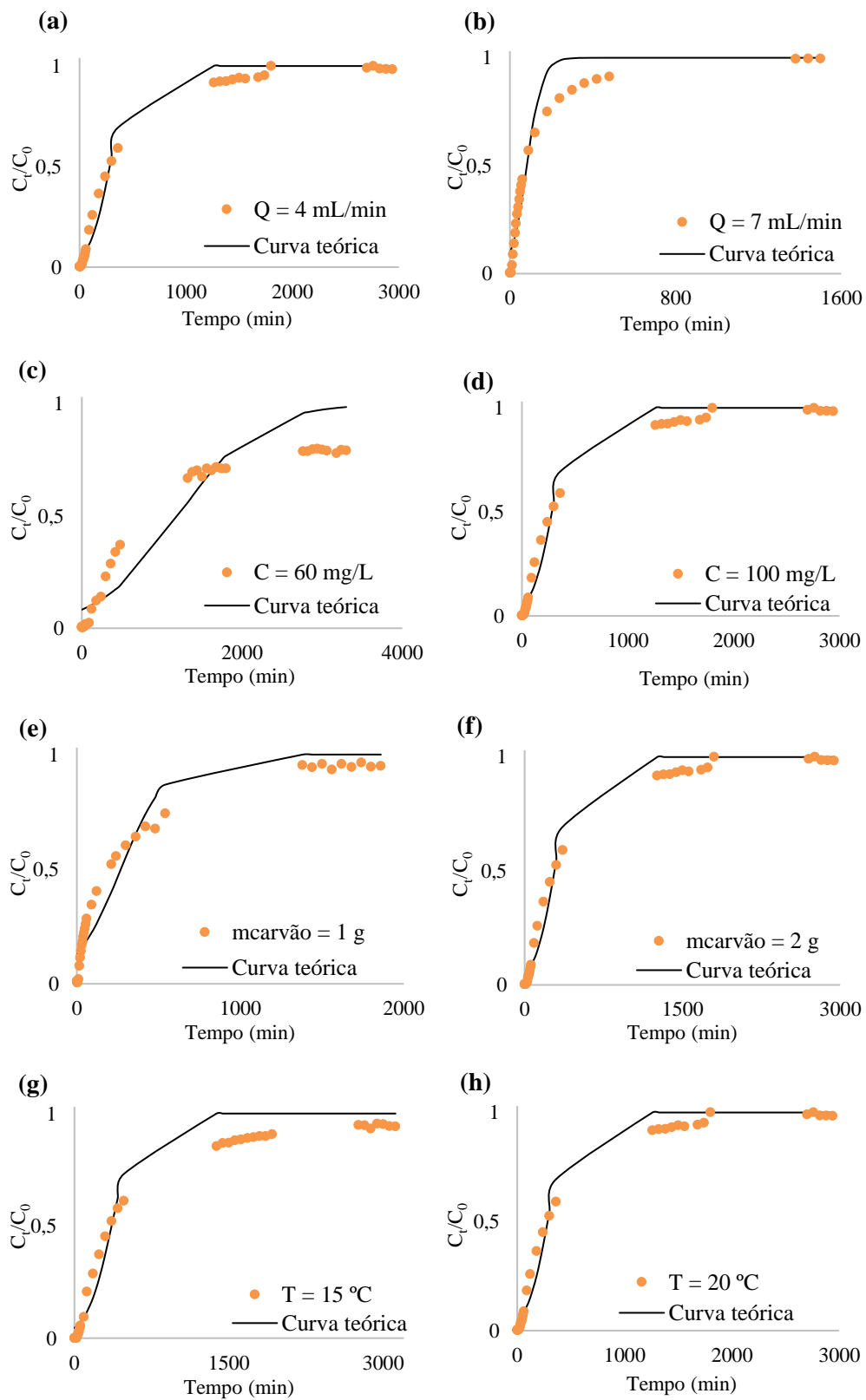


Figura 7-2 - Ajustes do modelo de Thomas aplicado aos dados experimentais das curvas de rutura com o carvão CVA_5.

Anexo 3 – Modelo de Yoon-Nelson aplicado aos dados experimentais das curvas de rutura

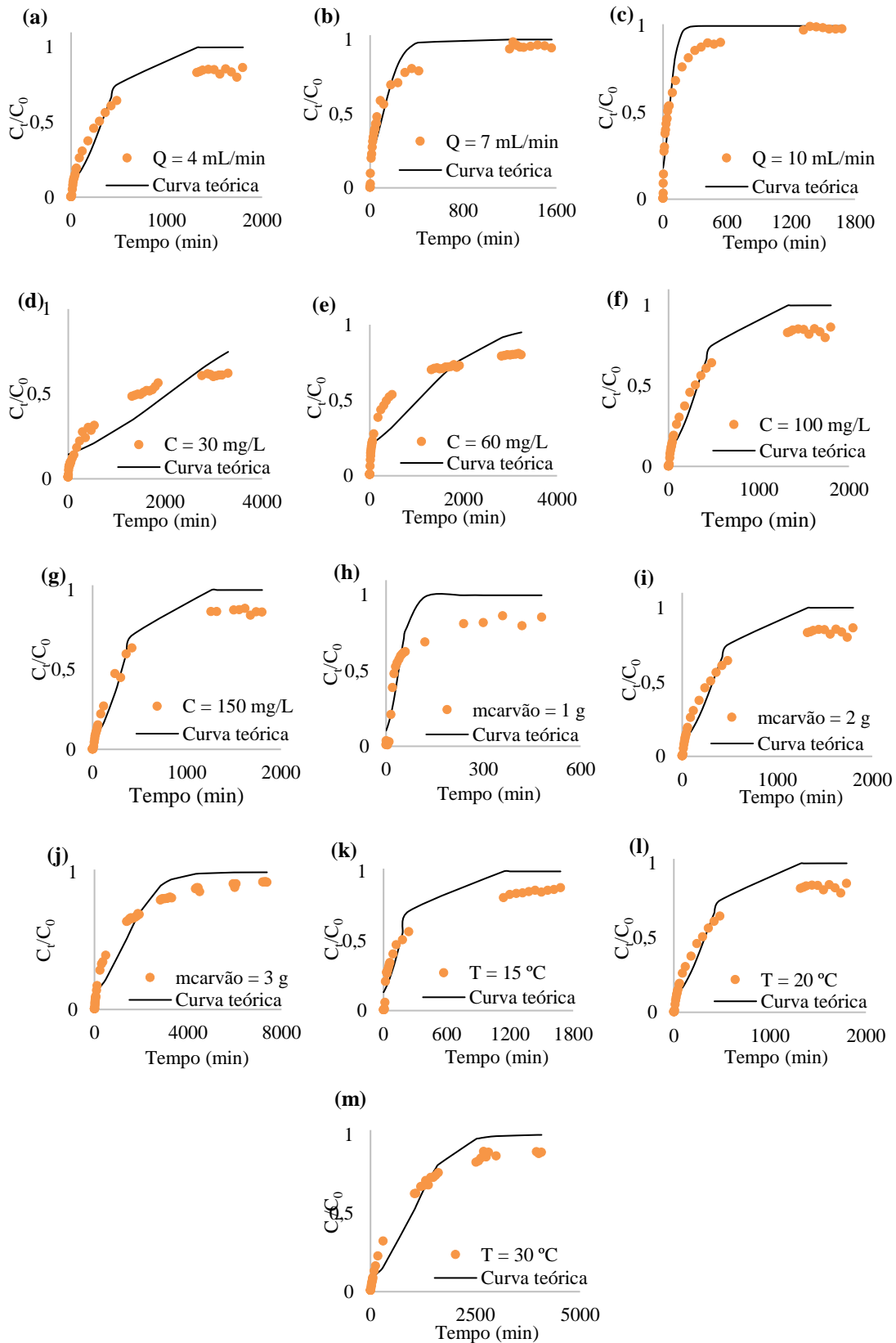


Figura 7-3 - Ajustes do modelo de Yoon-Nelson aplicado aos dados experimentais das curvas de rutura com o carvão CAC.

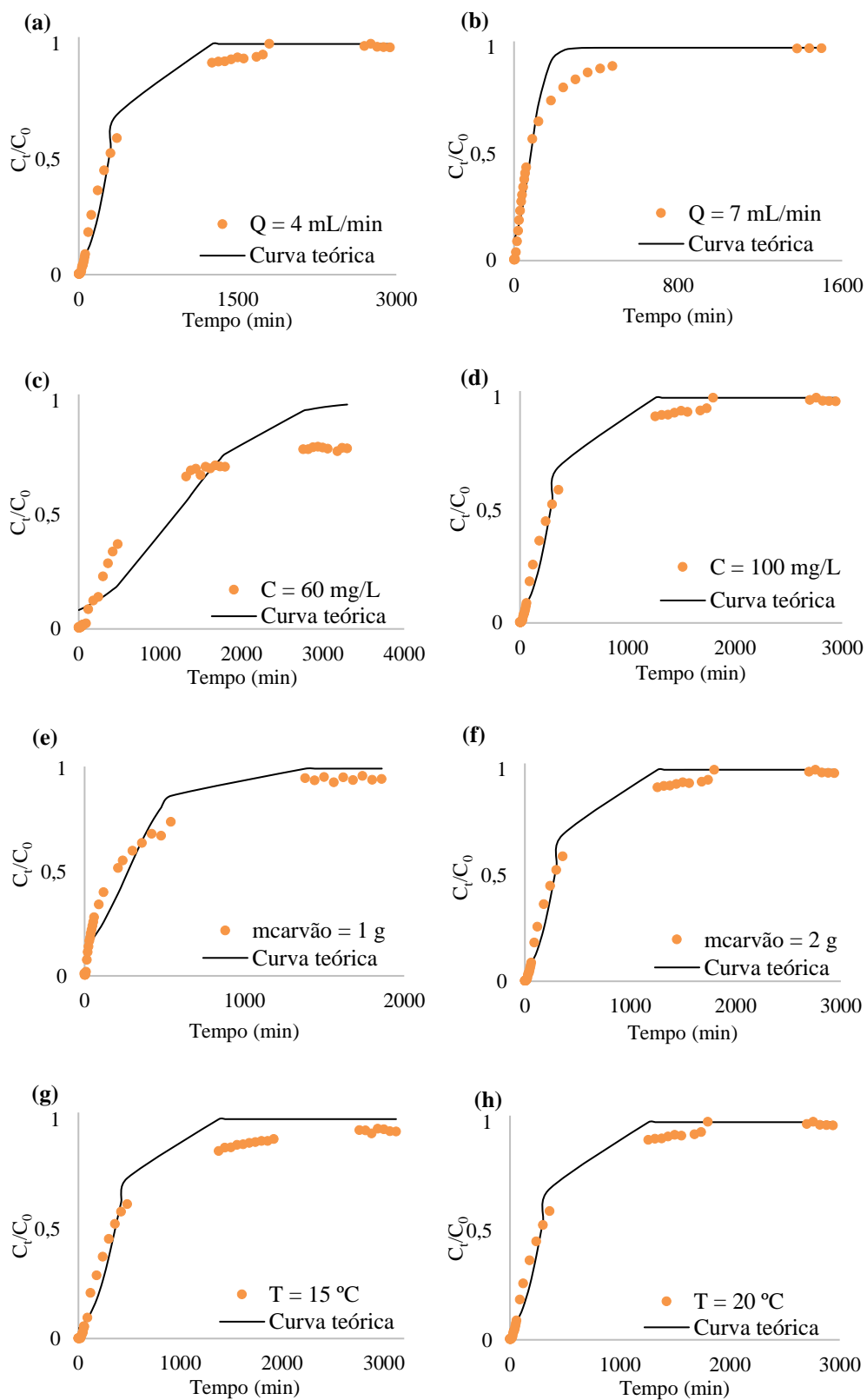


Figura 7-4 - Ajustes do modelo de Yoon-Nelson aplicado aos dados experimentais das curvas de ruptura obtidas com o carvão CVA_5.

Anexo 4 – Modelo de Bohart-Adams aplicado aos dados experimentais das curvas de rutura

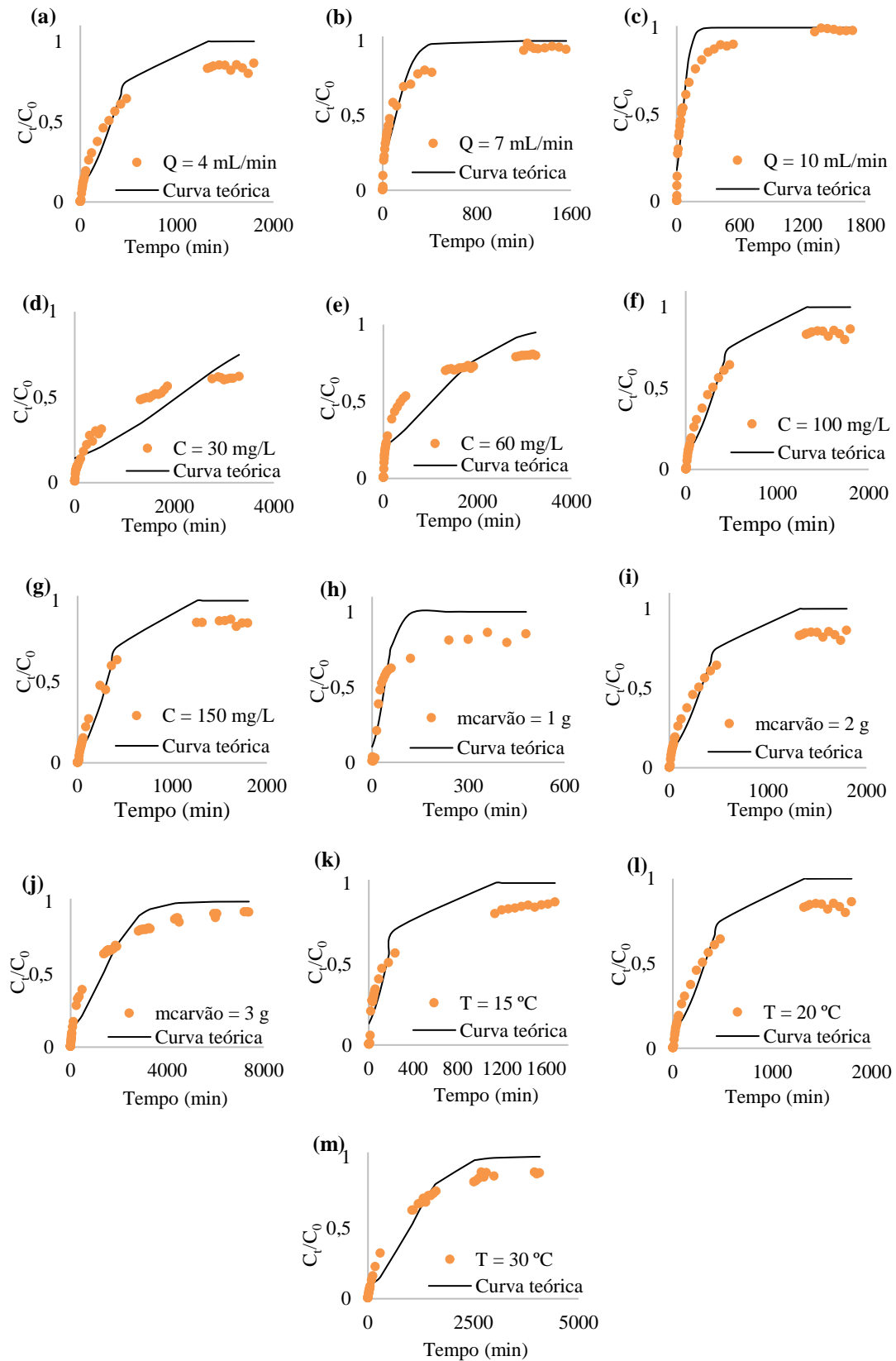


Figura 7-5 - Ajustes do modelo de Bohart-Adams aplicado aos dados experimentais das curvas de rutura com o carvão CAC.

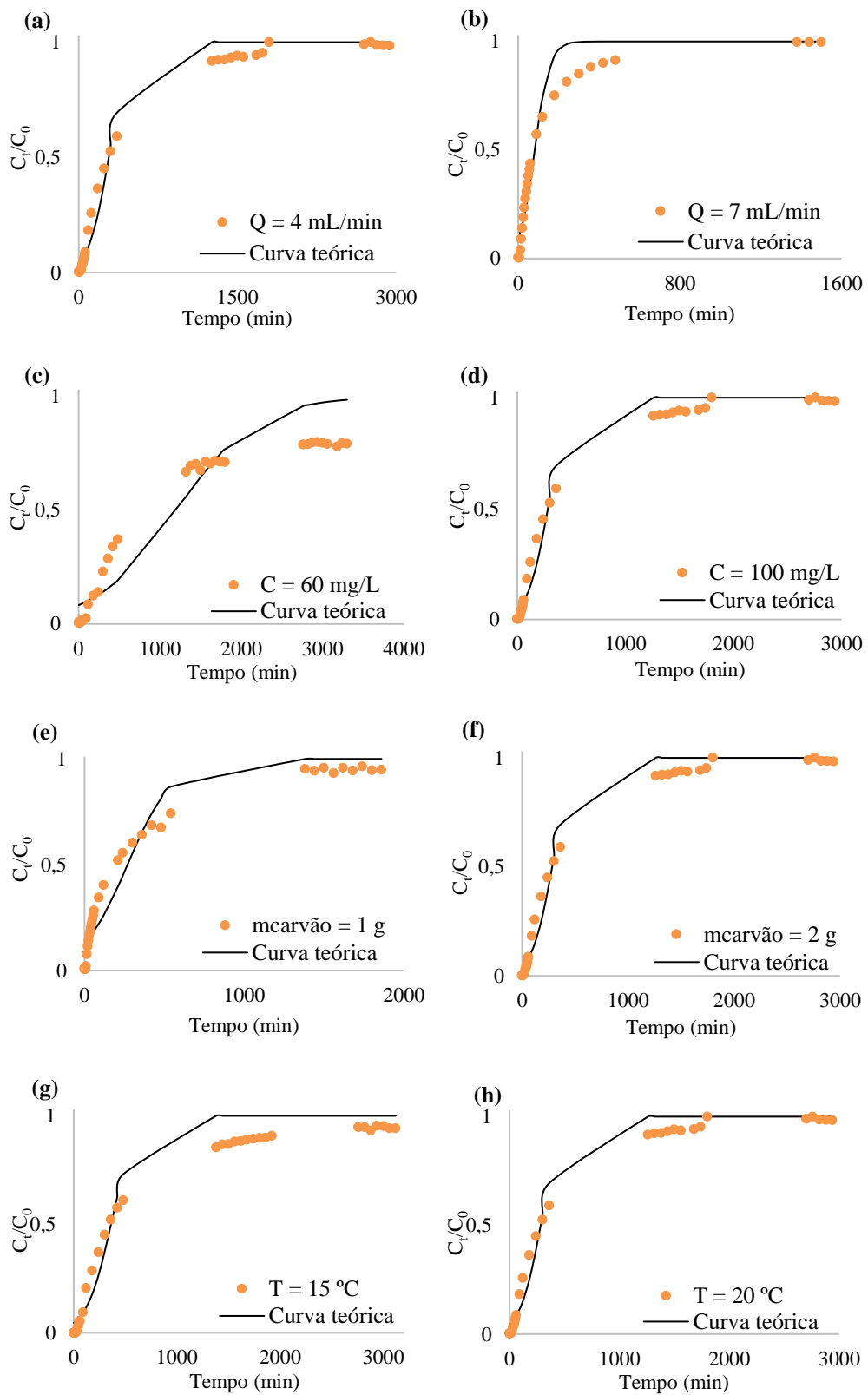


Figura 7-6 - Ajustes do modelo de Bohart-Adams aplicado aos dados experimentais das curvas de ruptura com o CVA_5.