

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**REMOÇÃO DE ÁCIDO PERFLUOROCTANÓICO (PFOA) E
ÁCIDO PERFLUOROCTANO SULFÔNICO (PFOS) POR
ADSORÇÃO EM DOIS CARVÕES ATIVADOS
PRODUZIDOS NO BRASIL**

WESLEY ADONAI MAFRA

ORIENTADORA: CRISTINA CELIA SILVEIRA BRANDÃO

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E
RECURSOS HÍDRICOS**

**PUBLICAÇÃO: PPGTARH.DM - 271/2024
BRASÍLIA/DF: JULHO - 2024**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**REMOÇÃO DE ÁCIDO PERFLUOROCTANÓICO (PFOA) E ÁCIDO
PERFLUOROCTANO SULFÔNICO (PFOS) POR ADSORÇÃO EM
DOIS CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS NO BRASIL**

WESLEY ADONAI MAFRA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.**

APROVADA POR:

(DOCUMENTO ASSINADO ELETRONICAMENTE)

PROFA. Cristina Celia Silveira Brandão, PhD (ENC - UnB)

(ORIENTADORA)

(DOCUMENTO ASSINADO ELETRONICAMENTE)

PROFA. Yovanka Pérez Ginoris, PhD (ENC - UnB)

(EXAMINADOR INTERNO)

(DOCUMENTO ASSINADO ELETRONICAMENTE)

PROF. Paulo Sérgio Scalize, PhD (EECA - UFG)

(EXAMINADOR EXTERNO)

DATA: BRASÍLIA/DF, 26 DE JULHO DE 2024

FICHA CATALOGRÁFICA

MAFRA, WESLEY ADONAI

Remoção de ácido perfluorooctanóico (PFOA) e ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS) por adsorção em dois carvões ativados produzidos no Brasil.

xvii, 96p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2024). Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Adsorção

2. Carvão ativado

3. Ácido perfluorooctanóico (PFOA) 4. Ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MAFRA, W.A. (2024). Remoção de ácido perfluorooctanóico (PFOA) e ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS) por adsorção em dois carvões ativados produzidos no Brasil. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PPGTARH.DM - 271/2024, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 96p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Wesley Adonai Mafra.

TÍTULO: Remoção de ácido perfluorooctanóico (PFOA) e ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS) por adsorção em dois carvões ativados produzidos no Brasil.

GRAU: Mestre

ANO: 2024

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Wesley Adonai Mafra

wesleyadonai@gmail.com

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, fiel em todos os momentos da minha vida.

À minha esposa, Thaís, pelo companheirismo em todas as horas, por todo amor, carinho, compreensão e estímulo a continuar nesse caminho ao longo desses anos.

À minha família, especialmente aos meus pais, por não medirem esforços ao longa da vida para me proporcionar educação.

Aos irmãos em Cristo, pelas orações ao longo dessa caminhada.

Aos amigos de Palmas e Brasília, muitos destes mais chegados que irmãos, por todo apoio. Especialmente ao Uriel, Deborah, Ana e Melqui por me aturarem por muitos finais de semana em suas casas, abrigando um mestrando durante seus ensaios infindáveis.

À professora Cristina Brandão, não só pela orientação e esforços em viabilizar esta pesquisa, mas também pela amizade, compreensão e apoio.

Aos professores deste programa de Mestrado, pelos conhecimentos passados.

Aos colegas e funcionários do Laboratório de Saneamento Ambiental, pelo auxílio no dia a dia.

Ao colega Murillo, que compartilha o desafio de estudar a mesma classe de compostos químicos e me apoiou na fase final do trabalho, especialmente pelas coletas de água do Lago Paranoá.

À CAPES, pela concessão de bolsa durante o Mestrado.

RESUMO

REMOÇÃO DE ÁCIDO PERFLUOROCTANÓICO (PFOA) E ÁCIDO PERFLUOROCTANO SULFÔNICO (PFOS) POR ADSORÇÃO EM DOIS CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS NO BRASIL

Os PFAS, substâncias per- e polifluoroalquiladas, são compostos químicos artificiais usados em ampla variedade de produtos e processos por apresentarem estabilidade química e térmica e repelência à água e óleo. Seu uso intenso, persistência ambiental, bioacumulação e riscos à saúde, preocupam a sociedade e as autoridades de saúde, e tem motivado o estabelecimento de padrões para água de consumo humano em diferentes países. Diante da necessidade de se remover tais substâncias do meio aquoso, este trabalho investigou a remoção dos ácidos perfluorooctanóico (PFOA) e perfluorooctano sulfônico (PFOS) - duas substâncias representativas dos PFAS - por dois carvões ativados - um de coco de babaçu (CBAB) e outro de madeira de *pinus* (CPIN) - em matriz de água ultrapura. Inicialmente, os adsorventes foram caracterizados por meio de termogravimetria e análise térmica diferencial (TGA/ DTA), pH, pH_{PCZ} , características ácido-base da superfície, área superficial BET e número de iodo. Em seguida, foram realizados ensaios com três águas de estudo - com concentrações de 600 $\mu\text{g/L}$ de PFOA (AE1), 600 $\mu\text{g/L}$ de PFOS (AE2) e uma mistura de 400 $\mu\text{g/L}$ de PFOA com 400 $\mu\text{g/L}$ de PFOS (AE3) - com o objetivo de avaliar a cinética, a capacidade de adsorção e o efeito das características dos materiais adsorventes na remoção dos contaminantes. Todos os ensaios foram executados com temperatura de aproximadamente 25°C e valor de pH de 6,5. Os resultados indicaram que ambos os carvões apresentam características favoráveis à adsorção de PFOA e PFOS, com destaque para o CPIN, que possui maior área superficial (588 m^2/g) e volume de poros (0,285 cm^3/g). Independentemente da substância, o tempo de equilíbrio foi alcançado em 512 minutos com um melhor ajuste dos dados ao modelo de cinética de pseudo-segunda ordem, sugerindo que a quimissorção foi o mecanismo predominante no processo adsorptivo. Os dados experimentais dos ensaios de adsorção no equilíbrio se ajustaram melhor ao modelo de isoterma de Freundlich, com k_F na seguinte ordem, do maior para o menor: $\text{PFOS}_{\text{CPIN}} > \text{PFOS}_{\text{CBAB}} > \text{PFOA}_{\text{CPIN}} > \text{PFOA}_{\text{CBAB}}$. A adsorção conjunta de PFOA e PFOS (AE3) resultou em aumento na capacidade de adsorção do PFOS em detrimento ao PFOA na ordem de 20%. O favorecimento da adsorção do PFOS se deu pela diferença na hidrofobicidade dos compostos.

ABSTRACT

REMOVAL OF PERFLUOROOCCTANOIC ACID (PFOA) AND PERFLUOROOCCTANE SULFONATE (PFOS) BY ADSORPTION ON TWO ACTIVATED CARBONS PRODUCED IN BRAZIL

PFAS, per- and polyfluoralkylated substances, are man-made chemical compounds used in a wide variety of products and processes due to their chemical and thermal stability and water and oil repellency. Their intense use, environmental persistence, bioaccumulation and health risks concern society and health authorities, and have motivated the establishment of standards for drinking water in different countries. Given the need to remove these substances from the aqueous environment, this work investigated the removal of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) - two PFAS representative substances - by two activated carbons - one made from babassu coconut (CBAB) and the other from pine wood (CPIN) - in an ultrapure water matrix. Initially, the adsorbents were characterized by means of thermogravimetry and differential thermal analysis (TGA/DTA), pH, pH_{PCZ} , acid-base surface characteristics, BET surface area and iodine number. Experiments were then carried out with three study waters - at concentrations of 600 $\mu\text{g/L}$ of PFOA (AE1), 600 $\mu\text{g/L}$ of PFOS (AE2) and a mixture of 400 $\mu\text{g/L}$ of PFOA with 400 $\mu\text{g/L}$ of PFOS (AE3) - in order to assess the kinetics, adsorption capacity and the effect of the adsorbent material characteristics on contaminant removal. All experiments were carried out at a temperature of approximately 25°C and a pH value of 6.5. The results showed that both carbons have favorable characteristics for PFOA and PFOS adsorption, especially CPIN, which has a larger surface area (588 m^2/g) and pore volume (0.285 cm^3/g). The equilibrium time was achieved in 512 minutes with a better data fit to the pseudo-second order kinetics model, suggesting that chemisorption was the predominant mechanism in the adsorption process. The data obtained from the equilibrium adsorption experiments best fitted the Freundlich isotherm model, with the following order of k_F , from highest to lowest: $\text{PFOS}_{\text{CPIN}} > \text{PFOS}_{\text{CBAB}} > \text{PFOA}_{\text{CPIN}} > \text{PFOA}_{\text{CBAB}}$. The combined adsorption of PFOA and PFOS (AE3) resulted in a 20% increase in the adsorption capacity of PFOS over PFOA. The adsorption of PFOS was favored by the difference in the hydrophobicity of the compounds.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	POLUENTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE	5
3.1.1	Substâncias per e polifluoroalquílicas (PFAS)	5
3.1.1.1	Aspectos gerais, definição e classificação	5
3.1.1.2	Estrutura e fabricação	7
3.1.1.3	Toxicidade e riscos à saúde e ao meio ambiente	8
3.1.1.4	Regulação	9
3.1.1.5	Ácido perfluorooctanóico (PFOA)	12
3.1.1.6	Ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS)	16
3.2	ADSORÇÃO	18
3.2.1	Equilíbrio e isothermas de adsorção	19
3.2.1.1	Freundlich	20
3.2.1.2	Langmuir	21
3.2.2	Cinética de adsorção	22
3.2.2.1	Modelo de Pseudo-primeira ordem	23
3.2.2.2	Modelo de Pseudo-segunda ordem	24
3.3	CARVÃO ATIVADO	25
3.4	ADSORÇÃO DE PFAS EM CARVÕES ATIVADOS	27
4	METODOLOGIA	34
4.1	REAGENTES	34
4.2	MATERIAIS ADSORVENTES	34
4.2.1	Preparação dos carvões	35
4.2.2	Suspensão de carvão ativado	35
4.2.3	Caracterização dos carvões ativados	35
4.2.3.1	Isothermas de adsorção e dessorção em nitrogênio líquido a 77 K	35
4.2.3.2	Análise termogravimétrica (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA)	36

4.2.3.3	pH	36
4.2.3.4	pH do ponto de carga zero (pH _{PCZ})	36
4.2.3.5	Número de iodo	37
4.2.3.6	Características ácido-base da superfície	37
4.3	ÁGUA DE ESTUDO	38
4.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	39
4.4.1	Ensaio cinético de adsorção	39
4.4.2	Ensaio de adsorção no equilíbrio	40
4.5	QUANTIFICAÇÃO DE PFAS	41
4.5.1	Determinação e quantificação do PFOA e do PFOS	41
4.5.2	Validação dos Métodos Analíticos de quantificação do PFOA e do PFOS	44
4.5.2.1	Faixa de trabalho e linearidade	44
4.5.2.2	Seletividade	44
4.5.2.3	Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ)	45
4.5.2.4	Viés	45
4.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	47
5.1.1	Análise termogravimétrica (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA)	47
5.1.2	pH e pH do ponto de carga zero (pH _{PCZ})	49
5.1.3	Características ácido-base da superfície	51
5.1.4	Isotermas de adsorção e dessorção em nitrogênio líquido a 77K	51
5.1.5	Número de iodo	53
5.2	QUANTIFICAÇÃO DE PFAS	54
5.2.1	Validação dos métodos analíticos de quantificação do PFOA e do PFOS	54
5.2.1.1	Faixa de trabalho e linearidade	54
5.2.1.2	Seletividade	56
5.2.1.3	Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ)	57
5.2.1.4	Viés	59
5.3	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	59
5.3.1	Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção	59
5.3.2	Aplicação dos modelos cinéticos de adsorção	62
5.3.3	Ensaio de adsorção no equilíbrio	69

5.3.4	Aplicação dos modelos de Isotermas de Adsorção	72
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	81
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Características físico-químicas do PFOA, modificado - Environmental Protection Agency (2014).....	13
Tabela 3.2: Compostos PFOA relevantes, modificado - Environmental Protection Agency (2003).	15
Tabela 3.3: Produtores de PFOA, modificado - Environmental Protection Agency (2002).	15
Tabela 3.4: Características físico-químicas do PFOS, modificado - Environmental Protection Agency (2014).....	16
Tabela 3.5: Parâmetros da adsorção física e química, modificado - Ruthven (1984).	19
Tabela 3.6: Volume de poros e área superficial para diferentes tamanhos de poro em carvões ativados típicos (Zdravkov <i>et al.</i> , 2007 - modificado).	26
Tabela 3.7: Experimentos de adsorção de PFOA e PFOS em carvão ativado.	29
Tabela 4.1: Concentração de contaminantes nas águas de estudo.....	39
Tabela 4.2: Configuração de proporção de fases.....	42
Tabela 4.3: Parâmetros de operação do espectrômetro de massas.	43
Tabela 4.4: Condições otimizadas por infusão direta.....	43
Tabela 5.1: Valores de pH e do pH do ponto de carga zero (pH _{PCZ}) de cada carvão ativado.	50
Tabela 5.2: Grupos funcionais de superfície	51
Tabela 5.3: Propriedades texturais dos carvões ativados.	52
Tabela 5.4: Número de Iodo das amostras de carvão ativado.	54
Tabela 5.5: Valores de concentração obtidos no teste de seletividade do método de quantificação de PFOA.....	56
Tabela 5.6: Valores de concentração obtidos no teste de seletividade do método de quantificação de PFOS.	57
Tabela 5.7: Limites de quantificação e detecção para o método de quantificação do PFOA.	58
Tabela 5.8: Limites de quantificação e detecção para o método de quantificação do PFOS.	58
Tabela 5.9: Viés obtido para o método de quantificação do PFOA.	59
Tabela 5.10: Viés obtido para o método de quantificação do PFOS.....	59

Tabela 5.11: Parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens para a AE1 (PFOA) e AE2 (PFOS), utilizando os carvões ativados CPIN e CBAB.	63
Tabela 5.12: Parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens para a AE3 (PFOA+PFOS), utilizando os carvões ativados CPIN e CBAB.....	66
Tabela 5.13: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para a AE1 e a AE2.	74
Tabela 5.14: Parâmetros obtidos a partir o ajuste dos dados experimentais aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para a AE3.	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Estrutura do ácido perfluorooctanóico - PFOA (a) e do ácido perfluorooctano sulfônico - PFOS (b). Legenda: Verde (Flúor), Cinza (Carbono), Vermelho (Oxigênio), Amarelo (Enxofre) e Branco (Hidrogênio).	6
Figura 3.2: Espectro de massas do PFOA, modificado - Tahziz <i>et al.</i> (2020).	14
Figura 3.3: Espectro de massas do PFOS, modificado - Tahziz <i>et al.</i> (2020).	17
Figura 3.4: Termos básicos da adsorção, modificado - Worch (2012).	18
Figura 3.5: Diagrama esquemático sobre a suposição de Langmuir.	21
Figura 3.6: Estrutura esquemática de um carvão ativado, modificado - Moseley <i>et al.</i> (2018).	26
Figura 4.1 Gráfico do gradiente das fases móveis.	42
Figura 5.1: Curvas TGA e DTA do CPIN na razão de 10°C/min.	48
Figura 5.2: Curvas TGA e DTA do CBAB na razão de 10°C/min.	48
Figura 5.3: Gráfico do ensaio para levantamento do pH do ponto de carga zero (pH _{PCZ}). ..	49
Figura 5.4: Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o CPIN e CBAB.	52
Figura 5.5: Faixa de trabalho e linearidade para o método analítico de quantificação do PFOA.	55
Figura 5.6: Faixa de trabalho de concentrações média e alta e linearidade para o método analítico de quantificação do PFOS.	55
Figura 5.7: Variação do valor médio da fração remanescente (C/C ₀) com o tempo para o PFOA na AE1 (C ₀ =600µg/L; T=25°C; pH 6,5).	60
Figura 5.8: Variação do valor médio da fração remanescente (C/C ₀) com o tempo para o PFOS na AE2 (C ₀ =600µg/L; T=25°C; pH 6,5).	60
Figura 5.9: Variação do valor médio da fração remanescente (C/C ₀) com o tempo para o PFOA e o PFOS na AE3 (C ₀ =400µg PFOA/L + 400µg PFOS/L; T=25°C; pH 6,5).	61
Figura 5.10: Dados cinéticos experimentais ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para AE1 (PFOA) e AE2 (PFOS) com carvão ativado CPIN (C ₀ =600µg/L; T=25°C; pH 6,5).	63
Figura 5.11: Dados cinéticos experimentais ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para AE1 (PFOA) e AE2 (PFOS) com carvão ativado CBAB (C ₀ =600µg/L; T=25°C; pH 6,5).	64

Figura 5.12: Dados cinéticos experimentais ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para AE3 (PFOA+PFOS) com carvão ativado CPIN ($C_0=400\mu\text{g PFOA/L} + 400\mu\text{g PFOS/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$).	67
Figura 5.13: Dados cinéticos experimentais ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para AE3 (PFOA+PFOS) com carvão ativado CBAB ($C_0=400\mu\text{g PFOA/L} + 400\mu\text{g PFOS/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$).	67
Figura 5.14: Percentual de remoção do PFOA em função da dosagem de carvão ativado (CBAB e CPIN) na AE1 ($C_0=600\mu\text{g/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$; 512 minutos).	69
Figura 5.15: Percentual de remoção do PFOS em função da dosagem de carvão ativado (CBAB e CPIN) na AE2 ($C_0=600\mu\text{g/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$; 512 minutos).	70
Figura 5.16 Percentual de remoção do PFOA e do PFOS em função da dosagem de carvão ativado (CBAB e CPIN) na AE3 ($C_0=400\mu\text{g PFOA/L} + 400\mu\text{g PFOS/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$; 512 min).....	70
Figura 5.17: Isotermas de adsorção, modelos de Langmuir e de Freundlich, do PFOA e do PFOS no carvão CPIN para a AE1 e a AE2 ($C_0=600\mu\text{g/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$; 512 minutos).	73
Figura 5.18: Isotermas de adsorção, modelos de Langmuir e de Freundlich, do PFOA e do PFOS no carvão CBAB para a AE1 e a AE2 ($C_0=600\mu\text{g/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$; 512 minutos).	73
Figura 5.19: Isotermas de adsorção, modelos de Langmuir e de Freundlich, do PFOA e do PFOS no carvão CPIN para a AE3 ($C_0=400\mu\text{g PFOA/L} + 400\mu\text{g PFOS/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$; 512 min).....	76
Figura 5.20: Isotermas de adsorção, modelos de Langmuir e de Freundlich, do PFOA e do PFOS no carvão CBAB para a AE3 ($C_0=400\mu\text{g PFOA/L} + 400\mu\text{g PFOS/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$; 512 min).	77

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

Å	Angstrom
AD	Água deionizada
AL	Água de lago
ANOVA	Análise de variância (<i>Analysis of variance</i>)
AS	Água subterrânea
ASTM	Sociedade Americana para Teste de Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
ATSDR	Agência para o Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>)
b	Constante relacionada à afinidade para o sítio de ligação
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C_e	Concentração de equilíbrio
C_e	Concentração de equilíbrio do contaminante na solução líquida
C_i	Concentração inicial do contaminante
CA	Carvão ativado
CAC	Carvão ativado comercial
CAF	Carvão ativado funcionalizado
CAP	Carvão ativado pulverizado
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
C-F	Carbono-flúor
CH ₂ -CH ₂	Etileno
CLAE/MS	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas.
cm ³ /g	Centímetros cúbicos por grama
COD	Carbono orgânico dissolvido
CSH	Híbrida de superfície carregada (<i>Charged Surface Hybrid</i>)
DRX	Difração de Raios-X (<i>X-ray Diffraction</i>)
EC	Comunidade europeia (<i>European Community</i>)
ECF	Fluoração eletroquímica (<i>Electrochemical fluorination</i>)
ECHA	Agência Europeia de Produtos Químicos (<i>European Chemicals Agency</i>).

EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (<i>Energy dispersive x-ray spectroscopy</i>)
EFSA	Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar (<i>European Food Safety Authority</i>)
EPA	Agência de Proteção Ambiental (<i>Environmental Protection Agency</i>)
ETA	Estação de tratamento de água
FASA	Perfluoroalcanossulfonamidas (<i>Perfluoroalkane sulfonamides</i>)
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>)
g/mL	Gramas por mililitro
g/mol	Gramas por mol
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HAL	Limite de alerta para a saúde (<i>Health Advisory Level</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
JIS	Padrões Industriais Japoneses (<i>Japanese Industrial Standards</i>)
k_1	Constante de cinética de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante de cinética de pseudo-segunda ordem
K_L	Constante relacionada à afinidade para o sítio de ligação em outras literaturas
K_f	Constante relacionada à capacidade de adsorção
Koc	Coefficiente de partição de carbono orgânico
Kow	Coefficiente de partição octanol-água
LSA	Laboratório de Saneamento Ambiental
μm	Micrômetro
m/z	Razão carga-massa
m ² /g	Metros quadrados por grama
MCL	Nível máximo de contaminante (<i>Maximum Contaminant Level</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg/L	Miligramas por litro
mm Hg	Milímetros de mercúrio
mm	Milímetros
n	Constante relacionada à intensidade de adsorção
NBR	Norma brasileira

ng/L	Nanograma por litro
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (<i>National Institute of Standards and Technology</i>)
nm	Nanômetro
O ₃	Ozônio
°C	Graus Celsius
OECD	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (<i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i>)
PFAS C9-C11	Conjunto de PFAS com 9 a 11 carbonos
PFAS	Substâncias per e polifluoroalquílicas (<i>Per- and polyfluoroalkyl substances</i>)
PFAS-11	Conjunto de 11 PFAS (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFBS, PFHxS, PFOS e 6:2 FTSA)
PFAS-20	Conjunto de 20 PFAS (PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDODA, PFTrDA, PFBS, PFPS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, PFUnDS, PFDODS e PFTrDS)
PFBA	Ácido perfluorobutanóico (<i>Perfluorobutanoic acid</i>)
PFBA	Perfluorobutanoic acid ()
PFBS	Ácido perfluorobutanossulfônico (<i>Perfluorobutane sulfonic acid</i>)
PFCA	Ácido perfluoroalquílico carboxílico (<i>Perfluoroalkyl carboxylic acid</i>)
PFDA	Ácido perfluorodecanóico (<i>Perfluorodecanoic acid</i>)
PFDODA	Ácido perfluorododecanóico (<i>Perfluorododecanoic acid</i>)
PFDODS	Ácido perfluorododecano sulfônico (<i>Perfluorododecane sulfonic acid</i>)
PFDS	Ácido perfluorodecano sulfônico (<i>Perfluorodecane sulfonic acid</i>)
PFHpA	Ácido perfluoroheptanóico (<i>Perfluoroheptanoic acid</i>)
PFHpS	Ácido perfluoroheptano sulfônico (<i>Perfluoroheptane sulfonic acid</i>)
PFHxA	Ácido perfluorohexanóico (<i>Perfluorohexanoic acid</i>)
PFHxS	Ácido perfluorohexanossulfônico (<i>Perfluorohexanesulfonic acid</i>)
PFNA	Ácido perfluorononanóico (<i>Perfluorononanoic acid</i>)
PFNS	Ácido perfluorononano sulfônico (<i>Perfluorononane sulfonic acid</i>)
PFOA	Ácido perfluorooctanóico (<i>Perfluorooctanoic acid</i>)
PFOS	Ácido perfluorooctano sulfônico (<i>Perfluorooctane sulfonic acid</i>)
PFPA	Ácido perfluoropentanóico (<i>Perfluoropentanoic acid</i>)
PFPS	Ácido perfluoropentano sulfônico (<i>Perfluoropentane sulfonic acid</i>)

PFSA	Ácido perfluorossulfônico (<i>Perfluorosulfonic acid</i>)
PF _{SO} F ARL	Águas residuais de lavagem de fluoreto de perfluorooctanossulfonilo
PFT _r DA	Ácido perfluorotridecanóico (<i>Perfluorotridecanoic acid</i>)
PFT _r DS	Ácido perfluorotridecano sulfônico (<i>Perfluorotridecane sulfonic acid</i>)
PFUnDA	Ácido perfluoroundecanóico (<i>Perfluoroundecanoic acid</i>)
PFUnDS	Ácido perfluoroundecano sulfônico (<i>Perfluoroundecane sulfonic acid</i>)
pg/L	Picograma por litro
pH	Potencial hidrogeniônico
pH _{PCZ}	pH do ponto de carga zero
pKa	Constante de dissociação
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
POSF	Sulfonato de perfluorooctano (<i>Perfluorooctane sulfonate</i>)
ppt	Parte por trilhão
PTFE	Politetrafluoretileno (<i>Polytetrafluoroethylene</i>)
q_e	Quantidade de adsorvato no adsorvente
$q_{máx}$	Capacidade máxima de absorção do sítio de ligação
$q(t)$	Capacidade de adsorção em um dado tempo
r	Coefficiente de correlação de Pearson
R_L	Fator de separação
REACH	Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Substâncias Químicas (<i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals</i>)
RMN 13C	Ressonância Magnética Nuclear do Carbono 13
rpm	Rotações por minuto
SBET	Área superficial BET
SG-12	Serviços gerais - 12
t	Tempo
TOC	Carbono orgânico total (<i>Total organic carbon</i>)
UE	União Europeia (<i>European Union</i>)
UV	Radiação ultravioleta (<i>Ultraviolet radiation</i>)
V	Volume da solução
XPS	Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
w	Peso do adsorvente

1 INTRODUÇÃO

As substâncias per e polifluoroalquílicas (PFAS) compõem uma classe de produtos químicos antropogênicos - ou artificiais - e têm sido utilizadas para uma ampla variedade de processos industriais, desde seu desenvolvimento na década de 1940.

O uso dos PFAS na fabricação de têxteis, revestimentos antiaderentes e materiais resistentes a manchas, entre outras aplicações, levou à presença dessas substâncias em todos os compartimentos ambientais, o que resultou em contaminação significativa da água de abastecimento em áreas de fabricação e uso desses produtos (USEPA, 2022).

Além desses usos comerciais, os PFAS, principalmente o ácido perfluorooctanóico (PFOA) e o ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS), foram identificados como excelentes compostos na composição de supressores de incêndio de alta intensidade, devido às suas características químicas intrínsecas, levando os fabricantes de espuma formadora de filme aquoso de agente de combate a incêndios a incluir PFAS em suas misturas.

Apesar das excelentes qualidades e benefícios tão amplos, os PFAS apresentam uma série de problemas. Primeiramente, eles são bioacumulativos, ou seja, os compostos se acumulam nos organismos por serem persistentes e não se decompõem prontamente. Além disso, eles também podem entrar facilmente no corpo e são expelidos lentamente, característica que se intensifica com o comprimento da cadeia de carbono, de modo que os PFAS de cadeia longa são mais preocupantes do que as variantes de cadeia curta (Dauchy, 2019).

A bioacumulação de PFAS em organismos é preocupante devido à evidência de efeitos tóxicos envolvendo esses produtos químicos. Dados toxicológicos para tais compostos existem há algum tempo, com estudos datando de 1980, sendo que, após mais de 70 anos de uso em várias indústrias, está se tornando cada vez mais claro que alguns PFAS são prontamente absorvidos pelos tecidos humanos de uma maneira semelhante a outros mamíferos estudados (Whittaker e Heine, 2018).

O foco de muitos desses estudos está atualmente nos PFAS de cadeia longa, uma vez que eles se decompõem e metabolizam em taxas mais lentas quando comparados com os PFAS

de cadeia curta, os quais, embora persistam no ambiente, não se acumulam em mamíferos como os das variantes de cadeia longa (Klein e Braun, 2018, Rice, 2018, Whittaker e Heine, 2018, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2021).

O órgão e o sistema do organismo humano que mais podem ser afetados com a presença dos PFAS são o fígado e o sistema imunológico, além de serem preocupantes os efeitos causados no desenvolvimento de crianças (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2021). Suspeita-se de efeitos adicionais no sistema reprodutivo e na tireoide. Por fim, há, também, preocupação com a carcinogenicidade dos compostos PFAS (Klein e Braun, 2018, Rice, 2018).

Apesar de as estações convencionais de tratamento de água para consumo humano, de forma geral, serem capazes de remover uma variedade de organismos, partículas e compostos químicos da água potável, os PFAS não são removidos efetivamente por meio de técnicas convencionais de tratamento de água, incluindo coagulação, floculação, sedimentação e filtração. O uso de tecnologias contemporâneas e processos oxidativos avançados como radiação ultravioleta (UV), ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), entre outros, apresenta, ainda, baixa eficiência na remoção dos compostos em questão (Gagliano *et al.*, 2020, Pan *et al.*, 2016).

A baixa reatividade dos PFAS, que faz deles tão úteis em inúmeras aplicações, é responsável, também, por torná-los tão persistentes no ambiente. Assim, esse atributo tornou particularmente difícil para os sistemas públicos de água eliminarem PFAS ao nível dos recém instituídos limites máximos de contaminantes (*Maximum Contaminant Levels - MCLs*), impostos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA). Por exemplo, o limite máximo para PFOA e PFOS, em água tratada destinada ao abastecimento foi definido em 4,0 ng/L (ppt) desde 10 de abril de 2024.

Os limites em concentrações tão baixas, estabelecidos por meio das diretrizes, como as do Estados Unidos da América, bem como a baixa reatividade, representam um grande problema para todos que estão preocupados com a contaminação por esses compostos dos mananciais destinados ao abastecimento de água potável, especialmente aqueles que operam sistemas públicos de tratamento de água, os reguladores, e a população que consome essa água. Se os métodos convencionais não removem de forma eficaz os PFAS, o que será

eficiente? Pesquisas têm sido realizadas focando no processo de adsorção empregando carvão ativado por já ser comumente utilizado para remover uma ampla variedade de contaminantes na água, além de que, a adaptação de sistemas convencionais de tratamento de água mediante a incorporação de uma etapa de adsorção ao processo de tratamento é relativamente simples.

Em um cenário em que ocorra uma atualização da legislação brasileira, incluindo no padrão de potabilidade de água valores máximos permitidos de PFAS nos níveis estabelecidos no cenário internacional, a remoção desses contaminantes passará a ser obrigatória, e a adsorção em carvão ativado se mostra como uma tecnologia que pode ser rapidamente operacionalizada à um custo de implantação relativamente baixo.

Segundo Ruthven (1984), a adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos, sendo o carvão ativado comumente utilizado devido à sua grande área superficial, prestando-se a acumular grandes quantidades de contaminantes.

Apesar de haver certo nível de pesquisa a respeito da adsorção de PFAS por carvões ativados em âmbito internacional (Wang *et al.*, 2016, Chen *et al.*, 2017, Sun *et al.*, 2020, Medha *et al.*, 2024), no cenário nacional ela praticamente inexistente, de modo que faltam informações sobre os potenciais adsorptivos para PFAS dos carvões ativados produzidos no Brasil.

Nesse contexto, o trabalho se propõe a contribuir com a temática avaliando a remoção de dois PFAS - a saber, o PFOA e o PFOS, por adsorção em dois carvões ativados produzidos e comercializados no país.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

- Avaliar a remoção dos ácidos perfluorooctanóico (PFOA) e perfluorooctano sulfônico (PFOS) por adsorção em dois carvões ativados pulverizados produzidos no Brasil.

Objetivos Específicos:

- Investigar a cinética de adsorção, tanto em separado como simultânea, dos ácidos perfluorooctanóico (PFOA) e perfluorooctano sulfônico (PFOS) por dois carvões ativados em matriz de água ultrapura.
- Avaliar a capacidade de adsorção, mediante isotermas de adsorção, de ambos os contaminantes pelos dois carvões ativados em matriz água ultrapura.
- Avaliar a relação entre as características texturais e químicas dos dois carvões ativados e suas respectivas capacidades de adsorção de PFOA e PFOS com vistas a inferir sobre as características desses materiais que favorecem a adsorção dos contaminantes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLUENTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

Os poluentes de preocupação emergente vêm ganhando evidência nos últimos anos ao serem abordados mundialmente por cientistas em diferentes aspectos. Compreendem grande diversidade de compostos que têm sido encontrados tanto na água como no solo e até mesmo no ar.

A grande preocupação, em relação aos poluentes de preocupação emergente, é o fato deles apresentarem riscos ao meio ambiente e não serem, de forma geral, incluídos nos programas de monitoramento, assim como não apresentarem regulação técnica quanto aos valores máximos permitidos para serem encontrados em cada ecossistema. Além disso, são potenciais causadores de ecotoxicidade, apresentam potencial de bioacumulação e efeitos adversos à saúde humana (Montagner *et al.*, 2017).

Dentre as substâncias que são consideradas como contaminantes ou poluentes de preocupação emergente, destacam-se fármacos, produtos de higiene pessoal como protetores solares, hormônios, alquilfenóis e seus derivados, drogas ilícitas, sucralose e outros adoçantes artificiais, pesticidas, subprodutos derivados dos processos de desinfecção de água, retardantes de chama bromados, compostos perfluorados, siloxanos, benzotriazóis, ácidos naftênicos, percloratos, dioxinas, nanomateriais, líquidos iônicos e microplásticos (Richardson e Ternes, 2018).

3.1.1 Substâncias per e polifluoroalquílicas (PFAS)

3.1.1.1 Aspectos gerais, definição e classificação

Substâncias per e polifluoroalquílicas (PFAS) são uma classe de produtos químicos antropogênicos que contêm cadeia de dois ou mais átomos de carbono com ligações de flúor, bem como um grupo funcional polar. Enquanto o esqueleto C-F é hidrofóbico, os grupos funcionais polares são hidrofílicos, tornando os PFAS produtos químicos anfifílicos, de modo que os PFAS podem atuar como surfactantes por diminuir a tensão superficial (Kissa,

1994, Kissa, 2001). Essa composição pode ser vista na Figura 3.1, em uma molécula de PFOA e uma de PFOS.

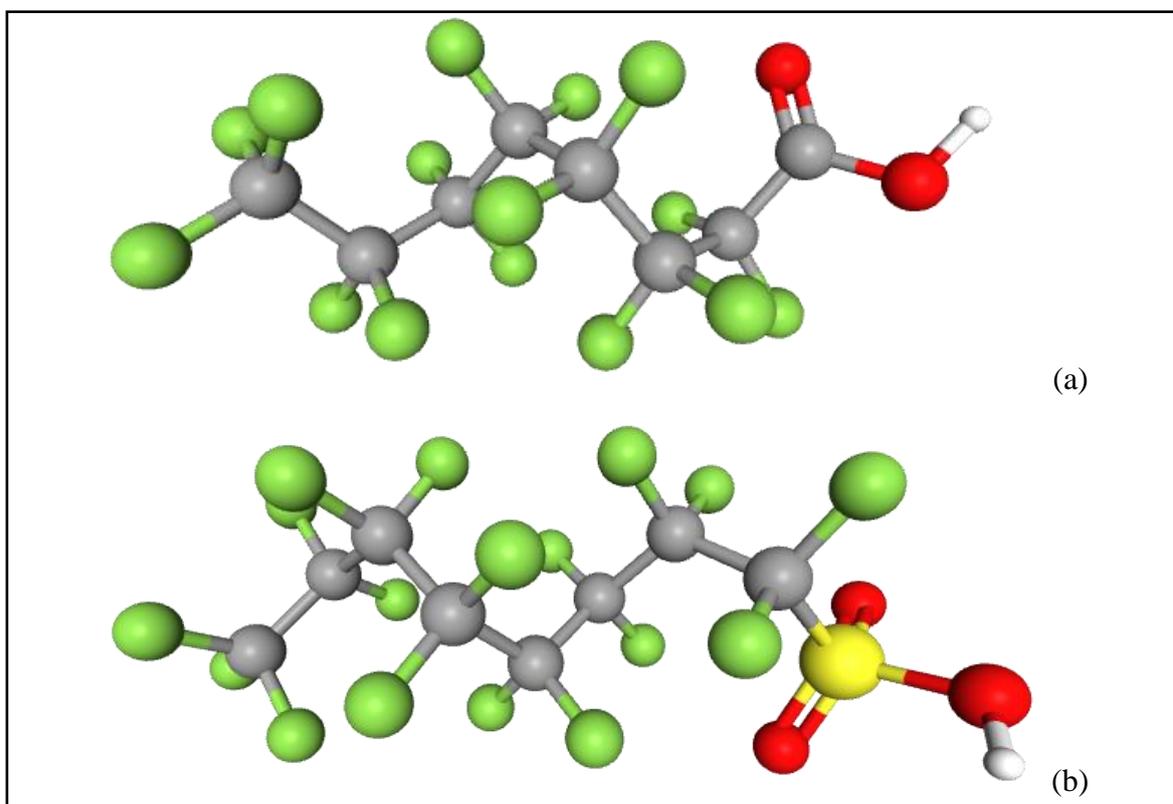


Figura 3.1: Estrutura do ácido perfluorooctano sulfônico - PFOA (a) e do ácido perfluorooctano sulfônico - PFOS (b). Legenda: Verde (Flúor), Cinza (Carbono), Vermelho (Oxigênio), Amarelo (Enxofre) e Branco (Hidrogênio).

Segundo Leonel *et al.* (2023), a exata definição de quais compostos são classificados como PFAS vem sofrendo alterações ao longo dos anos e já passou por definições como: substâncias orgânicas e inorgânicas que contêm pelo menos 1 átomo de flúor, com propriedades físicas, químicas e biológicas muito diferentes, em 1994; grupo de substâncias alifáticas altamente fluoradas que contêm um ou mais átomos de carbono em que o hidrogênio - com exceção daqueles do grupo funcional - foi substituído por flúor de tal forma que contêm em sua molécula a porção $C_nF_{2n+1}-$, em 2011; substâncias que contêm em sua molécula a porção $-C_nF_{2n}-$, em 2018; todas as substâncias com as porções $-CF_2-$ e CF_3- em sua molécula, em 2020; ao passo que o número de substâncias, que recebe esta última classificação, chega a mais de 8.000.

A família dos PFAS pode ser dividida em duas classes principais: não polímeros - em que se enquadram as substâncias per e polifluoroalquiladas; e polímeros, com as substâncias que

são fluoropolímeros, perfluoropoliéteres poliméricos (PFPE) e polímeros fluorados de cadeia lateral. A classe dos PFAS não polímeros é subclassificada em relação à substituição de átomos de hidrogênio da cadeia carbônica pelo flúor, temos as substâncias perfluoroalquiladas, em que a substituição ocorre na totalidade, e as substâncias polifluoroalquiladas, em que nem todos os átomos são substituídos. Com relação aos grupos funcionais, os mais conhecidos são carboxilatos (PFCAs), sulfonatos (PFSAs) e sulfonamidas (FASAs), embora existam PFAS adicionais com grupos funcionais mais complexos relatados (Barzen-Hanson *et al.*, 2017, Place e Field, 2012).

Dentro da classe das substâncias perfluoroalquiladas temos as sulfonamidas perfluoroalquiladas (FASAs) e os ácidos perfluoroalquilados (PFAAs), sendo que, para este último, se pode destacar uma subclassificação com relação aos grupos funcionais: carboxílicos [ácidos carboxílicos perfluoroalquilados / carboxilatos perfluoroalquilados (PFCAs)] e sulfônicos [ácidos perfluoroalquilados sulfônicos / sulfonatos perfluoroalquilados (PFSAs)] - apesar de também serem detectadas outras formas no ambiente - sendo o ácido perfluorooctanóico (PFOA) e o ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS), as substâncias mais representativas desses dois últimos grupos, respectivamente.

3.1.1.2 Estrutura e fabricação

A fabricação de PFAS é realizada por dois processos principais: fluoração eletroquímica (ECF) e telomerização. Desenvolvido em 1945 pela empresa 3M, a ECF é um processo eletrolítico no qual o fluoreto de octanossulfonil é combinado com o gás fluoreto de hidrogênio para produzir fluoreto de perfluorooctanossulfonil (POSF). O POSF é, então, utilizado como reagente para produzir compostos com vários grupos funcionais polares. A característica distinta dos PFAS baseado em ECF é o fato de que a cadeia fluorada está conectada diretamente ao grupo funcionais polares (3M Company, 2006).

Ademais, devido à natureza impura dos materiais de partida, o processo ECF resulta em uma mistura de compostos, incluindo vários isômeros. Por exemplo, os processos ECF produzem uma mistura constituída por 35-40% de POSF de cadeia linear, sendo o restante distribuído em: 7% de homólogos de cadeia linear superior e inferior, 18-20% de isômeros constitucionais ramificados e os restantes 30-40% são produtos fluorados não funcionais (Moody e Field, 2000).

Em contrapartida, o processo de telomerização (segundo meio para se gerar PFAS) foi desenvolvido pela empresa DuPont na década de 1970. Durante a telomerização, o iodeto de alquila sofre uma reação de polimerização radical com alcenos insaturados. O resultado é uma série de etapas de propagação da cadeia que aumentam o comprimento da cadeia do iodeto de alquila, mas também adicionam um espaçador de metileno entre o átomo de iodo e a cadeia fluorada. A característica distinta dos PFAS baseados em telômeros é o fato de que a cadeia fluorada é separada do grupo funcional polar pelo uso de um espaçador de etileno (CH₂-CH₂), o qual aumenta a hidrofobicidade do produto final, introduzindo, assim, também certo caráter lipofílico (Krafft e Riess, 2015).

O processo de telomerização resulta em menos subprodutos indesejados, produzindo apenas compostos com cadeias lineares e comprimentos uniformes (D'Agostino e Mabury, 2014). No entanto, como apontado em uma análise de patente de Benskin *et al.* (2010), sabe-se que ácidos perfluorocarboxílicos (PFCAS) ramificados em isopropilo também são produzidos em quantidades significativas por telomerização, como fonte de PFAS de cadeia mais longa (PFAS C9-C11).

3.1.1.3 Toxicidade e riscos à saúde e ao meio ambiente

Além de serem de difícil degradação, os PFAS também podem ser solúveis em água e serem transportados no solo, o que representa um perigo de contaminação em ambientes naturais e podem desistir por longos períodos de tempo (Mastrantonio *et al.*, 2017). Os compostos podem ser liberados no meio ambiente por muitas vias diferentes, dependendo de suas propriedades. Alguns PFAS como os álcoois fluorotelômeros são voláteis e podem ser distribuídos pelo ar por grandes áreas e para locais muito distantes dos pontos de lançamento, um exemplo é a presença de PFAS em ambientes árticos. As formas ionizadas menos voláteis são principalmente dispersas pela água, ligadas à matéria orgânica e absorvidas pelos organismos vivos (Lindstrom *et al.*, 2011, KEMI, 2022).

Apesar da grande preocupação com os PFAS de cadeia longa pela natureza altamente bioacumulativa e persistente tanto no ambiente quanto nos organismos vivos, foi observado que as plantas podem acumular PFAS de cadeia curta em maior quantidade que os de cadeia longa, o que gera uma preocupação adicional com os PFAS de cadeia curta pela possibilidade de bioconcentração (Darlington *et al.*, 2018, Ghisi *et al.*, 2019).

Para os animais, os PFAS podem resultar em efeitos metabólicos adversos, como a diminuição da circulação do hormônio tireoidiano e interrupção do estrogênio, ligando-se à essas moléculas e inibindo sua adequada função no organismo (Liu *et al.*, 2007, Wei *et al.*, 2008). Em publicação de DeWitt (2015), estudos epidemiológicos revelaram o desenvolvimento de toxicidade por PFOA em macacos, peixes, coelhos e humanos, e ainda, Hoffman *et al.* (2010) relataram maior risco de TDAH após exposição a altas doses de PFOA e ácido perfluorononanoico (PFNA).

Pesquisas de Darrow *et al.* (2013) e Hines *et al.* (2009), associaram a exposição ao PFOS de animais e bebês humanos à perda de peso, enquanto Guruge *et al.* (2005) relataram o inibição do metabolismo de ácidos graxos pelo PFOA em doses de 15 mg/kg de peso corporal em camundongos. Outros efeitos da exposição ao PFAS incluem atraso no desenvolvimento muscular, redução da função cardiovascular, hepatotoxicidade e efeitos reprodutivos (Cui *et al.*, 2008, Knox *et al.*, 2011, DeWitt, 2015). Fei *et al.* (2009) relataram diminuição da fertilidade em mulheres com presença de PFOA no sangue.

Apesar de haver evidências limitadas de neurotoxicidade dos PFAS em humanos, estudos em animais encontraram atraso no desenvolvimento da função motora e na eclosão após a exposição à PFAS (Pinkas *et al.*, 2010, Ulhaq *et al.*, 2013, Viberg e Mariussen, 2015). Estudos com roedores mostram que uma supressão imunológica é possível após a exposição por PFAS (Dong *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2002).

Alguns efeitos carcinogênicos foram observados, induzidos pelas taxas de alimentação de PFOS e PFOA, levantando evidências epidemiológicas suficientes para inferir que a exposição humana aos PFAS pode resultar em efeitos negativos à saúde do homem. Isso, juntamente com sua persistência, torna a poluição por PFAS uma preocupação ambiental e sanitária (Butenhoff *et al.*, 2012, Hardisty *et al.*, 2010, Kennedy e Symons, 2015, Seacat *et al.*, 2002).

3.1.1.4 Regulação

Não existe uma legislação que inclua todos os compostos PFAS como um grupo, mas sim regulamentos esparsos para apenas alguns PFAS específicos e estabelecidas em alguns poucos países. Como estratégia comercial, os fabricantes optam por substituir os PFAS

regulamentados por outros que ainda não estão contemplados nas legislações locais, de modo que não há uma redução de risco efetiva pelos mecanismos de regulamentação (KEMI, 2022).

Em 2021, cinco países da Europa (Dinamarca, Noruega, Suécia, Alemanha e Holanda) anunciaram oficialmente que em 2024 apresentariam à Agência Europeia de Produtos Químicos (*European Chemicals Agency - ECHA*) uma proposta de legislação destinada a restringir a comercialização de PFAS, fato que não se concretizou ao fim do primeiro semestre de 2024. Espera-se que essa proposta, incluindo mais de 6.000 substâncias, afete a fabricação, comercialização e uso, além de ser um primeiro passo para a proibição de PFAS na União Europeia (UE) e Noruega (RIVM, 2021). O objetivo é usar os PFAS apenas em aplicações em que não exista outra substância alternativa, sendo que o mercado atual já detém alternativas sem flúor em muitas das áreas que atualmente empregam os PFAS (KEMI, 2022).

Um dos principais regulamentos da União Europeia é o Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals - REACH*), que inclui todas as substâncias químicas e não apenas aquelas usadas em processos industriais. A responsabilidade aqui recai sobre as empresas em cumprir os regulamentos e procedimentos (ECHA, 2022c). Algumas substâncias reguladas pelo REACH incluem os ácidos carboxílicos perfluoroalquilados de 9 a 14 carbonos (PFCAs) lineares e ramificados, seus sais e substâncias relacionadas.

Essas restrições de substâncias PFCAs entraram totalmente em vigor a partir de 25 de fevereiro de 2023 (ECHA, 2022b). As substâncias na lista de autorização incluem PFBS, PFHxS e PFOA com seus sais (ECHA, 2022a). De acordo com um artigo do *The Guardian*, a UE está planejando colocar até 12.000 substâncias, incluindo os PFAS, em uma listagem para ser revisada e atualizada que servirá de base para a revisão do regulamento REACH programado para 2027 (Neslen, 2022).

Um exemplo mais global de diretriz ou legislação relacionada aos PFAS é a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), que visa principalmente regular o uso dos PFOS, PFOA, seus sais, e compostos relacionados que podem se degradar em PFOS e PFOA (KEMI, 2022). O PFOA e suas diferentes variantes fazem parte do Anexo A

da convenção, que lista as substâncias para serem eliminados na maioria dos usos atuais, enquanto o PFOS e suas diferentes formas fazem parte do Anexo B, que consolida as substâncias restritas, que devem ter seus usos reduzidos visando, eventualmente a eliminação da produção e uso em conjunto (Stockholm Convention, 2021).

Ressalta-se que, apesar de o PFOA e suas diferentes formas estarem listados no Anexo A, essa inclusão ocorreu apenas na 16ª Reunião do Comitê de Revisão de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) em 2021, sendo definidos prazos intermediários, entre 2022 e 2025, para implementação das atualizações e eliminação dos produtos (Stockholm Convention, 2022).

Já quanto à água potável, na UE os últimos valores limites de PFAS foram incorporados na Diretiva nº 2184 de 2020 e entraram em vigor em 12 de janeiro de 2021. Os valores limite para a concentração total de PFAS é de 500 ng/L e de 100 ng/L para PFAS-20, que consistem no conjunto de 20 PFAS em PFSA's e PFCAs com comprimentos de cadeia entre quatro e treze átomos de carbono (OECD, 2022). O valor limite máximo legalmente obrigatório na Suécia para a concentração total de onze PFAS (denominados PFAS-11) é de 90 ng/L e inclui PFBA, ácido perfluoropentanoico (PFPeA), PFHxA, ácido perfluoroheptanoico (PFHpA), PFOA, ácido perfluorononanoico (PFNA), ácido perfluorodecanoico (PFDA), PFBS, PFHxS, PFOS e ácido sulfônico fluorotelomer 6:2 (6:2 FTSA) (Swedish Food Agency, 2022).

Nos Estados Unidos da América, em 2007, estimativas apontavam a presença de PFOA e PFOS no plasma sanguíneo de 98% dos norte-americanos. Em 2009 a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) estabeleceu um limite de alerta para água potável de 400 ng/L para PFOA e 200 ng/L para PFOS. Já em 2012, orientou os sistemas públicos de água a testarem a presença de PFAS na água tratada e os resultados sugeriram que cerca de 110 milhões de americanos haviam sido expostos aos PFAS através do consumo de água potável. Em 2016, emitiu um aviso com um limite de 70 ng/L para essas duas substâncias e, em 15 de junho de 2022, reduziu para 0,004 ng/L para PFOA e 0,02 ng/L para PFOS. Em 10 de abril de 2024 a USEPA publicou a versão final do Regulamento Nacional de Água Potável Primária - que apresenta força de lei - para seis PFAS, e instituiu os níveis máximos de contaminantes (MCL) na água potável com concentrações de 4 ng/L para PFOA e PFOS, 10 ng/L para PFHxS, PFNA e HFPO-DA (Environmental Protection Agency, 2024).

O Brasil é um dos países signatários da Convenção de Estocolmo e a incorporou em seu ordenamento jurídico através do Decreto nº 5.472, de 20 de junho de 2005. A referida norma promulgou o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001, sendo essa a única legislação relacionada aos PFAS vigente. Apesar de a internalização da Convenção na legislação brasileira e os esforços para eliminar o uso dos produtos listados em seus anexos, como por exemplo a proibição de comercialização de sulfluramida, um produto utilizado na fabricação de iscas formicidas para o controle de formigas-cortadeiras e que se degrada em PFOS no ambiente, ainda não houve um reflexo em termos de monitoramento dos níveis de PFAS presentes nos compartimentos ambientais ou na água tratada, bem como na definição de níveis, quer sejam de alerta, quer sejam de níveis máximos de contaminantes (BRASIL, 2005, CETESB, 2018).

A despeito dos escassos trabalhos de monitoramento da ocorrência de PFAS em corpos hídricos brasileiros, foi publicado, em 2014, um importante estudo em que foram detectados níveis de PFOA e PFOS acima de 4 ng/L e 10 ng/L, respectivamente, nas águas do Lago Paranoá, assim como níveis de 34 ng/L de PFOA e 3 ng/L de PFOS, nos efluentes de estações de tratamento de esgoto da cidade, apontando, dessa forma, que há uma necessidade real de se conhecer a abrangência da ocorrência de PFAS, e suas concentrações, nas águas superficiais e subterrâneas brasileiras (Abbt-Braun *et al.*, 2014). Destaca-se, ainda, a preocupação com a água consumida pela população brasileira, uma vez que a presença de PFOA, bem como PFOS, também já foi relatada tanto em amostras de água engarrafada e como na água de torneira da região sul do país (Schwanz *et al.*, 2016).

3.1.1.5 Ácido perfluorooctanóico (PFOA)

A abreviação PFOA é usada como um nome para o grupo do ácido perfluorooctanóico e seus sais, sendo o sal de amônio a forma mais amplamente produzida (EFSA, 2020). Os sinônimos de PFOA incluem ácido pentadecafluoro-1-octanoico, ácido pentadecafluoro-n-octanoico, ácido pentadecafluorooctanóico, ácido perfluorocaprílico, ácido perfluorooctanóico e ácido perfluoroheptanocarboxílico (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2021). Na Tabela 3.1 são listadas algumas propriedades físico-químicas importantes do PFOA.

Tabela 3.1: Características físico-químicas do PFOA, modificado - Environmental Protection Agency (2014).

Propriedade	Medida	PFOA
Número CAS (<i>Chemical Abstracts Service</i>)	#	206-397-9
Descrição física (a 20°C e 101.3 kPa)	-	Pó branco / sólido branco ceroso
Peso Molecular	g/mol	414
Solubilidade em água à 25°C	mg/L	9.500
Ponto de fusão	°C	54
Ponto de ebulição	°C	188
Pressão de vapor	mm Hg	0,017
Densidade (a 20°C)	g/mL	1,792
Coefficiente de partição de carbono orgânico	Koc	2,06
Coefficiente de partição octanol-água	Kow	5,3
Constante de dissociação	pKa	2,5
valor de pH	pH	2,6
Nomeclatura	-	Ácido perfluorooctanóico; PFOA; Ácido pentadecafluoro-1-octanoico; Ácido perfluorocaprílico; Ácido perfluoroheptanocarboxílico; Ácido perfluoro-n-octanoico; Ácido pentadecafluoro-n-octanoico; Ácido pentadecafluorooctanoico; Ácido n-perfluorooctanóico; 1-ácido octanóico, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6, 7,7,8,8,8- pentadecafluoro.
Fórmula molecular	-	C ₈ HF ₁₅ O ₂

A Figura 3.2 apresenta o espectro de massas do PFOA em que se pode ver o íon molecular desprotonado com 413 m/z e os maiores fragmentos com 368,9 m/z e 168,9 m/z.

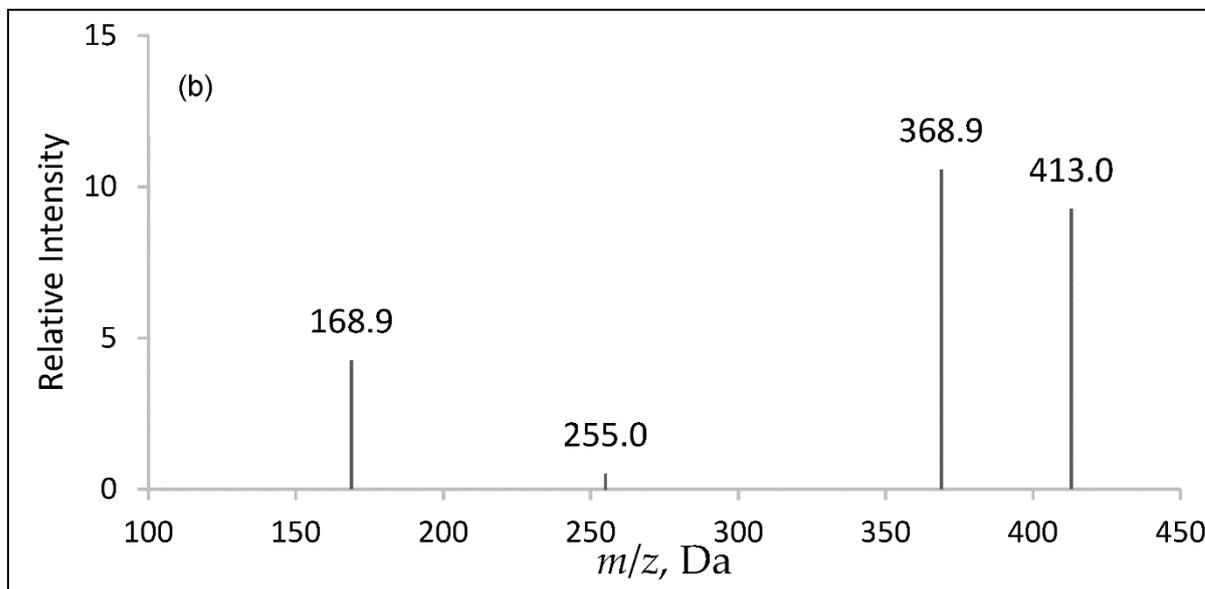


Figura 3.2: Espectro de massas do PFOA, modificado - Tahziz *et al.* (2020).

Tanto o ácido perfluorooctanóico como seu sal de amônio são utilizados, principalmente, como agentes de dispersão aquosa e para fabricação de fluoropolímeros, os quais são usados em uma ampla variedade de componentes mecânicos e industriais, como invólucros de fios elétricos e fitas de vedação de tubulação resistentes ao fogo e a produtos químicos. Eles também são gerados espontaneamente pela degradação de alguns fluorotelômeros (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2021, Environmental Protection Agency, 2014).

Outros usos do PFOA são relacionados à produção de fluoro-elastômeros e fluoropolímeros, entre eles o PTFE (sendo o Teflon® o mais conhecido deles). Além disso, são também utilizados como surfactantes, nas espumas de combate a incêndio, repelentes de água e manchas, ceras de piso, tratamento de madeira, entre outros usos.

De acordo com a avaliação preliminar de risco do PFOA realizada pela USEPA, os compostos elencados na Tabela 3.2 são considerados relevantes do ponto de vista ambiental e sanitário (Environmental Protection Agency, 2003).

Tabela 3.2: Compostos PFOA relevantes, modificado - Environmental Protection Agency (2003).

Composto PFOA	# CAS
PFOA - ácido perfluorooctanóico	335-67-1
Sal de amônio de PFOA	3825-26-1
Sal de sódio de PFOA	335-95-5
Sal de potássio de PFOA	2395-00-8
Sal de prata de PFOA	335-93-3
Ácido fluoretado de PFOA	335-66-0
Éster metílico de PFOA	376-27-2
Éster etílico de PFOA	3108-24-5

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) identificou os seguintes produtores de PFOA no mundo, tanto de países membros da OECD como não membros, listados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Produtores de PFOA, modificado - Environmental Protection Agency (2002).

Empresa	País
Ciba Speciality Chemicals	Alemanha
Clariant	Alemanha
Dyneon	Alemanha
Hoechst Aktiengesellschaft	Alemanha
3M Company	Estados Unidos
Chenguang Research Institute of the Chemical Industry	China
Shanghai 3F New Materials Co., Ltd.	China
DuPont	Estados Unidos
Exflour Research Corporation	Estados Unidos
PCR Inc.	Estados Unidos
EniChem Synthesis S.p.A.	Itália
Miteni S.p.A	Itália
Asahi Glass	Japão
Daikin	Japão
Dainippon Ink & Chemicals, Inc.	Japão
Tohkem Products Corporation	Japão

3.1.1.6 Ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS)

A abreviação PFOS é usada como um nome para o grupo do ácido perfluorooctano sulfônico e seus sais. A Tabela 3.4 lista algumas propriedades físico-químicas importantes do PFOS.

Tabela 3.4: Características físico-químicas do PFOS, modificado - Environmental Protection Agency (2014).

Propriedade	Medida	PFOS
Número CAS (<i>Chemical Abstracts Service</i>)	#	1763-23-1 (forma ácida) 2795-39-33 (sal de potássio)
Descrição física (a 20°C e 101.3 kPa)	-	Pó branco
Peso Molecular	g/mol	500,13 (forma ácida) 538 (sal de potássio)
Solubilidade em água à 25°C	mg/L	680
Ponto de fusão	°C	400
Ponto de ebulição	°C	Não mensurável
Pressão de vapor	mm Hg	2,48x10 ⁻⁶
Densidade (a 20°C)	g/mL	1,8
Coefficiente de partição de carbono orgânico	Koc	3,14
Coefficiente de partição octanol-água	Kow	6,3
Constante de dissociação	pKa	0,14
Nomeclatura	-	ácido perfluorooctano sulfônico; PFOS; ácido 1-perfluorooctanossulfônico; ácido heptadecafluoro1-octanossulfônico; ácido heptadecafluorooctan-1-sulfônico; sulfonato de perfluorooctano; ácido perfluorooctilsulfônico; ácido 1-octanossulfônico, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7, 8,8,8-heptadecafluoro
Fórmula molecular	-	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H

A Figura 3.3 apresenta o espectro de massas do PFOS em que se pode ver o íon molecular desprotonado com 498,8 m/z e os maiores fragmentos com 98,9 m/z e 79,9 m/z.

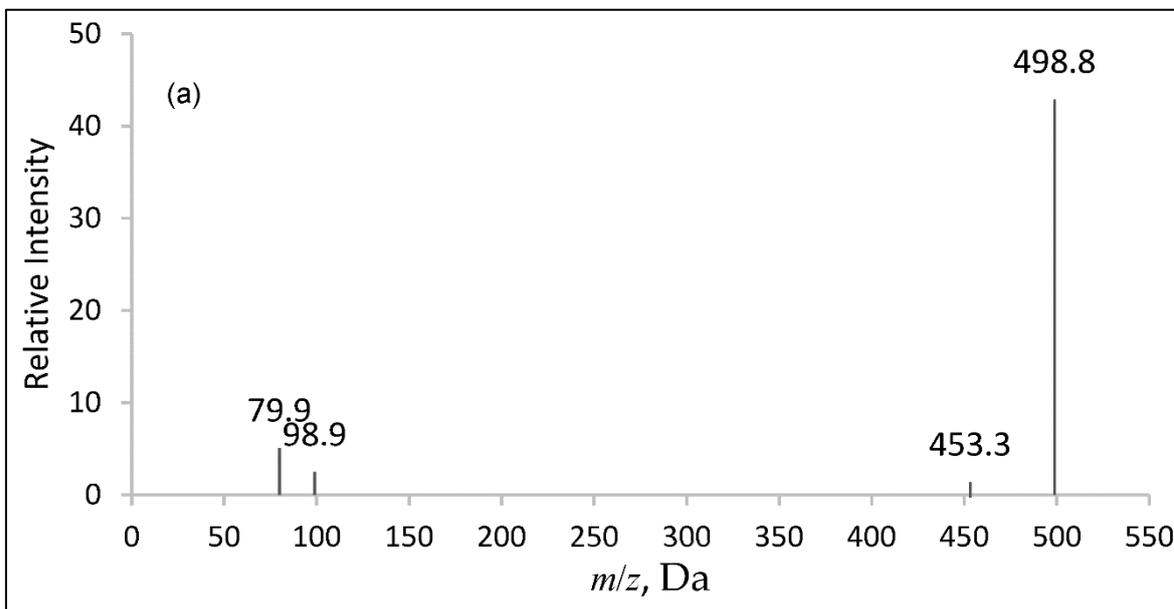


Figura 3.3: Espectro de massas do PFOS, modificado - Tahziz *et al.* (2020).

O PFOS já foi o principal ingrediente na produção do spray para impermeabilização de tecidos e superfícies da marca Scotchgard, produzido pela 3M. Porém, estudos que detectaram sua presença em amostras de sangue de humanos, em água nas estações de tratamento de água e na biota, levaram à suspensão da produção pela companhia em 2002, que substituiu a substância pelo ácido perfluorobutanossulfônico (PFBS). Há registros que o PFOS foi utilizado na fabricação de revestimentos para embalagens de alimentos que levou à contaminação da população, além do uso deste na formulação de espumas de combate a incêndio que contaminou significativa quantidade de rios, culminando na proibição do seu uso em 2011 nos Estados Unidos da América (Moody *et al.*, 2002; Environmental Protection Agency, 2014).

O PFOS foi incluído no anexo B da Convenção de Estocolmo como um poluente orgânico persistente, restringindo o seu uso e sua produção. Apesar de não ser mais utilizado em larga escala em outros países, no Brasil, segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) (2018), que o classifica como uma substância que requer atenção, ainda é utilizado amplamente nos setores de galvanoplastia e na produção de sulfloramida para fabricação de iscas formicidas para o controle de formigas-cortadeiras dos gêneros *Atta* (saúvas) e *Acromyrmex* (quem-quéns).

Na galvanoplastia, o PFOS é majoritariamente utilizado como agente surfactante, auxiliando o processo de eliminação de névoa nos processos de cromagem, evitando a turvação do cobre depositado em aplicações de revestimento de conjuntos de metais, eliminando a formação de espuma em banhos de deposição de níquel e assegurando espessuras uniformes em banhos de posição de estanho (CETESB, 2018).

Na produção de iscas formicidas, o PFOS é utilizado como molécula precursora da sulfluramida, sendo o Brasil o único produtor de sulfluramida dentre os países signatários da Convenção de Estocolmo. A sulfluramida é comercializada pelos nomes comerciais Mirex-S, Atta MEX-S e Dinagro-S em todos os estados brasileiros, além de alguns países da América Latina. Apesar de a Associação Brasileira das Empresas Fabricantes de Iscas Inseticidas (ABRAISCA) afirmar que a sulfluramida é necessária para garantir a segurança das pessoas e do meio ambiente, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) publicou a Instrução Normativa 294 em 2 de maio de 2024, excluindo o emprego domissanitário na monografia do ingrediente ativo sulfluramida. Dessa forma, as empresas que o utilizam em sua formulação têm um prazo de 180 dias para adequar sua formulação.

3.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual certos componentes de uma fase gasosa ou líquida são transferidos para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto a fase sólida, que retém o adsorvato, é chamada adsorvente. Já a liberação das substâncias a partir da superfície é chamada dessorção. Tais termos podem ser visualizados na Figura 3.4:

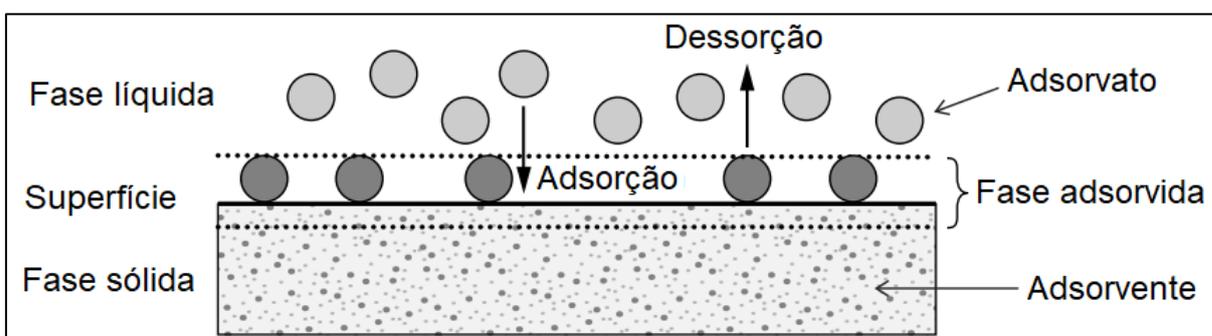


Figura 3.4: Termos básicos da adsorção, modificado - Worch (2012).

Ainda a respeito dos fundamentos da adsorção, é interessante distinguir adsorção física de adsorção química. Enquanto a primeira envolve forças intermoleculares relativamente fracas, do tipo forças de van der Waals, e interações eletrostáticas incluindo polarização, dipolo e interação quadrupolo, a segunda (quimissorção ou adsorção química) envolve, essencialmente, a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente. Apesar dessa discussão ser conceitualmente útil, na prática, há muitos casos intermediários e nem sempre é possível categorizar um tipo particular de interação (Ruthven, 1984). Em resumo, as características gerais que diferenciam a adsorção física da química são apresentadas na Tabela 3.5:

Tabela 3.5: Parâmetros da adsorção física e química, modificado - Ruthven (1984).

Parâmetro	Adsorção Física	Adsorção Química
Calor de adsorção	Baixo (menor que 2 a 3 vezes o calor latente de vaporização)	Alto (maior que 2 a 3 vezes o calor latente de vaporização)
Especificidade	Não específico	Altamente específico
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamada, sem dissociação das espécies adsorvidas	Somente monocamada, pode envolver dissociação
Faixa de temperatura	Significante apenas em temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Reversibilidade	Rápida, sem ativação e reversível	Ativada, podendo ser lenta e irreversível
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização do adsorvato	Transferência de elétrons levando à formação de ligações químicas entre adsorvato e superfície do adsorvente.

3.2.1 Equilíbrio e isotermas de adsorção

Os dois modelos mais comumente utilizados em estudos de adsorção de PFAS são as isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir. Esses modelos relacionam a massa de adsorvato sorvido no adsorvente, em um determinado pH e temperatura, e prever a massa dos poluentes que serão adsorvidos utilizando diferentes massas de adsorvente (Ho e McKay, 1998).

3.2.1.1 Freundlich

O modelo de Freundlich é empírico, o que implica que experimentos isotérmicos descontínuos/contínuos devem ser realizados seguindo um procedimento específico para produzirem resultados confiáveis. É um modelo no qual a superfície adsorvente é considerada heterogênea, os sítios ativos possuem diferentes energias adsorptivas e na adsorção ocorre a formação de uma multicamada. Freundlich é representado pela Equação 3.1.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Equação (3.1)}$$

Onde q_e é a massa de adsorvato sorvido por unidade de massa de adsorvente, K_f é uma constante relacionada à capacidade de adsorção, C_e é a concentração de equilíbrio do contaminante na solução líquida e n é uma constante relacionada à intensidade de adsorção. A massa de adsorvato sorvido por unidade de massa de adsorvente pode ser obtida usando a Equação 3.2.

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{w} V \quad \text{Equação (3.2)}$$

Onde C_i [ng/L] é a concentração inicial do contaminante, C_e [ng/L] é a concentração de equilíbrio, w [g] é a massa do adsorvente, V [L] é o volume da solução e q_e é expresso em [ng/g].

A Equação (3.1) pode ser reescrita na forma linearizada como:

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad \text{Equação (3.3)}$$

Plotando $\log(q_e)$ contra $\log(C_e)$ e realizando o ajuste linear dos dados experimentais, é produzido um gráfico de linhas onde a inclinação é $\frac{1}{n}$ e o intercepto é $\log(K_f)$. O valor de n (parâmetro empírico) é adimensional e está relacionado com a intensidade de adsorção, em que valores na faixa entre 1 e 10 indicam que a adsorção é favorável. Já o valor de K_f (constante de Freundlich) é expresso em mg/g e indica a capacidade de adsorção.

3.2.1.2 Langmuir

O modelo de Langmuir é baseado em uma hipótese de reação. O modelo assume que o adsorvato se comporta como um gás ideal, no qual adsorção e dessorção são processos totalmente reversíveis. A superfície sólida do adsorvente tem uma quantidade limitada de sítios de ligação (Figura 3.5), nos quais a ligação de uma molécula pode ser tratada como uma reação química que o adsorvato e o adsorvente sofrem (Limousin *et al.*, 2007).

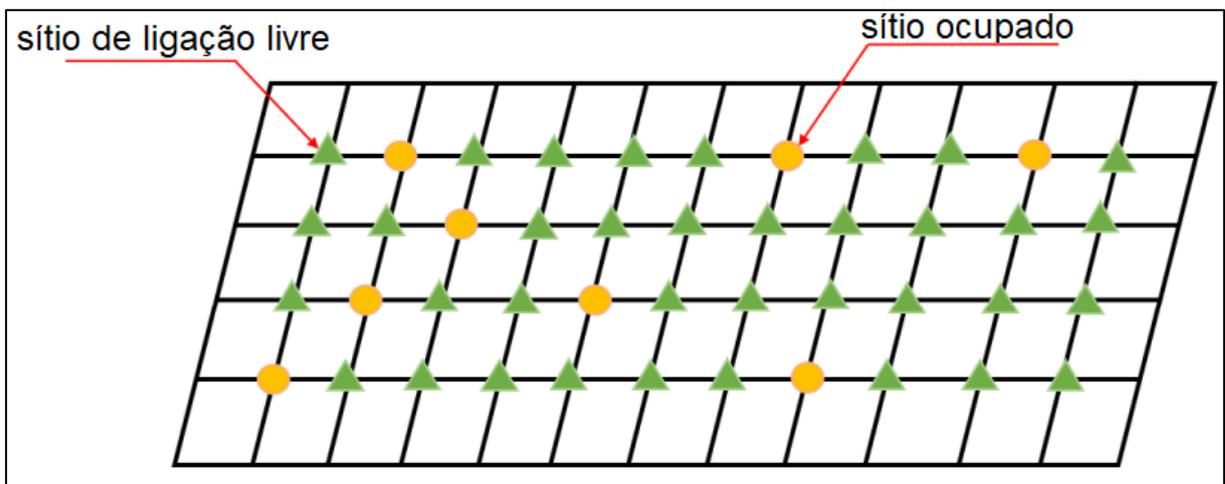


Figura 3.5: Diagrama esquemático sobre a suposição de Langmuir.

Na Figura 3.5, a malha quadriculada representa a matriz do adsorvente e as interseções são locais de ligação livre aos quais o adsorvato pode se ligar. Esses locais são distribuídos uniformemente sobre a superfície do adsorvente em uma única camada (monocamada).

Na realidade, a superfície de ligação não é uniforme, mas é granulada. Além disso, os adsorventes podem formar micelas e hemimicelas - agregados moleculares que se formam espontaneamente em solução aquosa a partir de uma certa concentração crítica - ao serem atraídos para o sítio de ligação, tendo assim mais de uma molécula atraída em um sítio de ligação (Dixit *et al.*, 2021). O modelo Langmuir pode ser descrito usando a Equação (3.4).

$$q_e = \frac{bq_{m\acute{a}x}C_e}{1 + bC_e} \quad \text{Equação (3.4)}$$

Onde b é uma constante relacionada à afinidade do adsorvato pelo sítio de ligação (também conhecido como K_L em outras literaturas), e $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de absorção do sítio de ligação. Essa equação pode ser reescrita como:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1 + bC_e}{bq_{m\acute{a}x}C_e} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o (3.5)}$$

Que por sua vez pode ser escrito na forma linearizada como:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_{m\acute{a}x}} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o (3.6)}$$

Plotando $\frac{1}{q_e}$ contra $\frac{1}{C_e}$ e fazendo o ajuste dos pares de pontos experimentais à uma regressão linear, é produzido um gráfico de linhas onde a inclinação é $\frac{1}{bq_{m\acute{a}x}}$ e o intercepto é $\frac{1}{q_{m\acute{a}x}}$. A constante b pode ser calculada usando a Equação (3.7).

$$b = \frac{1}{\text{inclina\c{c}\~{a}o} \cdot q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o (3.7)}$$

Outro parâmetro que pode ser calculado é o R_L (Equação 3.8), que é o fator de separação:

$$R_L = \frac{1}{1 + C_i b} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o (3.8)}$$

O valor do fator de separação implica:

- Um processo é irreversível, o que ocorre com uma elevada adsorção, quando $R_L = 0$;
- Um processo em que a adsorção é perceptível, mas relativamente fraca, quando $0 < R_L < 1$;
- Um processo em que ocorre dessorção em vez de adsorção, quando $R_L \geq 1$.

3.2.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato da fase fluida em relação ao tempo. Envolve, tipicamente, a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do

adsorvente. Seu estudo é de fundamental importância, pois é possível determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção (Silva, 2012).

Modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem podem ser usadas para descrever a cinética de adsorção. Outros modelos menos comuns incluem modelo de difusão de filme líquido, modelo exponencial duplo, equação de Elovich, entre outros, e não estão incluídos neste estudo por, geralmente, não oferecerem um bom ajuste à adsorção de PFAS (Qiu *et al.*, 2009, Ho e McKay, 1998).

3.2.2.1 Modelo de Pseudo-primeira ordem

A equação de Langren, também conhecida como modelo de pseudo-primeira ordem, é uma isoterma de reação empírica dependente do tempo, a qual assume que as reações químicas ocorrem na superfície do adsorvente. A taxa de sorção é controlada principalmente pela taxa de reações químicas (adsorção e dessorção) (Plazinski *et al.*, 2009). Ao contrário da equação de primeira ordem, a pseudo-primeira ordem assume uma concentração constante de um dos dois reagentes. Isso pode ocorrer se um reagente for um catalisador ou se houver uma quantidade em excesso em relação ao outro reagente, de modo que a mudança em suas concentrações seja insignificante (Tinoco *et al.*, 2014). A Equação (3.9) é o modelo matemático de adsorção de pseudo-primeira ordem:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_e - q(t)) \quad \text{Equação (3.9)}$$

Onde $q(t)$ é a capacidade de adsorção em um dado tempo t , k_1 é a constante da taxa de adsorção e q_e é a massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio.

Se o valor de k_1 for alto, significa que o equilíbrio pode ser obtido em menor tempo. Se, no tempo 0, $q(t) = 0$ for uma condição que pode ser assumida, a Equação (3.9) pode então ser reescrita como:

$$\ln(q_e - q(t)) = \ln(q_e) - k_1 t \quad \text{Equação (3.10)}$$

Ao se plotar $\ln(q_e - q(t))$ em função do tempo (t) e utilizando uma regressão linear, é produzido um gráfico de linhas onde a inclinação é k_1 e $\ln(q_e)$ o intercepto.

3.2.2.2 Modelo de Pseudo-segunda ordem

Nos processos com cinética de reação de pseudo-segunda ordem a taxa da reação é proporcional ao quadrado da concentração do adsorvato. O modelo foi inicialmente utilizado para troca iônica empregando zeólitas naturais para remoção de metais pesados da água (Blanchard *et al.*, 1984). A Equação (3.11) representa a forma do modelo de segunda ordem que é mais comumente aplicável para adsorção (Ho e McKay, 1998, Ho, 1995):

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2(q_e - q(t))^2 \quad \text{Equação (3.11)}$$

Onde k_2 é uma constante cinética que depende da concentração inicial, C_i (Plazinski *et al.*, 2009). A Equação (3.11) pode ser reescrita como:

$$\frac{dq(t)}{(q_e - q(t))^2} = k_2 dt \quad \text{Equação (3.12)}$$

Assumindo a condição de tempo 0 em que $q(t) = 0$, a seguinte integração pode, então, ser aplicada:

$$\int_0^{q(t)} \frac{1}{(q_e - q(t))^2} dq(t) = k_2 \int_0^t dt \quad \text{Equação (3.13)}$$

Integrando e reescrevendo a Equação (3.13) tem-se a forma linearizada do modelo de pseudo-segunda ordem:

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equação (3.14)}$$

Ao se plotar $\frac{t}{q(t)}$ em relação ao tempo t e ajustar os dados à uma regressão linear se produz um gráfico de linhas onde a inclinação é $\frac{1}{q_e}$ e o intercepto $\frac{1}{q_e^2 k_2}$. Como q_e pode ser obtido a partir da inclinação, a equação do intercepto tem agora um parâmetro desconhecido, que é k_2 , e, portanto, pode ser resolvida.

3.3 CARVÃO ATIVADO

A definição mais concisa de carvão ativado, que inclui uma ampla gama de materiais amorfos, é a que se refere a “um material preparado para exibir um alto grau de porosidade e uma área superficial interparticulada estendida” (Bansal e Goyal, 2005).

Carvões ativados (CAs) são produzidos a partir de material carbonáceo para fornecer propriedades adsorptivas e são conhecidos como adsorventes muito eficazes devido à sua porosidade altamente desenvolvida, grande área superficial e características variáveis da química de superfície (Dias *et al.*, 2007). Essas características únicas tornam os carvões ativados materiais muito versáteis, que têm sido estudados não apenas como adsorventes, mas também como catalisadores e suportes para estes (Derbyshire *et al.*, 2001).

Uma compreensão da estrutura molecular e cristalina do carvão ativado é necessária para discutir a química da superfície deste material. A unidade estrutural básica do carvão ativado é aproximada à estrutura do grafite puro (Figura 3.6). O cristal de grafite é composto por camadas de hexágonos fundidos sustentados pelas fracas forças de van der Waals. As camadas são mantidas por ligações carbono-carbono, sendo que o carvão ativado é uma forma desorganizada de grafite devido às impurezas e ao método de preparação (processo de ativação).

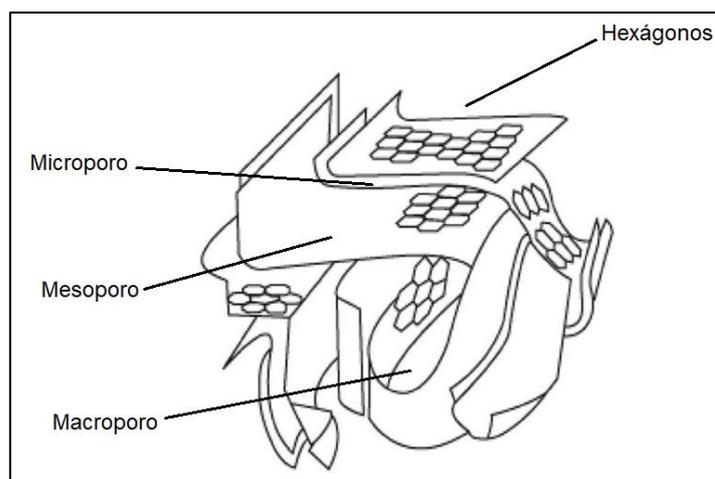


Figura 3.6: Estrutura esquemática de um carvão ativado, modificado - Moseley *et al.* (2018).

A estrutura do carvão ativado é altamente heterogênea e porosa. A diferença no tamanho dos poros afeta a capacidade de adsorção de substâncias de diferentes formas e tamanhos e, portanto, é um dos critérios pelos quais os carvões são selecionados para uma aplicação específica. O tamanho do poro é classificado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC*) em três grupos: micro, meso e macroporos.

Faixas típicas de área superficial, diâmetro médio e volume de poros são apresentadas na Tabela 3.6, mas por procedimentos especiais é possível preparar carvões ativados com porosidade, área superficial e capacidade de adsorção ainda maiores.

Tabela 3.6: Volume de poros e área superficial para diferentes tamanhos de poro em carvões ativados típicos (Zdravkov *et al.*, 2007 - modificado).

Poro	Diâmetro (nm)	Volume do poro (cm ³ /g)	Área superficial (m ² /g)
Macroporos	> 50	0,20 - 0,80	0,5 – 2
Mesoporos	2 - 50	0,02	20 - 70
Microporos	< 2	0,10	600 - 1900

Por apresentarem áreas superficiais e porosidade altamente desenvolvidas, os carvões ativados são, por vezes, descritos como esponjas sólidas. A grande área superficial resulta em alta capacidade de adsorção de produtos químicos em gases ou líquidos. Os carvões ativados comerciais mais utilizados têm uma área superficial específica da ordem de 800

m²/g a 1.500 m²/g, que é determinada, geralmente, por ensaio de adsorção de gás nitrogênio (Chowdhury *et al.*, 2013).

3.4 ADSORÇÃO DE PFAS EM CARVÕES ATIVADOS

Interações eletrostáticas e hidrofóbicas são consideradas as forças predominantes que governam a adsorção de PFAS em vários materiais adsorventes. Outros mecanismos menos importantes de adsorção de PFAS são as ligações de hidrogênio e as ligações covalentes. A estrutura molecular dos PFAS, a química do adsorvente e as propriedades físicas (grupos funcionais de superfície, polaridade e porosidade), bem como a composição da fase líquida, devem ser considerados como os principais fatores que afetam a eficiência de adsorção do PFAS (Du *et al.*, 2014).

Interações eletrostáticas ocorrem entre PFAS aniônicos e material adsorvente carregado positivamente. Conseqüentemente, quaisquer alterações na força iônica (isto é, concentração de íons inorgânicos coexistentes e mudança de pH da solução) podem afetar a eficiência de adsorção devido a repulsões eletrostáticas (Du *et al.*, 2014). A mudança no pH da solução afeta o grau de ionização dos PFAS em meio aquoso e as propriedades de superfície dos adsorventes (Liu *et al.*, 2018, Yu, *et al.*, 2008).

Conforme relatado em vários estudos, um aumento no pH do meio leva a diminuição na capacidade de adsorção de PFAS da maioria dos adsorventes (Deng *et al.*, 2010, Gao *et al.*, 2017, Qian *et al.*, 2017). No entanto, o aumento da força iônica, atribuída à presença de cátions monovalentes e divalentes (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺), pode aumentar a remoção de PFAS, devido à compressão da dupla camada elétrica na superfície do carvão (Du *et al.*, 2014, Xiao *et al.*, 2011). Já a presença de ânions inorgânicos envolve uma competição com PFAS por sítios de adsorção (Deng *et al.*, 2010, Gao *et al.*, 2017), pelo fato de os PFAS tenderem a estar presentes na água predominantemente na forma ionizada em função de seus baixos valores de pKa.

O efeito da salinidade também é relatado por Carter e Farrell (2010), Zhou *et al.* (2010), Du *et al.* (2014) e Chen *et al.* (2016), que observaram que altas concentrações de sal resultaram em uma diminuição da solubilidade dos PFAS e, conseqüentemente, uma melhora na adsorção. Apesar disso, nos ensaios de Chen *et al.* (2016) e Zhou *et al.* (2010), ocorreu uma

piora na remoção de PFAS quando o pH da solução foi superior ao ponto de carga zero dos adsorventes, devido ao estabelecimento de repulsões eletrostáticas, ainda que em alta salinidade.

Repulsões eletrostáticas entre ânions PFAS e superfícies carregadas negativamente podem ser superadas através de interações hidrofóbicas de cadeia carbono-flúor. Além disso, a eficiência de remoção de PFAS individuais em materiais adsorventes depende dos grupos funcionais dos compostos presentes na estrutura do contaminante alvo e do comprimento da cadeia C-F do PFAS (Zaggia *et al.*, 2016). Destaca-se que o efeito hidrofóbico cresce com o aumento do comprimento da cadeia C-F e que essas fortes interações hidrofóbicas favorecem a formação de agregados moleculares (micelas e hemimicelas) durante a remoção de PFOA e PFOS. Por sua vez, compostos altamente hidrofílicos, como PFBA e PFBS, são removidos na forma molecular em sítios ativos adsorventes (Du *et al.*, 2014, Rahman *et al.*, 2014, McCleaf *et al.*, 2017).

Exceder a concentração micelar crítica (concentração na qual agregados moleculares se formam espontaneamente) pode levar à formação de estruturas multicamadas (ou seja, micelas e hemimicelas) em superfícies adsorventes, que desempenham um papel importante na adsorção de PFAS. No entanto, no ambiente, a formação de micelas de PFAS é improvável e apenas agregados foram observados. Outrossim, Du *et al.* (2014), Appleman *et al.* (2014) e Zaggia *et al.* (2016) relataram que o processo de adsorção de PFAS pode incluir duas fases distintas. Inicialmente, a remoção ocorre por meio da adsorção de PFAS em sítios livres do adsorvente, e, como os poros gradualmente ficam obstruídos, a remoção se torna uma função da agregação molecular de PFAS. Além disso, como a negatividade eletrostática é originada no grupo funcional dos PFAS e a interação hidrofóbica está ligada à cadeia C-F, as interações eletrostáticas parecem ser dominantes nos processos adsorptivos de PFAS de cadeia curta, enquanto os PFAS de cadeia longa tendem a ser adsorvidos por meio de interações hidrofóbicas, que favorecem a formação de agregados na superfície ativa.

Na Tabela 3.7, são apresentados alguns resultados encontrados na literatura, obtidos por meio de ensaios em batelada, para a remoção de PFOA e PFOS utilizando carvão ativado.

Tabela 3.7: Experimentos de adsorção de PFOA e PFOS em carvão ativado.

Concentração do Adsorvato	Tipo e propriedades do Adsorvente	Concentração do adsorvente	Matriz	Configuração experimental	Capacidade de adsorção (mg/g)	Referência
15 - 150 mg/L	Carvão Calgon F400	1.000 mg/L	Água ultrapura	pH 7,2; 30°C	PFOA 11,8	(Herrera e Alvarez, 2008)
0,05 - 0,5 mg/L					PFOS 25,9	
20 - 250 mg/L	Carvão ativado em pó; S _{BET} 812 m ² /g; 7,5 pH _{PCZ}	100 mg/L	Água ultrapura	pH 7,2; 25°C; 150 rpm; 12h	PFOA 277 PFOS 520	(Yu <i>et al.</i> , 2009)
50 mg/L	Carvão ativado em pó	1.000 mg/L	Água ultrapura	25°C; 140 rpm; 48h	PFOA 426,49 PFOS 440,0	(Rattanaoudom <i>et al.</i> , 2012)
300 mg/L	Carvão Shirasagi S-10; S _{BET} 980 m ² /g; pH _{PCZ} 6,9;	335 mg/L	Água ultrapura	pH 6,8 - 7; 25°C; 150 rpm; 5h	PFOA 435 PFOS 534	(Punyapalakul <i>et al.</i> , 2013)
20-250 mg/L	Carvão de bambu; S _{BET} 2.450 m ² /g	100 mg/L	Água ultrapura	pH 5,0; 25°C; 175 rpm, 48 h,	PFOA 426,42 PFOS 1.100	(Deng <i>et al.</i> , 2015)
3,8 - 415 mg/L	Carvão Calgon microporoso; S _{BET} 825 m ² /g;	250 mg/L	Água ultrapura	pH 6,0; 3d	PFOA 269 PFOS 235	(Wang <i>et al.</i> , 2016)
20 - 300 mg/L	Carvão ativado em pó; S _{BET} 1227 m ² /g	100 mg/L	Água ultrapura	pH 5; 25°C; 180 rpm	PFOA 203 PFOS 535	(Chen <i>et al.</i> , 2017)
100 mg/L	Carvão sub-betuminoso; S _{BET} 850 m ² /g	100 mg/L	Água subterrânea	pH 7,1; 25°C, 150 rpm	PFOA 22,8	(Sun <i>et al.</i> , 2020)
1 mg/L	Carvão Calgon; S _{BET} 832 m ² /g	100 mg/L	Água ultrapura	pH 10; 24h	PFOS 0,96	(Medha <i>et al.</i> , 2024)

Como visto na Tabela 3.7, a maioria dos trabalhos envolve a adsorção de PFOA e PFOS em água ultrapura, com faixas de concentração na ordem de mg/L. A seguir, os estudos são descritos com a finalidade de se entender o atual estado da arte.

Herrera e Alvarez (2008), buscando compreender o processo adsorptivo dos PFAS, estudaram a adsorção de PFOS, PFOA e PFBS em zeólitas, lodo de esgoto e carvão ativado. Foram utilizadas concentrações de PFAS de 0,05 a 150 mg/L e 1.000 mg/L de carvão ativado em matriz de água ultrapura a pH 7,2 mantido com solução tampão de fosfato. Os autores relataram capacidades de adsorção de 11,8 mg/g para o PFOA e 25,9 mg/g para o PFOS. A adsorção de PFOS ao carvão ativado se mostrou mais forte que a de PFOA e PFBS, sugerindo que o comprimento da cadeia fluorocarbônica e a natureza do grupo funcional influenciou a adsorção dos surfactantes aniônicos.

Yu *et al.* (2009) utilizaram carvão ativado pulverizado, carvão ativado granular e resina de troca iônica como adsorventes na remoção de concentrações de 20 a 250 mg/L de PFOS e PFOA em água ultrapura à temperatura de 25°C e pH 7,2. Os dados cinéticos mostraram um melhor ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, sendo o tempo de equilíbrio atingido em 12 horas. O carvão ativado granular apresentou a pior capacidade de adsorção, enquanto o carvão ativado pulverizado, juntamente com a resina de troca iônica, as maiores capacidades de adsorção. Os autores destacam que a troca iônica e a interação eletrostática, bem como a interação hidrofóbica, estiveram envolvidas na adsorção, assim como algumas hemimicelas e micelas se formaram nos poros dos adsorventes. Os valores máximos da capacidade adsorção para o carvão ativado pulverizado foi de 277 mg PFOA/g e 520 mg PFOS/g.

Rattanaoudom *et al.* (2012) utilizaram carvão ativado pulverizado e hidrotalcita na remoção de 50 mg/L de PFOA e de PFOS. Os experimentos foram realizados com água ultrapura à 25°C e alcançaram capacidades de adsorção de 426,49 mg PFOA/g e 440 mg PFOS/g. O estudo cinético mostrou adsorção mais rápida de PFOS do que de PFOA em ambos os adsorventes. A partir do ensaio de adsorção no equilíbrio, os autores observaram que a adsorção dos PFAS no carvão ativado pulverizado era limitada em altas concentrações de composto, especialmente para PFOS, enquanto a adsorção em hidrotalcita era constante para toda a faixa de concentração aplicada. Com base nos comportamentos de adsorção e nas

propriedades adsorventes/adsorvatos, concluíram que a adsorção dos compostos ao carvão ocorreu por meio de ligações hidrofóbicas e eletrostáticas.

Punyapalakul *et al.* (2013) analisou a adsorção de 300 mg/L de PFOA e de PFOS em carvão ativado, sílica mesoporosa hexagonal e zeólita NaY. Os ensaios foram realizados em água ultrapura à 25°C com pH próximo a 7,0. Após o equilíbrio, atingido em 5h, o carvão ativado (300 mg/L) atingiu capacidade de remoção de 435 mg PFOA/g e 534 mg PFOS/g. A cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados ($R^2 > 0,920$). O fato de a adsorção do PFOA ter sido inferior à do PFOS foi atribuído à maior hidrofobicidade dessa substância em relação ao PFOA.

Deng *et al.* (2015) utilizou um carvão ativado derivado de bambu e sua versão modificada por ativação com KOH na adsorção de 20 a 250 mg/L de PFOA e PFOS em água ultrapura à 25°C e pH 5,0. Os carvões ativados apresentaram elevada área superficial (2.450 m²/g). O carvão ativado modificado, preparado na relação mássica KOH/C de 4/1 e temperatura de ativação de 900 °C, apresentou rápida e alta adsorção de PFOS e PFOA. Foram alcançados valores de capacidade de adsorção para o carvão não modificado de 426 mg PFOA/g e 1.100 mg PFOS/g.

Wang *et al.* (2016) avaliaram a adsorção de carboxilatos e sulfonatos de perfluoro C4, C6 e C8, incluindo PFOA e PFOS, em matriz de água ultrapura, à adsorventes de estrutura covalente à base de triazina (CTF). A afinidade e a capacidade de adsorção foram quantificadas e comparadas com outros três adsorventes: carvão ativado microporoso pulverizado, nanotubos de carbono de parede simples e resina de troca iônica. O adsorvente CTF exibiu afinidade e capacidade de adsorção de PFAAs acentuadamente mais elevada do que os outros adsorventes testados. A adsorção em carvão ativado pulverizado alcançou capacidade de 269 mg PFOA/g e 235 mg PFOS/g.

Chen *et al.* (2017) avaliaram a adsorção de PFOS, PFOA, PFHxS e PFBS, em concentrações de 20 a 300 mg/L, em um carvão ativado comercial e um derivado de fibras de poliacrilonitrila, em água ultrapura à 25°C e pH 5,0. A adsorção seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem e um modelo de isoterma de Freundlich. Os autores atribuíram que a adsorção multicamada ocorreu por meio da atração eletrostática e da interação hidrofóbica,

formando algumas micelas e hemimicelas na superfície dos adsorventes. Capacidades de adsorção de 203 mg PFOA/g e 535 mg PFOS/g foram alcançadas.

Sun *et al.* (2020) avaliaram a remoção de PFOA na concentração de 100 mg/L, em água subterrânea, à temperatura de 25°C, pH 7,1, por um carvão ativado sub-betuminoso (SAC) e sua versão otimizada com grafitação de nitrogênio quaternário (SNQ). Os resultados mostraram uma maior capacidade de adsorção do SNQ que ao SAC, com uma melhor aderência ao modelo de isoterma de Freundlich que ao de Langmuir. O coeficiente de adsorção do carvão SAC foi de 22,8 mg PFOA/g. Além disso, os grupos de nitrogênio quaternário carregados positivamente no SNQ atraíram fortemente o PFOA e levaram a coeficientes de adsorção mais altos.

Medha *et al.* (2024) estudaram a adsorção de PFOS em água ultrapura em pH 10,0, em carvão ativado comercial e carvão ativado mesoporoso sintetizado com funcionalidades de nitrogênio e flúor. Todos os carvões mesoporosos com as funcionalidades demonstraram uma melhor adsorção de PFOS (maior que as do carvão comercial). Os dados cinéticos se ajustaram ao modelo de pseudo-segunda ordem com capacidade de adsorção de 0,96 mg PFOS/g para o carvão comercial.

Os estudos sobre a remoção de PFOA e PFOS por adsorção mostraram que as condições experimentais como o pH, a temperatura e a concentração inicial de PFAS, bem como as características do composto PFAS, influenciam significativamente o processo de adsorção. Além disso, as características dos carvões ativados e de outros adsorventes, tais como a área superficial, a distribuição dos poros e a funcionalização da superfície, são cruciais para a capacidade de adsorção. Destaca-se que poucos estudos foram realizados para avaliar a capacidade de adsorção de PFAS em carvões produzidos no Brasil e, apesar de alguns avanços, é necessário continuar as pesquisas voltadas para avaliação de adsorventes de fabricação nacional de forma disponibilizar para as companhias de saneamento informações sobre o potencial de aplicação desses materiais no tratamento de água com foco na remoção de PFAS.

Visto que os PFAS são considerados contaminantes de preocupação emergente que têm o potencial de causar danos significativos à saúde humana, ainda que em concentrações relativamente baixas (ng/L), faz-se necessário compreender e investigar a prevalência desses

compostos nas águas brasileiras destinadas ao abastecimento, bem como avaliar técnicas de remoção de PFAS no contexto da realidade local. Além disso, a discussão sobre a necessidade de incorporação de valores máximos permitidos de PFAS no padrão de potabilidade brasileiro pode ser influenciada por movimentos globais de regulação desses compostos na água para consumo humano. Como resultado, estudos sobre a remoção de PFOA e PFOS por adsorção, e outras técnicas, são úteis para atender futuras legislações e garantir a qualidade da água consumida no país, preservando a saúde pública.

4 METODOLOGIA

O trabalho de caráter experimental foi realizado no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília e no Laboratório do Instituto de Química da UnB, ambos localizados no Campus Darcy Ribeiro.

4.1 REAGENTES

Foram utilizados Acetonitrila 99,9% grau HPLC da J.T. Baker; Metanol 99,9% grau HPLC, Acetato de amônio 99,9% grau HPLC e Ácido Clorídrico 37% da Sigma Aldrich; Hidróxido de sódio PA, Bicarbonato de sódio PA e Carbonado de sódio anidro PA da Dinâmica. Os padrões utilizados no estudo foram o Ácido perfluorooctanóico (PFOA) 96% e o Sal de potássio do ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS) 92,7%, ambos da Sigma Aldrich.

Salvo especificação diversa, as soluções utilizadas nos experimentos foram preparadas a partir de diluição/dissolução em água ultrapura obtida de um sistema de purificação de água Milli-Q® (C79625, Merck Millipore, Darmstadt, Hesse, Alemanha).

4.2 MATERIAIS ADSORVENTES

Inicialmente, foi feita uma pesquisa por carvões ativados no mercado brasileiro, de modo a elaborar uma listagem de fornecedores. Em posse dessa lista, em que foram prospectados 12 fornecedores, foram realizados contatos solicitando amostras e informando sobre a temática da pesquisa como forma de despertar o interesse na participação pelos fornecedores. Apesar de cinco empresas confirmarem o interesse, ao final de 3 meses, apenas duas enviaram amostras, as quais integraram o presente estudo:

- Carvão denominado CBAB, produzido a partir de endocarpo do coco de babaçu através do processo de carboativação física com alta temperatura em processo contínuo e controlado;
- Carvão denominado CPIN, produzido a partir de madeira *pinus* e processado via ativação física de vapor d'água à alta temperatura sob etapas controladas e contínuas.

4.2.1 Preparação dos carvões

Cada carvão foi pré-processado em 3 etapas:

1. Peneiramento: Em peneira de aço inox MESH 325 (abertura 0,044 mm), sendo utilizado apenas o material passante;
2. Lavagem: Com água ultrapura, sendo mantido sob agitação por 3 minutos e filtrado em membrana de acetato de celulose de 0,45 μm . O processo de lavagem foi repetido por 3 vezes;
3. Secagem: Em estufa a 110 °C durante 24 h com resfriamento em dessecador até temperatura ambiente para armazenamento.

4.2.2 Suspensão de carvão ativado

Para o preparo das suspensões dos carvões ativados, uma determinada massa de cada carvão, aferida por meio de balança analítica, foi disposta em balão volumétrico de 100 mL, sendo adicionada água ultrapura até se completar o volume.

Para a eliminação do ar presente nos poros e hidratação dos carvões, os balões volumétricos foram cobertos por plástico filme, sendo feitas pequenas perfurações com agulha para que ocorresse trocas gasosas e então colocados em dessecador mantido sob pressão negativa de 600 mmHg por 24h com o auxílio de uma bomba de vácuo para laboratório. Na sequência, os volumes dos balões foram verificados, completados, conforme necessidade, e então as soluções foram transferidas para frascos para armazenamento. O volume completado foi de menos de 0,5 mL.

4.2.3 Caracterização dos carvões ativados

4.2.3.1 Isotermas de adsorção e dessorção em nitrogênio líquido a 77 K

Foram realizadas análises de fisissorção com o objetivo de obter isotermas de adsorção/dessorção das amostras, área superficial específica, o volume total e distribuição de tamanho de poros. Tais parâmetros foram determinados a partir das curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas através do instrumento da marca *Quantachrome Instruments*, modelo Nova 2200.

Para a execução das análises, cerca de 500 mg de cada amostra foram previamente tratadas a 350 °C durante 12 horas sob vácuo, esse tratamento visou remover a umidade superficial das amostras para, em seguida, serem submetidas à adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K (-196 °C).

As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas numa faixa de P/P₀ de 0 até 1, permitindo colher diversas informações sobre estes materiais, tais como: área superficial, diâmetro dos poros e volume poroso. A área superficial específica foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o diâmetro e volume de poros pelos métodos de Horvath-Kawazoe (HK) e Saito-Foley (SF).

4.2.3.2 Análise termogravimétrica (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA)

As curvas TGA/DTA foram obtidas em termobalança da marca Shimadzu, modelo DTG-60, com taxa de aquecimento constante de 10 °C/min no intervalo de temperatura de 25 a 900 °C, com atmosfera de nitrogênio na vazão de 50 mL/min. Utilizou-se cadinhos de platinas e a massa de amostra, com cerca de 5 mg, foi pesada diretamente na termobalança.

4.2.3.3 pH

O pH das amostras de carvão ativado foi determinado com a aplicação da metodologia da Norma Industrial Japonesa (JIS) K 1474:2007 - *Test methods for activated carbon*. Para a determinação do pH, 1,0 g de cada carvão (em base seca) foi adicionado à um erlenmeyer de 250 mL, e então adicionados 100 mL de água ultrapura. A suspensão foi aquecida até a ebulição suave e mantida por 5 minutos. Após o esfriamento, completou-se o volume de 100 mL com água ultrapura, promoveu-se a mistura da solução com o auxílio de um bastão de vidro e procedeu-se a medição do pH em pHmetro de bancada previamente calibrado com precisão de $\pm 0,01$ pH.

4.2.3.4 pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado pelo método do deslocamento do pH conforme metodologia apresentada por Cambuim (2009). Dessa forma, amostras iguais de carvão foram postas em contato com 100 mL de solução de NaCl 0,1 mol/L, sob diferentes

valores de pH inicial (2 a 12) ajustados com soluções de HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L, e mantidas sob agitação constante por 24 horas.

Ao final do tempo procedeu-se a medição do valor de pH e construiu-se um gráfico em que se traçou o pH final em função de pH inicial. O pH_{PCZ} foi identificado como o valor de pH no qual o pH inicial correspondeu ao pH final.

4.2.3.5 Número de iodo

O número de iodo foi determinado com a aplicação da metodologia da norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 12073:1991 - MB-3410 - Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo. Para a determinação do índice, 1,0 g de carvão ativado pulverizado seco, pesado com precisão de 0,0001 g, foi transferido para Erlenmeyer de 250 mL com boca esmerilhada previamente seco, e adicionados 10 mL de ácido clorídrico 1:5, agitando-se a solução para umedecer todo o carvão. A solução foi aquecida à ponto de ebulição mantida por 30 segundos. Após o resfriamento, foram adicionados 100 mL de solução de iodo 0,1 N, vedando o frasco e agitando vigorosamente a solução por 30 segundos. Imediatamente, filtrou-se por gravidade em funil de vidro, com papel de filtro qualitativo de 18,5 cm de diâmetro, rejeitando os primeiros 20 mL a 30 mL do filtrado, recebendo o restante em um béquer de 250 mL.

Na sequência, 50 mL do filtrado foi transferido para um Erlenmeyer de 250 mL e procedeu-se à titulação com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até a obtenção de uma coloração levemente amarelada. Nesse momento, cerca de 2 mL de solução indicadora de amido 0,5% foi adicionada e continuou-se a titulação até o desaparecimento da coloração azul.

O volume total de solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação foi então utilizado para o cálculo do número de iodo, expresso em miligramas de iodo por grama de carvão ativado pulverizado ($mg I_2/g$).

4.2.3.6 Características ácido-base da superfície

A determinação das características ácido-base da superfície foi baseada no método volumétrico de neutralização ácido-base, em que os grupos ácidos do carvão são

neutralizados por bases de força variada. Os grupos carboxílicos são neutralizados por bicarbonato de sódio (NaHCO_3), os grupos carboxílicos e lactônicos pelo carbonato de sódio (Na_2CO_3), os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos pelo hidróxido de sódio (NaOH) e os grupos básicos são neutralizados pelo ácido clorídrico (HCl) (Boehm, 2002, Guillarduci *et al.*, 2006, Cambuim, 2009).

A análise foi realizada pesando 200 mg de carvão ativado disposto em recipiente plástico, no qual foi adicionado 50mL de solução do reagente bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 0,05 mol/L, sendo o frasco selado sob atmosfera de nitrogênio e mantido sob agitação constante por 24 horas à temperatura ambiente. O mesmo procedimento foi realizado para os demais reagentes.

Ao final do período as misturas foram filtradas e alíquotas de 10 mL de cada solução foram tituladas por retorno em equipamento titulador automático TitroLine Alpha, marca Schott-Gerate, aplicando a volumetria de neutralização, na obtenção das concentrações residuais das bases ou ácido.

A partir da diferença dos volumes da solução titulante gastos nos ensaios com e sem carvão (branco) e das concentrações das soluções padrão utilizadas, foram calculadas as concentrações dos grupos ácidos ou básicos, expressos em mmol/g.

4.3 ÁGUA DE ESTUDO

As soluções de água de estudo foram preparadas com água ultrapura e um volume definido de solução estoque do composto alvo. No total, foram preparadas 3 soluções, uma contendo apenas PFOA à uma concentração final de 600 $\mu\text{g/L}$, outra contendo apenas PFOS à uma concentração final de 600 $\mu\text{g/L}$, e uma terceira contendo os dois compostos à uma concentração final de 400 $\mu\text{g/L}$ de cada composto, perfazendo uma concentração total de 800 $\mu\text{g/L}$ de PFAS, conforme Tabela 4.1.

As concentrações foram definidas em função da faixa de trabalho do método analítico para quantificação dos PFAS e de ensaios realizados preliminarmente visando manter o percentual de remoção de PFAS entre 10% e 90%. O pH das soluções foi ajustado para 6,5

(condição ambiental relevante em águas naturais) por meio da adição de soluções de NaOH e HCl 0,1 M.

Tabela 4.1: Concentração de contaminantes nas águas de estudo.

Solução	PFOA (µg/L)	PFOS (µg/L)	PFAS total (µg/L)
Água de estudo 1 – AE1	600	0	600
Água de estudo 2 – AE2	0	600	600
Água de estudo 3 – AE3	400	400	800

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Inicialmente foram realizados ensaios cinéticos de adsorção visando entender o comportamento da adsorção do PFOA e do PFOS nos carvões de estudo CBAB e CPIN, bem como definir o tempo necessário para o equilíbrio do processo adsorptivo, o qual foi aplicado nos ensaios de adsorção no equilíbrio, realizados na sequência.

Todos os ensaios de adsorção foram realizados em agitador horizontal da marca Fanem, modelo 2540 - mantido em sala climatizada à cerca de 25°C, utilizando-se Erlenmeyers de 250 mL com volume solução de 100 mL, visando manter boa agitação da suspensão ao longo do tempo. Os erlenmeyers foram selados primeiramente com filme de vedação Parafilm M® e, em seguida, com filme plástico PVC a fim de evitar vazamentos e/ou evaporação das amostras.

4.4.1 Ensaios cinéticos de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade que as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Essa velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, peso molecular, solubilidade etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). A cinética de adsorção é de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento, pois é possível determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção.

Em um Erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 100 mL de solução de água de estudo, já contendo o contaminante e com o pH ajustado, e um volume de solução de suspensão de carvão ativado através de micropipeta, de forma a perfazer uma concentração final de 16 mg/L de carvão ativado para o ensaio com PFOA apenas (AE1), e de 10 mg/L para os ensaios contendo PFOS apenas (AE2), e contendo PFOA+PFOS (AE3). O Erlenmeyer foi selado e a solução mantida sob agitação e temperatura constantes até o término do ensaio (512 minutos), quando foi rompido o selo do frasco e retirada uma alíquota em seringa plástica de polipropileno de 50mL e conexão Luer Lock com o auxílio de uma microcânula 18g x 100mm, e filtrada em filtro para seringa Millex-GV com membrana de PVDF, 0,22 µm de poro e 13 mm de diâmetro da Merck Millipore® para um frasco plástico de polipropileno com tampa para posterior quantificação através de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas.

O procedimento foi repetido para cada carvão ativado (CBAB e CPIN) com cada uma das soluções de água de estudo (AE1-PFOA, AE2-PFOS e AE3-PFOA+PFOS), variando o tempo de contato em 12 intervalos: 0 (sendo o branco, sem adição de carvão ativado); 1; 2; 4; 8; 16; 32; 64; 128; 256; 512 e 1024 minutos, com objetivo de traçar a curva da cinética de adsorção. Os ensaios cinéticos para cada carvão foram realizados em duplicata. Cada conjunto carvão ativado/água de estudo/tempo de equilíbrio/duplicata gerou um ensaio que foi realizado em um Erlenmeyer individual, devidamente identificado, totalizando 144 amostras.

Verificou-se, através de experimentos preliminares, a assertividade na dosagem de carvão ativado através de micropipetagem da solução de suspensão, apesar de a massa de cada carvão não ter sido recuperada ao final dos ensaios cinéticos e de adsorção no equilíbrio.

Após a quantificação das concentrações dos PFAS nas amostras, a aderência dos dados obtidos foi testada com os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens utilizando os softwares OriginPro®, versão 2024b, da *OriginLab Corporation* e Excel® da *Microsoft*.

4.4.2 Ensaios de adsorção no equilíbrio

O procedimento experimental para avaliar quantitativamente a adsorção, realizado sob temperatura constante de cerca de 25°C, consistiu em colocar a solução contendo diferentes

concentrações de PFOA, de PFOS, ou de PFOA+PFOS, em contato com uma massa do carvão ativado (CBAB ou CPIN) até atingir o equilíbrio de adsorção (tempo definido na cinética de adsorção), ou seja, até que houvesse estabilidade na concentração do adsorvato na solução. Após filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução e a quantidade de solvato adsorvido. Os gráficos obtidos são denominados isotermas e podem se apresentar de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o processo de adsorção, as quais mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura.

Dessa forma, os ensaios de adsorção no equilíbrio foram conduzidos adotando-se o tempo de equilíbrio obtido nos ensaios de cinética de adsorção. Enquanto no ensaio de cinética de adsorção variou-se o tempo em 12 intervalos, mantendo-se a concentração constante, no ensaio de adsorção no equilíbrio fixou-se o tempo e variou-se a concentração em diversos níveis.

Para os ensaios envolvendo a AE1 (PFOA) e AE2 (PFOS), foram adotados 10 níveis de concentrações dos carvões ativados: 0; 2; 4; 8; 12; 16; 20; 24; 28 e 35 mg/L. Já para os ensaios com a AE3 (solução de PFOA+PFOS) foram utilizados 8 níveis de concentração: 0; 5; 10; 15; 20; 25; 30 e 35 mg/L.

Os experimentos foram realizados em duplicata, totalizando 72 ensaios com suas respectivas amostras, e, após quantificação, a aderência dos dados obtidos foi testada com os modelos de isotermas de adsorção de Freundlich e de Langmuir, utilizando os softwares OriginPro®, versão 2024b, da *OriginLab Corporation* e Excel® da *Microsoft*.

4.5 QUANTIFICAÇÃO DE PFAS

4.5.1 Determinação e quantificação do PFOA e do PFOS

Tomando por base uma otimização do método ASTM D7979, publicada pela Shimadzu, que propiciava a identificação e quantificação de 30 PFAS em uma corrida de 20 minutos, foram implementados, por adaptação, dois métodos por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (CLAE-MS), padrão ouro no quesito quantificação de

PFAS, no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), um para detecção e quantificação do PFOA e outro para o PFOS (Prakash *et al.*, 2017).

O sistema foi constituído por um cromatógrafo líquido da marca Agilent Technologies, modelo 1200 Series, equipado com um forno de coluna com controle de temperatura da marca Shimadzu, modelo CTO-20A, configurado para 40°C, e um detector espectrômetro de massas do tipo híbrido triplo quadrupolo linear / armadilha de íons da marca AB SCIEX, modelo QTRAP 3200. Foi utilizada uma coluna ACQUITY CSH fenil-hexil, 130Å, 1.7µm, 2.1mm x 100mm equipada com uma pré-coluna ACQUITY CSH fenil-hexil, 130Å, 1.7 µm, 2.1mm X 5 mm ambas da marca Waters.

Utilizou-se uma solução de 20 mmol de acetato de amônio em água ultrapura como fase móvel A e acetonitrila pura como fase móvel B. A vazão da fase móvel foi fixa de 200 µL/min com a proporção de fases mostradas na Tabela 4.2 e na Figura 4.1 para ambos os métodos:

Tabela 4.2: Configuração de proporção de fases.

Tempo (min)	Fluxo (µL/min)	Fase A (%)	Fase B (%)
0	200	90	10
0,5	200	70	30
2	200	2	98
3,5	200	2	98
4,1	200	90	10
5	200	90	10

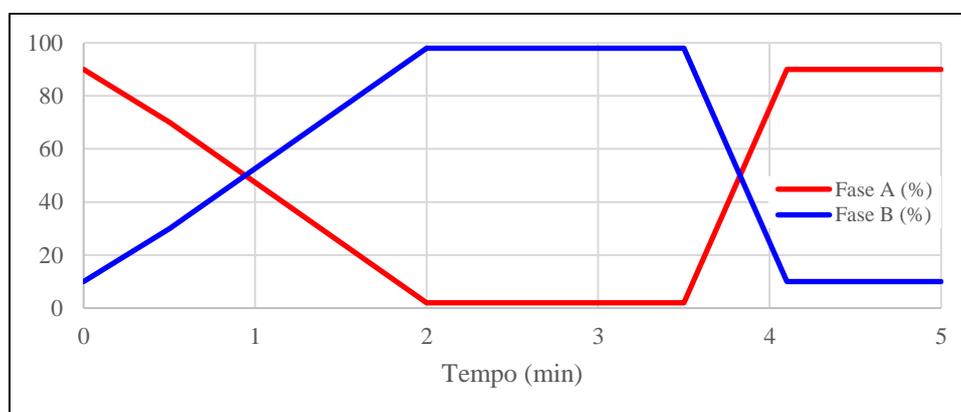


Figura 4.1 Gráfico do gradiente das fases móveis.

O espectrômetro de massas, equipado com fonte de ionização *electrospray* (ESI), operou em modo negativo com os parâmetros mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Parâmetros de operação do espectrômetro de massas.

Parâmetro	Valor para o PFOA	Valor para o PFOS
Cortina de gás	10 psi	10 psi
Gás de colisão	Médio	Médio
Voltagem do spray	-4.500 V	-4.000 V
Temperatura	500 °C	450 °C
Gás de aquecimento	15 psi	45 psi
Gás de nebulização	0 psi	45 psi

A Tabela 4.4 fornece os detalhes das condições instrumentais otimizadas por infusão direta: potencial de decomposição (DP), potencial de entrada (EP), energia de colisão (CE), potencial de saída da célula de colisão (CXP) e dwell time (ms). Destaca-se que cada analito foi quantificado por monitoramento de reações múltiplas (MRM), usando as transições dos íons produtos com m/z 368,7 para quantificar e m/z 168,7 para confirmar a identidade do PFOA; e m/z 80 para quantificar e m/z 99 para confirmar a identidade do PFOS.

Tabela 4.4: Condições otimizadas por infusão direta.

Analito	m/z em Q1	m/z em Q3	DP (V)	EP (V)	CE (V)	CXP (V)	Dwell time (ms)
PFOA	412,971	368,700	-25	-7,5	-16	-4	150
PFOA	412,971	168,700	-25	-7,5	-24	0	150
PFOS	498,900	80,100	-50	-10	-52	-5	150
PFOS	498,900	99,100	-50	-10	-52	-5	150

O volume injetado de amostra por corrida foi de 20 μ L realizada de forma manual em loop com volume conhecido operado em conjunto com uma válvula Valco de 8 portas e 2 posições da marca Vici.

Isto posto, para garantir a confiabilidade dos métodos, ambos foram validados analiticamente. Parâmetros como faixa de trabalho e linearidade, seletividade, limite de

quantificação, limite de detecção e viés foram adotados no processo de validação dos métodos.

Previamente aos experimentos, frascos de diferentes materiais foram testados para recuperação de PFOA e PFOS, sendo os frascos de polipropileno (PP) escolhidos por demonstrarem adsorção insignificante dos PFAS - menor que o LOQ do método de quantificação utilizado - nas condições do estudo.

4.5.2 Validação dos Métodos Analíticos de quantificação do PFOA e do PFOS

Os métodos analíticos para detecção e quantificação do PFOA e do PFOS foram validados segundo o “Guia de Laboratório para Validação de Métodos Analíticos” da *Eurachem* (Magnusson e Örnemark, 2014).

A faixa de concentração utilizada nos métodos analíticos de quantificação variou de 1 a 200 µg/L, tanto para o PFOA quanto para o PFOS sendo utilizado, para tanto, equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (CLAE-MS) conforme já apresentado no tópico 4.5.1. Foram analisadas as seguintes características de desempenho: faixa de trabalho e linearidade; seletividade; limite de detecção (LOD); limite de quantificação (LOQ) e viés.

4.5.2.1 Faixa de trabalho e linearidade

Definida como o intervalo de concentração em que o método fornece resultados com uma incerteza aceitável, a faixa de trabalho, que deve apresentar linearidade, foi testada entre 1 e 200 µg/L. Foi adotada uma única faixa de concentração que compreendeu os valores de 1; 5; 10; 30; 50; 70; 100; 150 e 200 µg/L. O coeficiente de determinação (R^2) $\geq 0,99$ do ajuste linear dos dados foi adotado como critério de linearidade.

4.5.2.2 Seletividade

Os testes de seletividade foram realizados empregando a água do Lago Paranoá em Brasília/DF como matriz de água bruta. Previamente, dois litros de água coletada à margem

do lago foram filtrados em membrana de acetato celulose com tamanho de poro de 0,22 μm e reservados para os ensaios.

As amostras foram preparadas em conjuntos de forma a se obter uma amostra de água do lago filtrada sem adição alguma e uma amostra similar, porém, com a adição do analito na concentração de 100 $\mu\text{g/L}$. A análise se baseou na comparação das leituras dos resultados das amostras com e sem adição dos analitos, avaliando as interferências causadas pela nova matriz.

4.5.2.3 Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ)

Limite de detecção (LOD) é a mínima concentração do analito que pode ser detectada pelo método analítico em um dado nível de confiança, já o limite de quantificação (LOQ) é a mínima concentração do analito que pode ser quantificada com incerteza de medição aceitável. Dessa forma, a menor concentração da faixa de trabalho dos métodos (1,0 $\mu\text{g/L}$) foi utilizada para a definição dos limites de detecção e quantificação.

Na prática, para cada método (PFOA e PFOS), 10 amostras de matriz de água ultrapura foram enriquecidas com a concentração de 1 $\mu\text{g/L}$ e quantificadas pelos seus respectivos métodos. O desvio padrão da média das concentrações medidas foi corrigido pelo número de medições para cada amostra, 3 no caso de triplicatas.

Para o cálculo do LOQ utilizou-se o desvio padrão obtido no teste LOD, multiplicado pelo fator k de quantificação, convencionado como 10 pela IUPAC.

4.5.2.4 Viés

O viés é a expressão de quão próxima a média dos resultados produzidos pelo método está de um valor de referência. Foi definido como aceitável o viés na faixa entre 70% e 120% em termos da recuperação aparente, em que a recuperação aparente é a razão entre a média dos valores de concentração do analito obtidos na análise da amostra e o valor de concentração de referência (Schoenau, 2019).

Os ensaios para se avaliar o viés para cada método foram realizados utilizando 10 amostras de matriz de água ultrapura enriquecidas com 100 µg/L de cada analito e analisando-as pelos seus respectivos métodos em triplicata. O valor médio para as amostras foi comparado com o valor de referência e expresso em forma de porcentagem deste.

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados colhidos ao longo do trabalho, em suas diversas etapas, foram manuseados e tratados estatisticamente através de médias, desvios padrões, coeficiente de variância, coeficientes de determinação e análise da variância (ANOVA).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização dos materiais adsorventes, à validação dos métodos analíticos para quantificação do PFOA e do PFOS e aos ensaios cinéticos de adsorção e de adsorção no equilíbrio dos carvões estudados.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Os dois carvões que compuseram o presente estudo foram: um carvão produzido a partir de endocarpo do coco de babaçu, denominado CBAB, e um carvão produzido a partir de madeira *pinus*, denominado CPIN.

5.1.1 Análise termogravimétrica (TGA) e Análise térmica diferencial (DTA)

As curvas TGA e DTA do CPIN são apresentadas na Figura 5.1. Na curva TGA, são visualizadas duas etapas: uma primeira etapa com perda de massa de cerca de 1%; e uma segunda etapa com uma perda de massa, entre 450 °C até 900 °C de cerca de 44%. A curva DTA apresenta um evento exotérmico representado pelo pico próximo a 600 °C. A análise empregando a associação das técnicas é importante para a caracterização da amostra estudada, uma vez que as curvas DTA evidenciam os eventos físicos que não envolvem perda de massa.

Analisando as curvas apresentadas na Figura 5.1 observa-se através da curva TGA que o carvão de *pinus* é estável até a temperatura de cerca de 450 °C. Entre 25 °C e 100 °C, observa-se uma pequena perda de massa de cerca de 1% característica da desidratação da amostra, evento indicado na curva DTA pelo pico inicial endotérmico. Entre 300 °C e com ápice próximo a 600 °C, a curva DTA evidencia um evento fortemente exotérmico, correspondendo à degradação do material carbonáceo da amostra.

Mopoung e Dejang (2021) encontraram resultados de TGA com o mesmo comportamento descrito neste trabalho para carvão ativado oriundo de madeira *pinus*. Os autores afirmam que o comportamento das curvas suaves e contínuas é característico de materiais com alto teor de carbono e poucas impurezas.

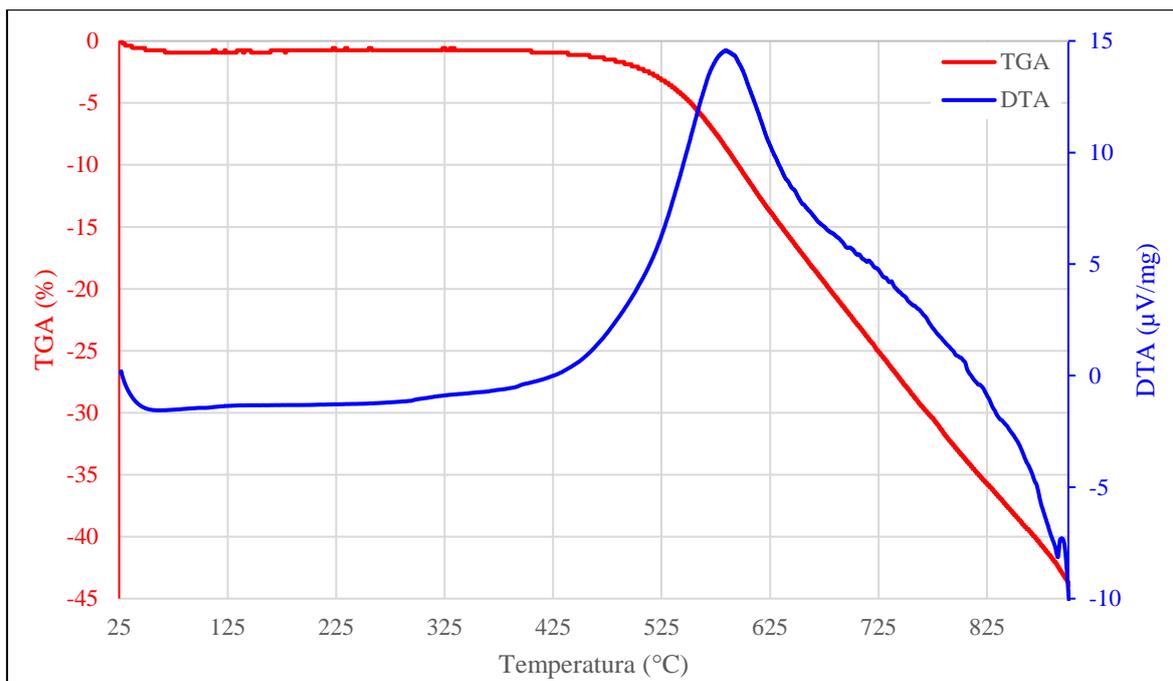


Figura 5.1: Curvas TGA e DTA do CPIN na razão de 10°C/min.

Na Figura 5.2, são apresentadas as curvas TGA e DTA do CBAB. Na curva TGA também são visualizadas duas etapas: uma primeira com perda de massa de 1,3%; e uma segunda, com uma perda de 19,8%.

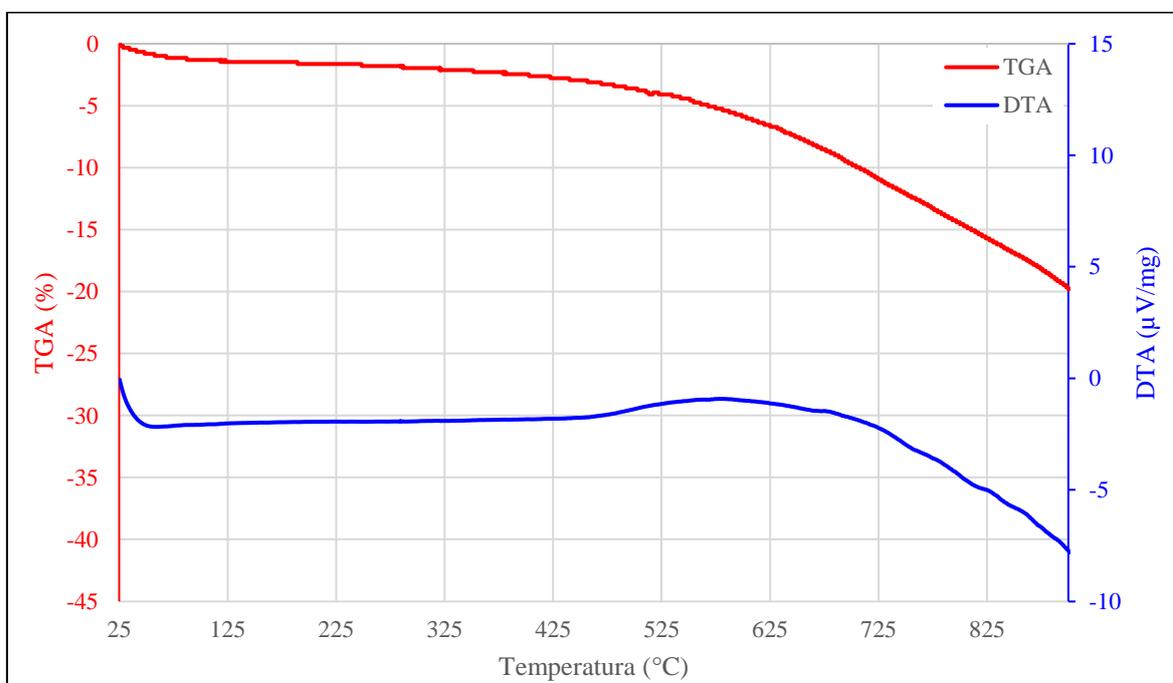


Figura 5.2: Curvas TGA e DTA do CBAB na razão de 10°C/min.

Da Figura 5.2, observa-se, na curva TGA, que a perda de massa é mais suave quando comparada ao CPIN, indicando certa estabilidade do carvão de babaçu até 300 °C e uma perda de massa mais significativa entre 450 °C e 900 °C de 19,8%. A curva DTA indica um processo endotérmico na fase inicial (até 50 °C), que corresponde à fase de desidratação da amostra, e um processo levemente exotérmico entre 450 °C e 650 °C.

Salgado *et al.* (2018), ao analisar a curva TGA de carvões ativados sintetizados a partir de endocarpo de Babaçu na faixa de temperatura de 700°C a 800°C, encontraram que a decomposição termal destes iniciou próximo de 340°C, estabilizando próximo a 600°C. Os autores afirmaram que a estabilidade mantida a altas temperaturas se deve ao material utilizado para a síntese, como é o caso do endocarpo do Babaçu, que é a parte mais resistente do fruto, possuindo alto teor de lignina em sua composição.

Diante do exposto, sendo usual tal caracterização em materiais adsorventes carbonáceos na literatura, os dados aqui levantados para ambos os carvões servem como base de comparação entre estes e demais materiais em futuras comparações.

5.1.2 pH e pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Na Figura 5.3, são apresentados os resultados para o ensaio de levantamento do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos carvões CPIN e CBAB.

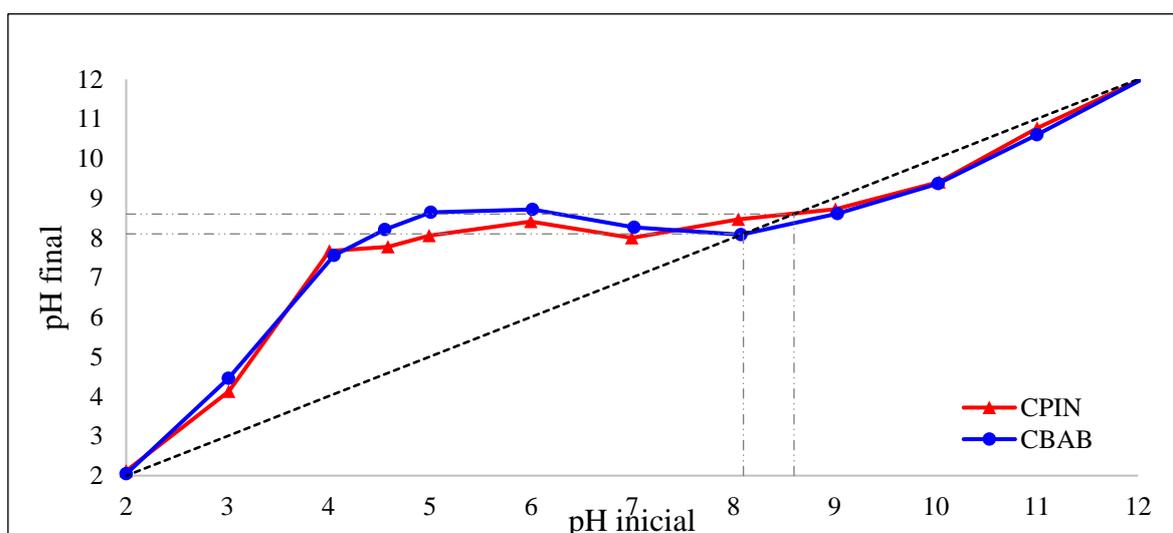


Figura 5.3: Gráfico do ensaio para levantamento do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}).

Na Tabela 5.1 são apresentados os valores de pH e pH_{PCZ} dos dois carvões analisados. Observa-se que ambos possuem caráter alcalino com valores de pH e pH_{PCZ} não distantes. O CBAB apresentou o maior pH e menor pH_{PCZ} , com valores de 9,6 e 8,1, respectivamente, já o CPIN apresentou o menor pH e o maior pH_{PCZ} , com valores de 8,5 e 8,6, respectivamente.

Tabela 5.1: Valores de pH e do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) de cada carvão ativado.

Carvão	pH	pH_{PCZ}
CBAB	9,6	8,1
CPIN	8,5	8,6

O pH e pH_{PCZ} são características elétricas intrínsecas da superfície dos carvões e se faz necessário entendê-las a fim de postular hipóteses sobre os possíveis mecanismos e interações atuantes na adsorção dos PFAS nos carvões estudados.

De acordo com Villacañas *et al.* (2006), a basicidade dos carvões ativados pode ser atribuída à presença de grupos funcionais e/ou estruturas do tipo carbonila, pirona e cromeno. Dessa forma, infere-se a presença de tais grupos funcionais na superfície dos carvões ativados CBAB e CPIN estudados, sendo essa hipótese mais bem elucidada no tópico 5.1.3.

Em pesquisa conduzida por Eun *et al.* (2022), foram estudados carvões ativados comerciais derivados de diferentes materiais lignocelulósicos e os resultados obtidos revelaram que, ainda que sintetizados a partir de mesmo material precursor (material lignocelulósicos), tais carvões apresentaram no trabalho características completamente diferentes, não somente em função da biomassa de síntese, mas também devido ao processo de ativação, catalisadores utilizados, temperatura de síntese e ativação e atmosfera do processo, dentre outros. Eun *et al.* (2022) encontraram valores de pH de 3,9 e 10 em carvões sintetizados a partir do mesma matéria-prima.

De forma prática, a adsorção dos PFAS em adsorventes pode se dar por meio de interações eletrostáticas, por meio da ocorrência de dois fatores: se por um lado, em soluções com $pH < pH_{PCZ}$ dos adsorventes, a superfície dos adsorventes se torna carregada positivamente; por outro, adsorvatos com pK_a abaixo do pH da solução estarão predominantemente em suas formas ionizadas, predominantemente carregadas negativamente. Dessa forma, a junção

dessas características pode promover uma atração eletrostática que favorece a adsorção dos PFAS no adsorvente. É provável que nas condições experimentais adotadas no presente estudo essas interações predominem e, portanto, espera-se que: o CPIN apresente maior potencial de adsorção por interações eletrostáticas por possuir um pH_{PCZ} maior (8,62 pH_{PCZ}) que o CBAB (8,07 pH_{PCZ}) e ambos maior que o pH da solução nos ensaios de adsorção realizados (6,5 pH); e que o PFOS tenha maior potencial de ser atraído ao adsorvente por possuir um pK_a menor (0,14 pK_a) que o PFOA (2,5 pK_a).

5.1.3 Características ácido-base da superfície

A Tabela 5.2 sintetiza os resultados das análises de grupos funcionais realizadas para ambos os carvões. Nela é possível identificar que o CBAB apresenta maior concentração de grupos básicos (0,914 mmol/g) que o CPIN (0,814 mmol/g), e que ambos os carvões apresentam quantidade de grupos funcionais na seguinte ordem de abundância: grupos básicos > grupos carboxílicos > grupos fenóis > grupos lactonas.

Tabela 5.2: Grupos funcionais de superfície

Carvão	Grupos Carboxílicos (mmol/g)	Grupos Lactonas (mmol/g)	Grupos Fenóis (mmol/g)	Grupos Básicos (mmol/g)
CBAB	0,107	0,013	0,102	0,914
CPIN	0,123	0,029	0,085	0,814

A análise dos dados corrobora os resultados obtidos nos ensaios de pH, uma vez que valores de pH elevados estão associados com a predominância de grupos básicos em relação aos ácidos na superfície do carvão (3,4 vezes no CPIN e 4 vezes no CBAB). Dessa forma, o CBAB, por possuir mais grupos básicos que ácidos em sua superfície, e em proporção maior que o CPIN, apresenta o maior valor de pH (CBAB 9,6 pH e CPIN 8,5 pH).

5.1.4 Isotermas de adsorção e dessorção em nitrogênio líquido a 77K

De acordo com Donati *et al.* (1994), a máxima adsorção de um carvão ativado é proporcional ao valor da área superficial dentro dos poros que estão acessíveis para que a adsorção ocorra, além de que o tamanho do poro influencia na possibilidade ou não do acesso da molécula a ser adsorvida (em função da sua dimensão) aos sítios de adsorção.

A Figura 5.4 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas para os carvões CPIN e CBAB.

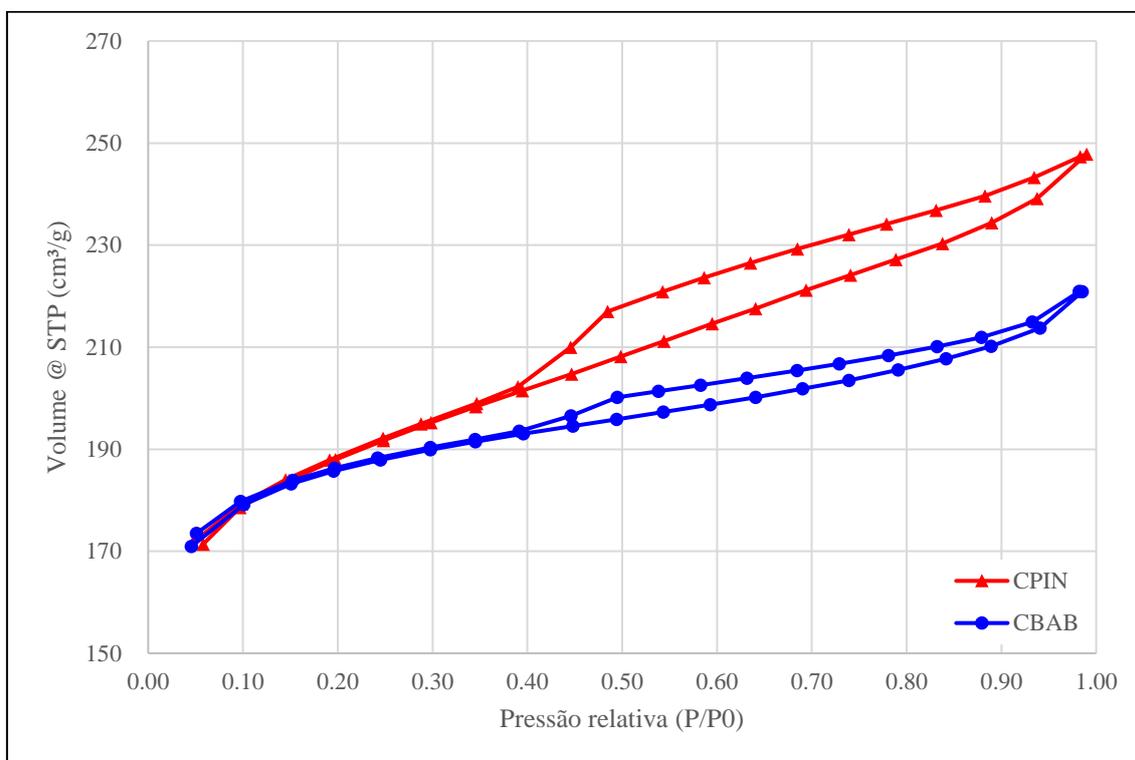


Figura 5.4: Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o CPIN e CBAB.

De acordo com a IUPAC isotermas do tipo IV são comuns em materiais micro e mesoporosos, e ainda, histereses com *loop* tipo H4 são frequentemente associadas a poros estreitos em forma de fenda (Sing, 1984; Thommes *et al.*, 2015). Dessa forma, podemos inferir que ambos os carvões apresentam micro e mesoporosidade desenvolvidas e que o CPIN apresenta uma mesoporosidade maior que o CBAB, incluindo a presença de poros em forma de fenda.

A Tabela 5.3 sintetiza as propriedades calculadas pelo equipamento a partir das isotermas obtidas.

Tabela 5.3: Propriedades texturais dos carvões ativados.

Carvão	Área Superficial (m²/g)	Volume do poro (cm³/g)	Diâmetro médio do poro (nm)
CPIN	588	0,285	0,3676
CBAB	575	0,283	0,3676

Da Tabela 5.3 observa-se que o CPIN apresenta maior área superficial (588 m²/g) que o CBAB (575 m²/g), bem como maior volume de poros (CPIN 0,285 cm³/g > CBAB 0,283 cm³/g), ainda que de forma discreta. O diâmetro médio dos poros foi igual para os dois carvões, com valor de 0,3676 nm.

Por uma característica do equipamento utilizado, que informa apenas o diâmetro médio dos microporos, não se pôde estimar o diâmetro dos demais poros. Apesar disso, sabendo-se que o tamanho das moléculas de PFOA e PFOS estão entre 1 nm e 1,2 nm, respectivamente, é de se esperar que carvões com maior mesoporosidade (2–50nm) adsorvam melhor estes compostos, uma vez que, no caso de adsorventes com elevada proporção de microporos (<2 nm), ocorreria grande adsorção de PFAS na superfície externa ao invés de se difundir nos poros internos, resultando em maior tendência de dessorção, diminuindo assim a eficiência de adsorção.

Salgado *et al.* (2018) encontraram valores médios de área superficial de 543 m²/g, volume de poro de 0,19 cm³/g e diâmetro de 1,6 nm, para carvões sintetizados a partir de endocarpo de Babaçu e ativados com CO₂. Já Da Silva Lima *et al.* (2023) encontraram valores de área superficial de 857 m²/g e 0,674 cm³/g de volume de poro com diâmetro de poro de 3,2 nm, também para carvão ativado de Babaçu. Para carvões ativados de madeira *pinus*, Mopoung e Dejang (2021) encontraram valores de área superficial de 673 m²/g. Já Tancredi *et al.* (2004), avaliando características texturais dos carvões encontraram área superficial BET de 590 m²/g e volume de microporos de 0,25 cm³/g. Os valores encontrados para o presente estudo são próximos aos da literatura, indicando a faixa típica das propriedades texturais de carvões ativados fisicamente utilizados como adsorventes.

5.1.5 Número de iodo

O número ou índice de iodo está relacionado à microporosidade do carvão ativado, uma vez que a molécula de iodo requer poros com abertura inferior a 1 nm para ser adsorvida (El-Hendawy *et al.*, 2001). Os valores obtidos nas análises de Número de Iodo para ambos os carvões são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Número de Iodo das amostras de carvão ativado.

Carvão ativado	Número de Iodo (mg/g)
CPIN	697
CBAB	684

Observa-se que o CPIN apresenta maior número de Iodo com valor de 697 mg I₂/g, ficando o CBAB em segunda posição com 684 mg I₂/g. Os resultados são compatíveis com os obtidos pelas isotermas de adsorção e dessorção em nitrogênio apresentados no item anterior, que reporta a área superficial, especialmente de microporos, e indica que a diferença entre a área superficial BET do CPIN é superior 2% ao CBAB. De forma similar, o número de Iodo do CPIN é superior 2% ao CBAB, indicando a mesma proporção entre os carvões. Destaca-se que Mopoung e Dejang (2021) encontraram valor de número de Iodo de 677 mg I₂/g para o carvão ativado de madeira *pinus* por eles estudados.

5.2 QUANTIFICAÇÃO DE PFAS

5.2.1 Validação dos métodos analíticos de quantificação do PFOA e do PFOS

Os métodos analíticos para detecção e quantificação do PFOA e do PFOS foram validados segundo o “Guia de Laboratório para Validação de Métodos Analíticos” da *Eurachem* (Magnusson e Örnemark, 2014).

Devido a características do equipamento utilizado, a faixa de concentração empregada nos métodos analíticos de quantificação variou de 1 a 200 µg/L tanto para o PFOA quanto para o PFOS, sendo utilizado, para tanto, equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência acoplado à espectrometria de massas Tandem (CLAE-MS), conforme já apresentado no item 4.5.1. Foram analisadas as seguintes características de desempenho: faixa de trabalho e linearidade; seletividade; limite de detecção (LOD); limite de quantificação (LOQ) e viés.

5.2.1.1 Faixa de trabalho e linearidade

A Figura 5.5 apresenta o gráfico relativo à faixa de trabalho para o PFOA em que C_m é a concentração de PFOA reportada pelo método e C_e é a concentração de PFOA esperada do padrão analisado. De forma similar, a Figura 5.6 exhibe o gráfico para a faixa de trabalho para

o PFOS, em que C_m é a concentração de PFOS reportada pelo método e C_e é a concentração de PFOS esperada do padrão analisado.

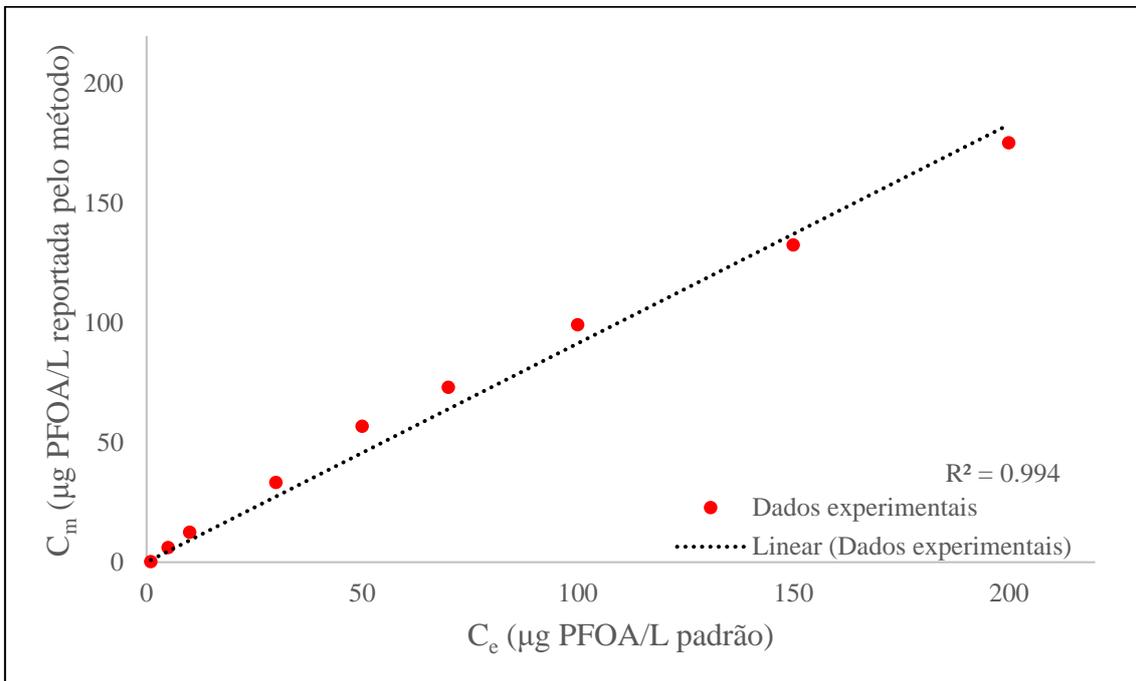


Figura 5.5: Faixa de trabalho e linearidade para o método analítico de quantificação do PFOA.

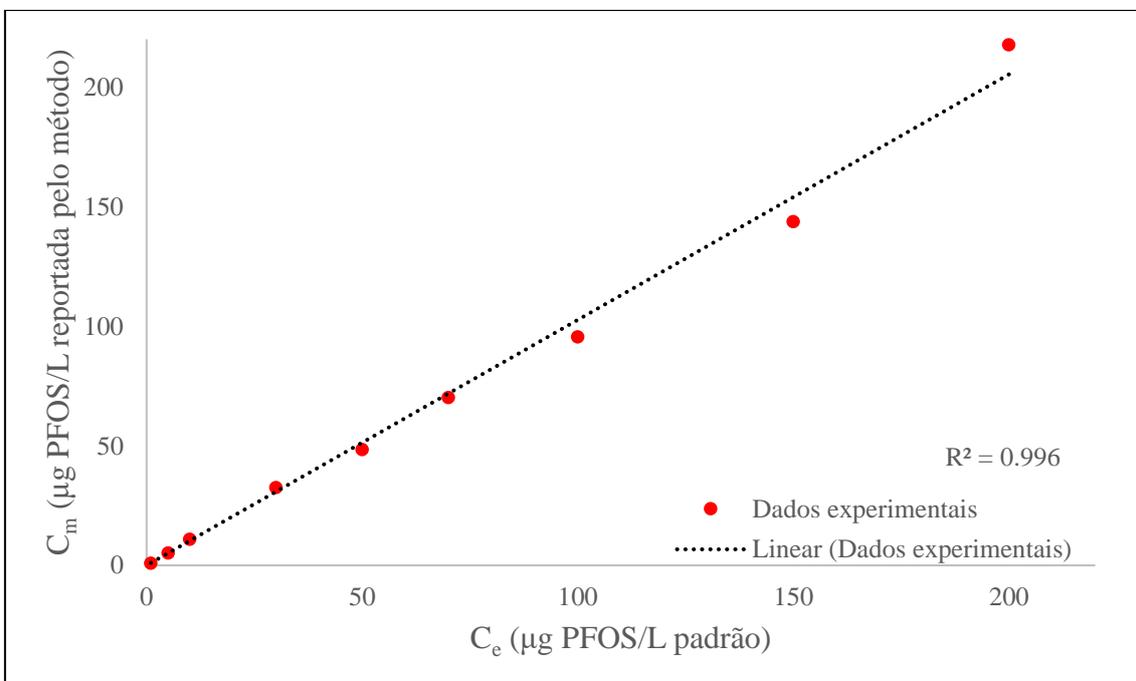


Figura 5.6: Faixa de trabalho de concentrações média e alta e linearidade para o método analítico de quantificação do PFOS.

Observa-se que o critério estabelecido, de o R^2 ser maior ou igual a 0,99, é cumprido para ambos os métodos, PFOA e PFOS, nas faixas de trabalho de 1 a 200 $\mu\text{g/L}$. O método analítico de quantificação de PFOA resultou um R^2 de 0,994 e o método analítico de quantificação de PFOS, um R^2 de 0,996. Dessa forma, a partir da obtenção dos coeficientes de determinação para cada método, assume-se que os métodos podem ser utilizados para quantificar ambos compostos no intervalo de concentrações especificado (1 a 200 $\mu\text{g/L}$).

5.2.1.2 Seletividade

Com o objetivo de avaliar o comportamento dos métodos e analitos quando da presença de interferentes, testes foram realizados com a água do Lago Paranoá previamente filtrada como matriz. Os resultados de concentração de PFOA para as três leituras de cada amostra, bem como a média dos valores são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Valores de concentração obtidos no teste de seletividade do método de quantificação de PFOA.

Matriz	PFOA leitura 1 ($\mu\text{g/L}$)	PFOA leitura 2 ($\mu\text{g/L}$)	PFOA leitura 3 ($\mu\text{g/L}$)	Média ($\mu\text{g/L}$)
Água do lago com analito adicionado	17,3	17,5	17,2	17,3
Água do lago sem analito	0,0	0,0	0,0	0,0

Os testes de seletividade indicam que o método analítico para quantificação de PFOA confirma a identidade do analito. No entanto, quando submetido a interferências da água do lago Paranoá, sua capacidade de medir o analito isoladamente é diminuída. As interferências presentes no meio causaram redução de 82,7% na concentração medida de PFOA, ou ainda, uma redução de 82,7 $\mu\text{g/L}$ quando da adição, em matriz água do Lago Paranoá, de 100 $\mu\text{g/L}$ de PFOA.

Os resultados de concentração de PFOS para as três leituras de cada amostra, bem como a média dos valores são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Valores de concentração obtidos no teste de seletividade do método de quantificação de PFOS.

Matriz	PFOS leitura 1 (µg/L)	PFOS leitura 2 (µg/L)	PFOS leitura 3 (µg/L)	Média (µg/L)
Água do lago com analito adicionado	56,3	58,7	55,3	56,8
Água do lago sem analito	0,0	0,0	0,0	0,0

Os testes de seletividade indicam que o método analítico para quantificação de PFOS também confirmam a identidade do analito. No entanto, quando submetido a interferências, sua capacidade de medir o analito isoladamente é diminuída, similarmente ao PFOA. As interferências presentes no meio causaram redução de 43,2% na concentração medida de PFOS, ou ainda, uma redução de 43,2 µg/L quando da adição, em matriz água do Lago Paranoá, de 100 µg/L de PFOS.

Dessa forma, conforme relatado, os métodos analíticos para quantificação do PFOA e do PFOS confirmaram a identidade dos analitos, e, quando submetidos a interferências, tiveram suas capacidades de medição atenuadas, porém não suprimidas. Visto que, no presente trabalho, a totalidade dos ensaios de adsorção foram realizadas com matriz de água ultrapura, essa limitação analítica não impactou na quantificação de ambos contaminantes. Destaca-se a necessidade de aprimorar os métodos analíticos para sua utilização em trabalhos futuros com outras matrizes de água.

5.2.1.3 Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ)

A Tabela 5.7 apresenta os resultados obtidos para a concentração média de PFOA, bem como os limites de detecção e quantificação do respectivo método. Já a Tabela 5.8 exibe os resultados, de forma similar à anterior, porém, com valores para o método de quantificação do PFOS.

Tabela 5.7: Limites de quantificação e detecção para o método de quantificação do PFOA.

Amostra	PFOA ($\mu\text{g/L}$)	
1	0,11	$n = 3$ $S_0 = 0,035$ $S'_0 = 0,020$ $\text{LOD} = 0,06 \mu\text{g/L}$ $\text{LOQ} = 0,20 \mu\text{g/L}$ $\alpha (p < 0,05)$: sem diferença significativa Valor de $p = 0,07$
2	0,08	
3	0,12	
4	0,18	
5	0,12	
6	0,09	
7	0,07	
8	0,07	
9	0,10	
10	0,04	

Tabela 5.8: Limites de quantificação e detecção para o método de quantificação do PFOS.

Amostra	PFOS ($\mu\text{g/L}$)	
1	0,75	$n = 3$ $S_0 = 0,077$ $S'_0 = 0,044$ $\text{LOD} = 0,13 \mu\text{g/L}$ $\text{LOQ} = 0,44 \mu\text{g/L}$ $\alpha (p < 0,05)$: sem diferença significativa Valor de $p = 0,11$
2	0,74	
3	0,82	
4	0,67	
5	0,63	
6	0,88	
7	0,83	
8	0,76	
9	0,71	
10	0,85	

Os resultados foram avaliados estatisticamente por análise de variância (ANOVA), com nível de significância (α) de 0,05. Dado que o nível de significância define o grau de confiança necessário para rejeitar um teste estatístico, se o valor de p obtido no teste estatístico for menor ou igual a 0,05, considera-se o resultado estatisticamente significativo, e rejeita-se a hipótese H_0 com 95% de confiança. Como pôde ser evidenciado, para ambos os métodos, a análise de variância apontou não haver diferenças significativas entre as médias.

5.2.1.4 Viés

A Tabela 5.9 exibe os resultados obtidos para a concentração média do PFOA em cada amostra, a recuperação aparente de forma percentual, o viés e o nível de significância entre as médias das amostras. Já a Tabela 5.10, de forma similar, exibe os mesmos resultados, porém, para o método de quantificação do PFOS.

Tabela 5.9: Viés obtido para o método de quantificação do PFOA.

Valor de referência ($\mu\text{g/L}$)	Média das medições ($\mu\text{g/L}$)	R (%)	b (%)	Valor de p	α ($p < 0,05$)
100,0	95,8	95,8	-4,2	0,795	sem diferença significativa

Tabela 5.10: Viés obtido para o método de quantificação do PFOS.

Valor de referência ($\mu\text{g/L}$)	Média das medições ($\mu\text{g/L}$)	R (%)	b (%)	Valor de p	α ($p < 0,05$)
100,0	96,2	96,2	-3,8	0,160	sem diferença significativa

Observa-se que o critério de aceite (viés na faixa entre 70% e 120%) foi atendido para ambos os métodos com recuperações aparentes de 95,8% para o PFOA e 96,2% para o PFOS. A análise estatística de variância (ANOVA) mostrou não haver diferenças significativas entre as médias.

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.3.1 Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados conforme procedimento descrito no item 4.4.1 e as 144 amostras geradas foram quantificadas em duplicata. Os resultados das concentrações, expressos como fração remanescente (C/C_0), foram plotados em função do tempo para cada carvão ativado (CPIN e CBAB) e água de estudo - AE1/PFOA (Figura 5.7), AE2/PFOS (Figura 5.8) e AE3/PFOA+PFOS (Figura 5.9).

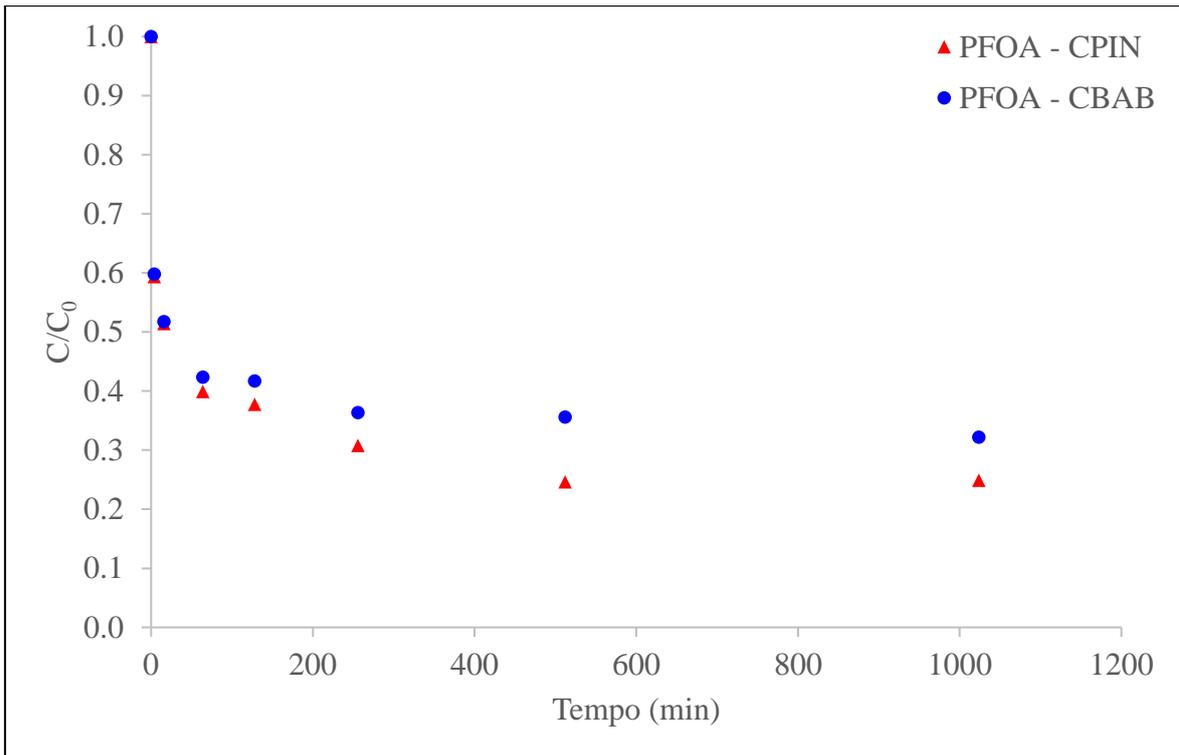


Figura 5.7: Variação do valor médio da fração remanescente (C/C_0) com o tempo para o PFOA na AE1 ($C_0=600\mu\text{g/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$).

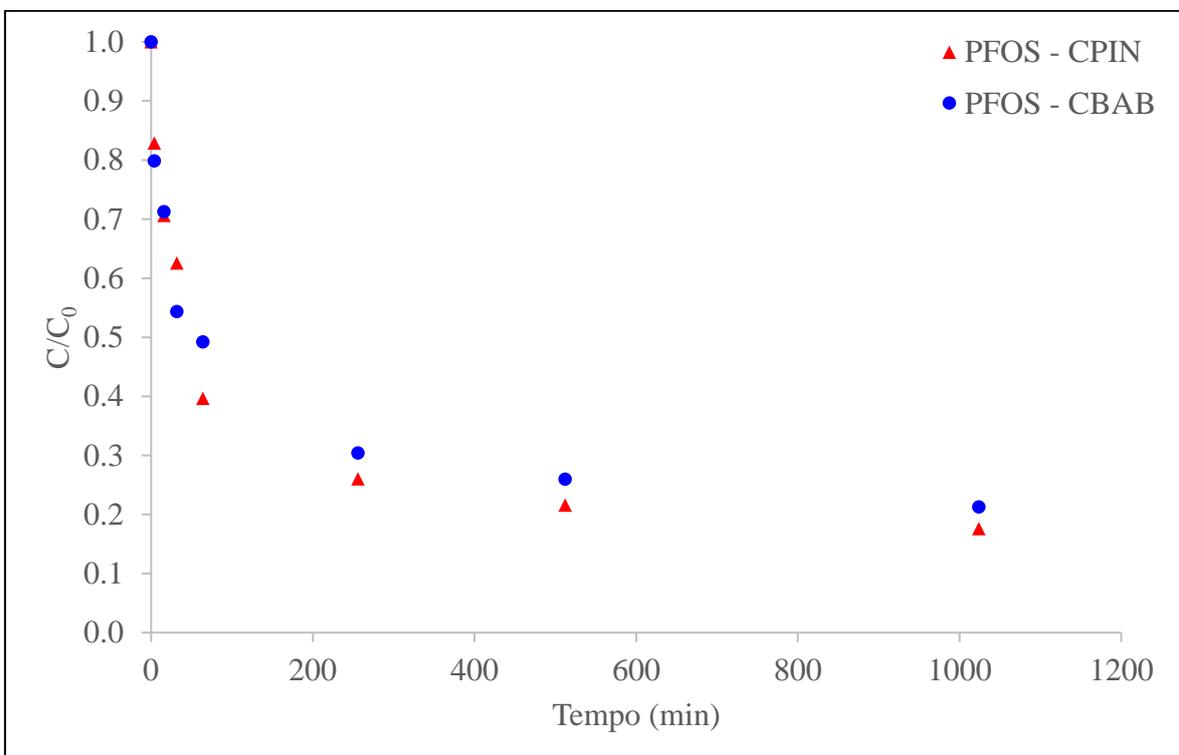


Figura 5.8: Variação do valor médio da fração remanescente (C/C_0) com o tempo para o PFOS na AE2 ($C_0=600\mu\text{g/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$).

Os dados dos ensaios com AE1 (Figura 5.7) mostram reduções dos níveis de PFOA de 75% e 65% para os carvões CPIN e CBAB, respectivamente, atingidas no tempo de 512 minutos. Já os ensaios realizados com AE2 (Figura 5.8) exibem reduções dos níveis de PFOS de 78% e 74% para os carvões CPIN e CBAB, respectivamente, atingidas também no tempo de 512 minutos. Assim, no tempo de 512 minutos, observa-se que o CPIN apresenta um maior potencial de remoção de PFOA e PFOS que o CBAB.

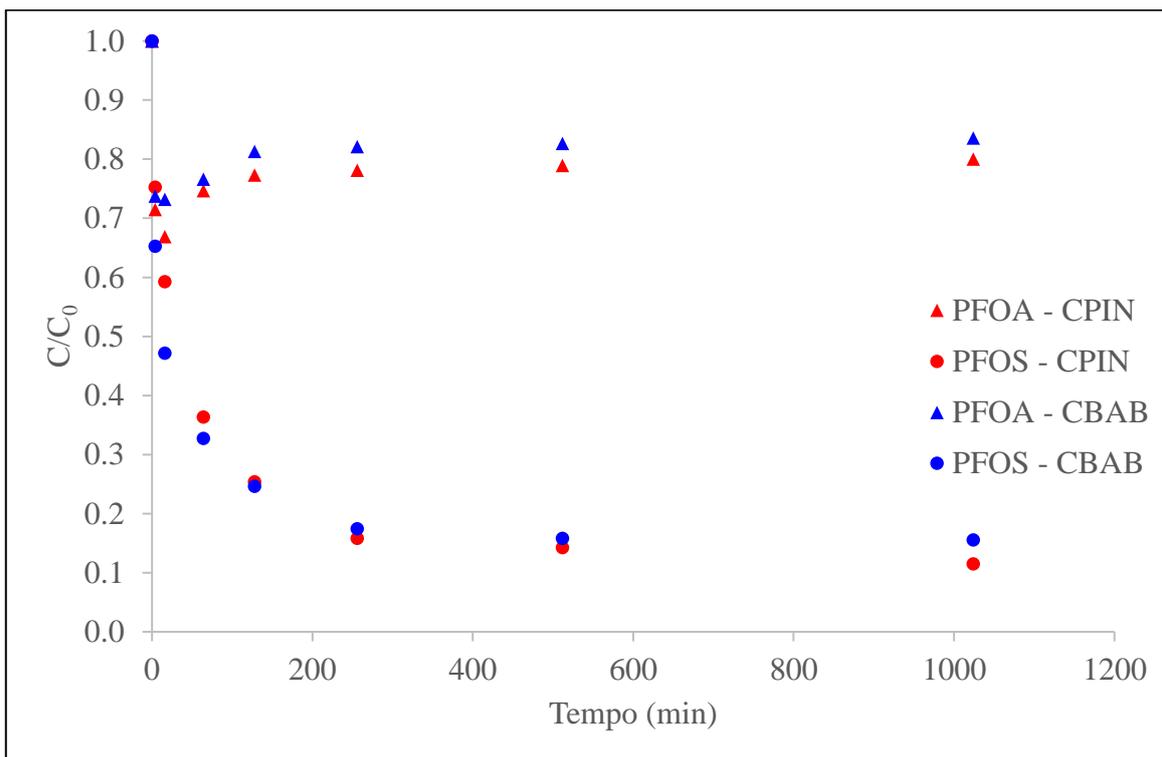


Figura 5.9: Variação do valor médio da fração remanescente (C/C_0) com o tempo para o PFOA e o PFOS na AE3 ($C_0=400\mu\text{g PFOA/L} + 400\mu\text{g PFOS/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$).

Os ensaios realizados com a AE3 contendo tanto PFOA como PFOS exibem, por meio da Figura 5.9, dois comportamentos distintos: para o PFOS são percebidas reduções na concentração de 86% para o CPIN e 84% para o CBAB; já para o PFOA o comportamento inicial são reduções de 28% e 26%, seguidas de um incremento nas concentrações residuais com valores finais de 21% e 17% para os carvões CPIN e CBAB, respectivamente. Apesar do comportamento diferente do PFOA em relação ao PFOS, nestes ensaios, importa, nessa etapa da análise, que ambos atingiram significativo equilíbrio no tempo de 512 minutos (8,53 horas).

A partir dos resultados obtidos nos ensaios cinéticos realizados, o tempo de 512 minutos foi definido como o tempo de equilíbrio a ser adotado nos ensaios de adsorção obtenção das isothermas de adsorção.

Importante mencionar que os tempos de equilíbrio reportados na literatura variam significativamente em função das condições experimentais de cada trabalho e do carvão ativado utilizado. O menor tempo de equilíbrio para o PFOA e PFOS, 5 horas, foi relatado por Punyapalakul *et al.* (2013). O estudo foi realizado com concentrações de 300 mg/L de PFOA, 300 mg/L de PFOS, 335 mg/L de carvão ativado pulverizado, em pH 7,0 a 25°C. Por outro lado, Yu *et al.* (2009) encontraram tempo de equilíbrio de 12 horas para os mesmos compostos em ensaios realizados com 50 mg/L de PFOA, 50 mg/L de PFOS, 100 mg/L de carvão ativado pulverizado, em pH 7,2 a 25°C. Já Wang *et al.* (2016) obtiveram tempo de equilíbrio de 36 horas para o PFOA e PFOS em ensaio realizado com 259 mg/L de PFOA, 415 mg/L de PFOS, e 335 mg/L de carvão ativado pulverizado, em pH 6,0 à temperatura ambiente. Interessante observar que os ensaios citados foram realizados com concentrações da ordem de miligramas por litro.

5.3.2 Aplicação dos modelos cinéticos de adsorção

Os dados experimentais alcançados nos ensaios cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO) com o intuito de se verificar a ordem da cinética do processo para cada contaminante e se obter a constante da taxa de adsorção dos contaminantes tanto separados como combinados em cada CA. Apesar de se ter levantado metodologia para ajuste aos modelos lineares na revisão bibliográfica, nessa etapa buscou-se o ajuste dos dados experimentais aos modelos não linearizados, visto que, segundo Lin e Wang (2009), essas formas evitam distorções nos valores dos parâmetros cinéticos, promovendo um melhor ajuste dos dados experimentais.

Na Tabela 5.11, são apresentados os resultados obtidos para as águas de estudo 1 (PFOA) e 2 (PFOS) após o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens. Na Figura 5.10, são ilustrados os dados experimentais dos ensaios com AE1 (PFOA) e AE2 (PFOS) para o carvão ativado CPIN com seus respectivos ajustes aos modelos cinéticos. A Figura 5.11 apresenta as informações de forma semelhante, porém, para o carvão ativado CBAB.

Tabela 5.11: Parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens para a AE1 (PFOA) e AE2 (PFOS), utilizando os carvões ativados CPIN e CBAB.

Modelo Cinético	Parâmetro	AE1		AE2	
		PFOA		PFOS	
		CPIN	CBAB	CPIN	CBAB
Experimental ($C_0=600\mu\text{g/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$; 512 min)	q_e experimental (mg/g)	23,6	21,2	47,2	45,1
Pseudo-primeira ordem (PFO)	q_e calculado (mg/g)	$20,8 \pm 1,2$	$18,9 \pm 0,8$	$44,7 \pm 1,8$	$41,7 \pm 2,3$
	k_1 (1/min)	$1,80 \times 10^{-1}$ $\pm 6,61 \times 10^{-2}$	$2,47 \times 10^{-1}$ $\pm 6,96 \times 10^{-2}$	$2,42 \times 10^{-2}$ $\pm 3,45 \times 10^{-3}$	$2,80 \times 10^{-2}$ $\pm 5,75 \times 10^{-3}$
	R^2	0,894	0,936	0,974	0,944
	SQR	45,33	21,53	57,23	102,20
Pseudo-segunda ordem (PSO)	q_e calculado (mg/g)	$21,8 \pm 0,9$	$19,7 \pm 0,1$	$47,9 \pm 1,7$	$44,3 \pm 1,8$
	k_2 (g/mg.min)	$1,14 \times 10^{-2}$ $\pm 3,97 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-2}$ $\pm 4,77 \times 10^{-3}$	$6,98 \times 10^{-4}$ $\pm 1,23 \times 10^{-4}$	$9,30 \times 10^{-4}$ $\pm 2,00 \times 10^{-4}$
	R^2	0,951	0,975	0,985	0,976
	SQR	21,0	8,5	32,8	42,8

Legenda: q_e experimental: massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio obtida experimentalmente; q_e calculado: massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio obtida por cálculo; R^2 : coeficiente de determinação; k_1 : constante da taxa de adsorção do modelo PFO; k_2 : constante da taxa de adsorção do modelo PSO; SQR: soma dos quadrados dos resíduos.

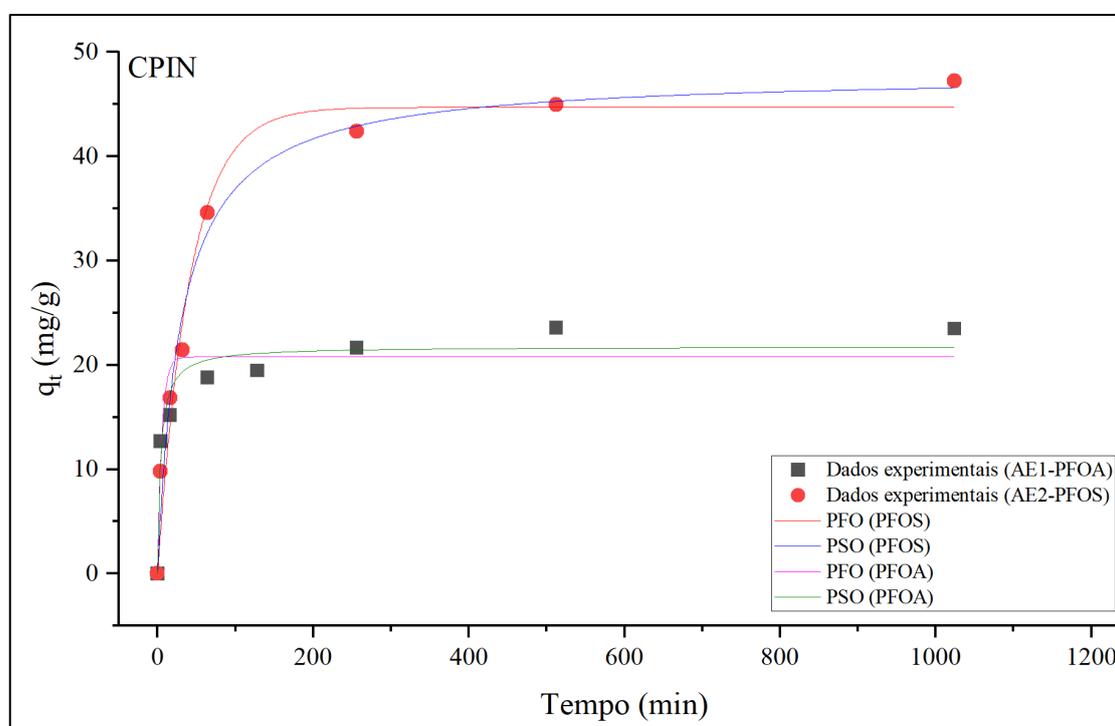


Figura 5.10: Dados cinéticos experimentais ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para AE1 (PFOA) e AE2 (PFOS) com carvão ativado CPIN ($C_0=600\mu\text{g/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$).

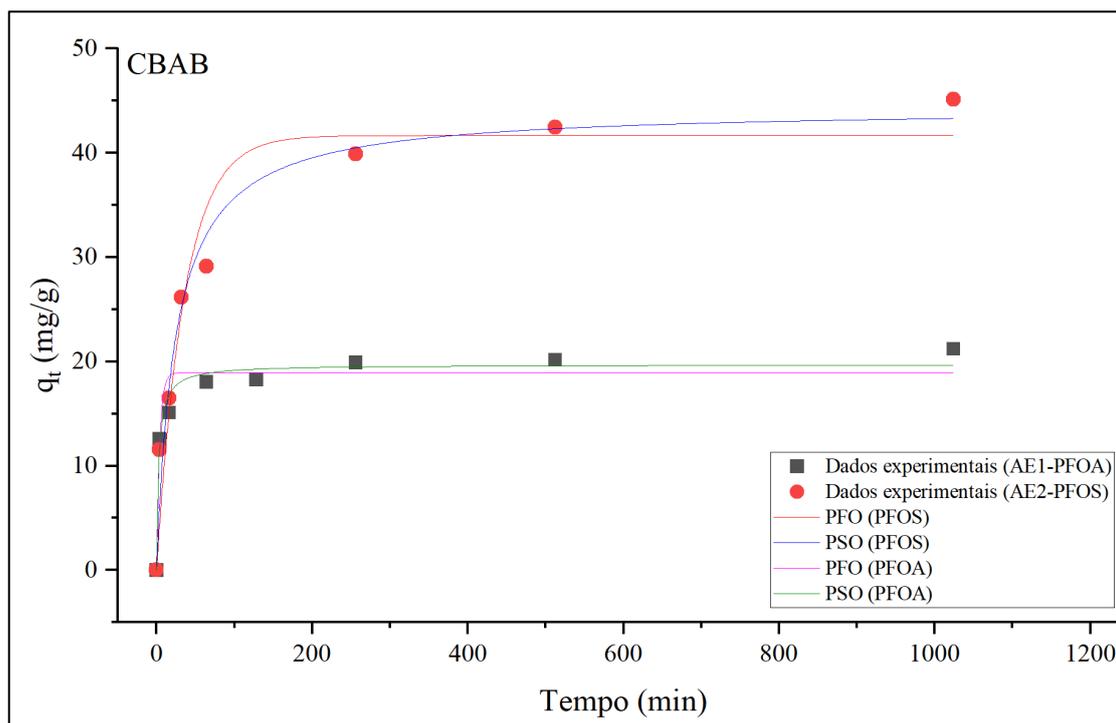


Figura 5.11: Dados cinéticos experimentais ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para AE1 (PFOA) e AE2 (PFOS) com carvão ativado CBAB ($C_0=600\mu\text{g/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$).

Quando comparados, verifica-se o melhor ajuste dos dados aos modelos de pseudo-segunda ordem (PSO) em relação aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) para ambos os carvões e analitos (PFOA e PFOS). Os valores do coeficiente de determinação (R^2) para os modelos de pseudo-segunda ordem (PSO) variam de 0,951 para o CPIN/AE1/PFOA até 0,985 para o CPIN/AE2/PFOS, já a SQR varia entre 8,5 para o par CBAB/AE1/PFOA e 42,8 para o CBAB/AE2/PFOS. As massas de adsorvato adsorvidas por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (q_e), calculadas pelos modelos de pseudo-segunda ordem para o PFOA e PFOS, possuem menor erro padrão e mais se aproximam das capacidades reais obtidas de forma experimental no tempo de equilíbrio de 512 minutos.

Uma vez que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO) é baseado na suposição de que a quimissorção é predominante nos sítios de adsorção dos carvões, infere-se que as interações superficiais entre o adsorvato e o adsorvente envolvem forças de valência através de compartilhamento ou troca de elétrons (Ho e MacKay, 1998; Cochrane, *et al.*, 2006).

A constante da taxa de adsorção do contaminante do modelo de pseudo-segunda ordem (k_2), que indica a velocidade com que a adsorção está ocorrendo, é similar entre os carvões, porém, difere 2 ordens de grandeza para os analitos. O PFOA apresenta as maiores taxas de adsorção nos carvões (CBAB $1,80 \times 10^{-2} \pm 4,77 \times 10^{-3}$ g/mg.min > CPIN $1,14 \times 10^{-2} \pm 3,97 \times 10^{-3}$ g/mg.min), enquanto o PFOS as menores (CBAB $9,30 \times 10^{-4} \pm 2,00 \times 10^{-4}$ g/mg.min > CPIN $6,98 \times 10^{-4} \pm 1,23 \times 10^{-4}$ g/mg.min).

Bullen *et al.* (2021) destacam as limitações do modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) devido às concentrações do adsorvato e do adsorvente não serem incluídas na equação da taxa, sendo os parâmetros k_2 e q_e válidos apenas para as condições experimentais sob as quais o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) foi ajustado. A primeira limitação apontada é que o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) não pode prever como a cinética de adsorção mudará em função da concentração inicial do adsorvato (C_0) e da concentração do adsorvente (C_s), limitando a utilidade deste modelo, especialmente em estudos de otimização e escalabilidade. Além disso, as constantes de velocidade de diferentes fontes da literatura com diferentes condições experimentais não podem ser comparadas diretamente.

Em que pese o exposto acima, Yu *et al.* (2009) encontraram valores de k_2 de $5,6 \times 10^{-4}$ g/mg.min para PFOA e $1,82 \times 10^{-4}$ g/mg.min para o PFOS em ensaios de cinética de adsorção com concentrações de 50 mg/L de PFOA, 50 mg/L de PFOS, 100 mg/L de carvão ativado pulverizado, em pH 7,2 a 25°C. Já Punyapalakul *et al.* (2013) encontraram valores de k_2 de $1,1 \times 10^{-3}$ g/mg.min e $2,7 \times 10^{-3}$ g/mg.min para PFOA e PFOS, respectivamente, em ensaios de cinética de adsorção de carvão ativado pulverizado (Shirasagi S-10) com concentrações de 300 mg/L de PFOA, 300 mg/L de PFOS, 335 mg/L de adsorvente, em pH 7,0 a 25°C.

Dessa maneira, avaliando apenas os parâmetros de k_2 ajustados aos modelos de pseudo-segunda ordem (PSO) deste estudo, que foram conduzidos em condições experimentais similares para ambos os carvões e os PFAS, infere-se que o CBAB possibilita uma adsorção mais rápida tanto de PFOA quanto de PFOS, enquanto o CPIN proporciona uma adsorção mais lenta de ambos os PFAS, e ainda, que o PFOA é mais rapidamente adsorvido que o PFOS.

Na Tabela 5.12, são apresentados os resultados obtidos para a água de estudo 3 (PFOA+PFOS) após o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens. Na Figura 5.12, são ilustrados os dados experimentais dos ensaios com a AE3 (PFOA+PFOS) para o carvão ativado CPIN com seus respectivos ajustes aos modelos cinéticos. A Figura 5.13 apresenta as informações de forma semelhante, porém, para o carvão ativado CBAB.

Tabela 5.12: Parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens para a AE3 (PFOA+PFOS), utilizando os carvões ativados CPIN e CBAB.

Modelo Cinético	Parâmetro	AE3			
		PFOA		PFOS	
		CPIN	CBAB	CPIN	CBAB
Experimental ($C_0=400 \mu\text{g PFOA/L} + 400 \mu\text{g PFOS/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$; 512 min)	q_e experimental (mg/g)	7,5	6,2	32,7	31,2
Pseudo-primeira ordem (PFO)	q_e calculado (mg/g)	$9,3 \pm 0,7$	$7,9 \pm 0,6$	$30,0 \pm 1,5$	$28,9 \pm 1,3$
	k_1 (1/min)	$2,68 \times 10^1 \pm 0,00$	$3,50 \times 10^1 \pm 0,00$	$4,00 \times 10^{-2} \pm 1,08 \times 10^{-2}$	$9,20 \times 10^{-2} \pm 2,38 \times 10^{-2}$
	R^2	0,799	0,767	0,944	0,938
	SQR	18,80	16,45	56,49	52,62
Pseudo-segunda ordem (PSO)	q_e calculado (mg/g)	$8,7 \pm 0,9$	$7,2 \pm 0,8$	$32,3 \pm 1,0$	$30,4 \pm 0,9$
	k_2 (g/mg.min)	$1,00 \pm 9,21$	$1,00 \pm 9,01$	$1,78 \times 10^{-3} \pm 3,58 \times 10^{-4}$	$4,46 \times 10^{-3} \pm 9,32 \times 10^{-4}$
	R^2	0,760	0,702	0,984	0,981
	SQR	22,5	21,0	15,9	16,1

Legenda: q_e experimental: massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio obtida experimentalmente; q_e calculado: massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio obtida por cálculo; R^2 : coeficiente de determinação; k_1 : constante da taxa de adsorção do modelo PFO; k_2 : constante da taxa de adsorção do modelo PSO; SQR: soma dos quadrados dos resíduos.

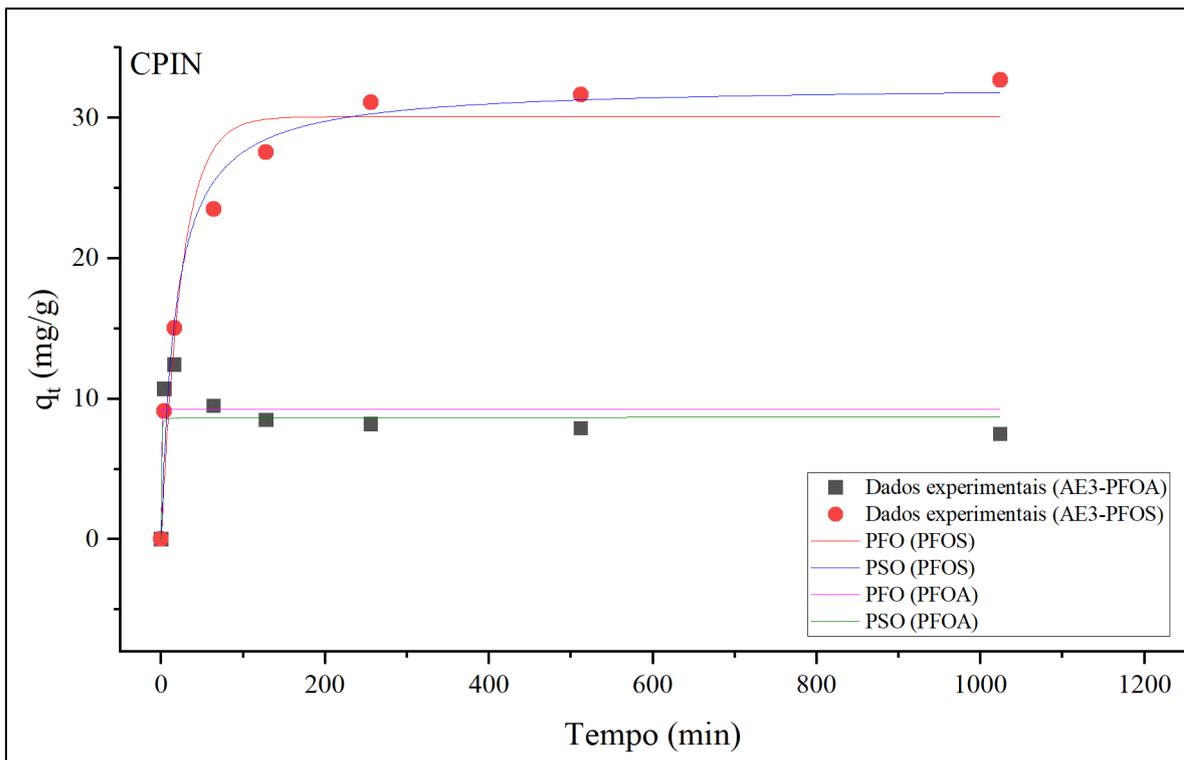


Figura 5.12: Dados cinéticos experimentais ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para AE3 (PFOA+PFOS) com carvão ativado CPIN ($C_0=400\mu\text{g PFOA/L} + 400\mu\text{g PFOS/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$).

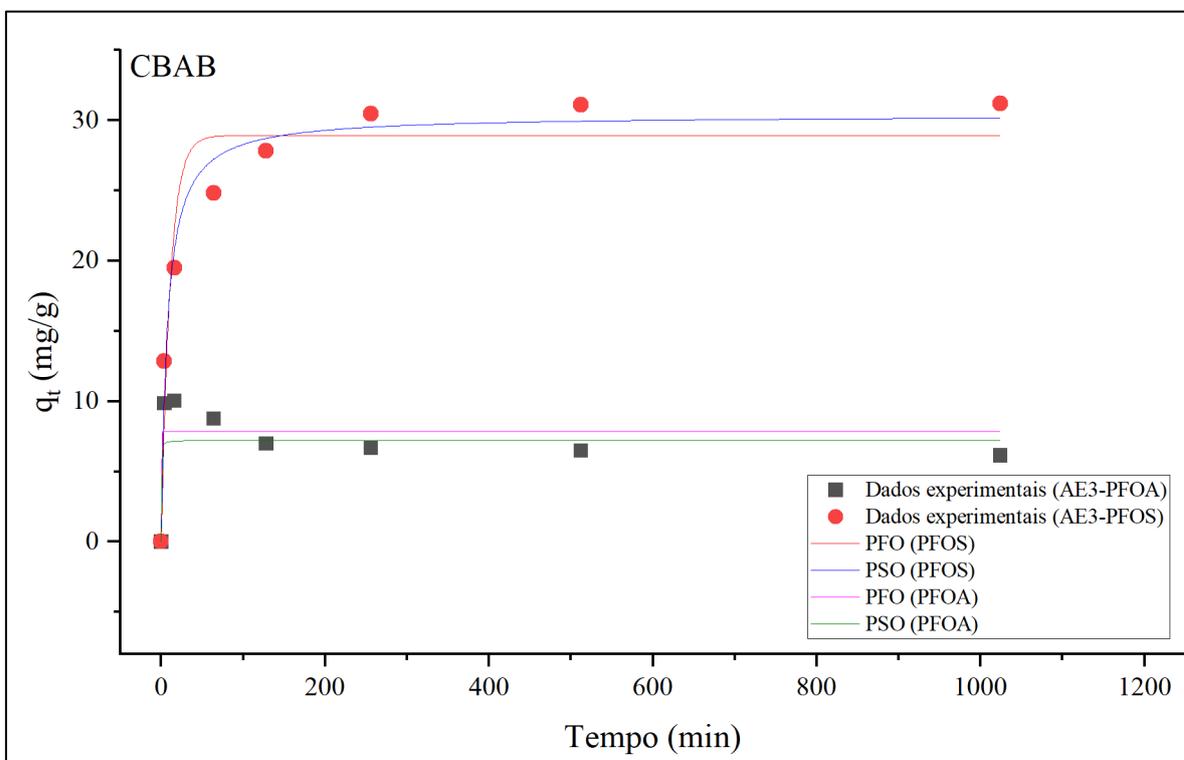


Figura 5.13: Dados cinéticos experimentais ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para AE3 (PFOA+PFOS) com carvão ativado CBAB ($C_0=400\mu\text{g PFOA/L} + 400\mu\text{g PFOS/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; $\text{pH } 6,5$).

O comportamento cinético observado para a AE3 (ensaio realizado com adsorção concomitante tanto do PFOA quanto do PFOS) difere do observado para as AE1 (apenas PFOA) e AE2 (apenas PFOS), porém, são similares entre os carvões.

Nos ensaios realizados, observou-se que: nos momentos iniciais ocorre adsorção em capacidades similares de PFOA e PFOS (qe médio de 10,6 mg/g em 4 minutos), em que o PFOA alcança pico em 16 minutos (qe médio de 11,2 mg/g); e com o decorrer do tempo o qe para o PFOS aumenta enquanto para o PFOA diminui, indicando que o processo de dessorção se sobrepõe ao processo adsorptivo, provavelmente pela preferência do PFOS ao PFOA nos sítios de adsorção. Ao tempo de equilíbrio a capacidade de adsorção do PFOA regride para níveis de 7,2 mg/g enquanto o PFOS alcança valores de 32 mg/g.

Em estudo recente realizado por Sukeesan *et al.* (2023), em que os autores avaliaram a adsorção conjunta de PFOS com PFOA não foi observado comportamento similar ao aqui apresentado. Talvez a diferença de comportamento possa estar associada ao fato de que o primeiro tempo de equilíbrio analisado pelos autores foi com 1 hora do início do ensaio cinético, enquanto no presente trabalho o primeiro tempo analisado foi de 2 minutos.

Já Maimaiti *et al.* (2018) realizaram ensaios com adsorção simultânea de seis diferentes PFAS e encontraram resultados similares, concluindo que a competitividade na adsorção segue a ordem de preferência: PFOS > PFHxS > PFOA > PFBS > PFHxA > PFBA, e que a sorção competitiva está relacionada à hidrofobicidade e ao tamanho molecular dos PFAS. O comportamento diferenciado da adsorção do PFOA na AE3, sendo substituído pelo PFOS ao longo do tempo nos sítios já ocupados, refletiu em uma baixa aderência aos modelos cinéticos para ambos os carvões (R^2 de 0,7).

O comportamento cinético do PFOS na AE3 (PFOA+PFOS) apresentou melhor aderência aos modelos de pseudo-segunda ordem (R^2 0,98) que para os de pseudo-primeira ordem (R^2 0,94) para ambos os carvões. O CBAB, assim como para a AE2 (PFOS), apresentou k_2 maior ($4,46 \times 10^{-3} \pm 9,32 \times 10^{-4}$ g/mg.min) que o CPIN ($1,78 \times 10^{-3} \pm 3,58 \times 10^{-4}$ g/mg.min), bem como menor qe (CBAB $28,9 \pm 1,3$ mg PFOS/g < CPIN $30,0 \pm 1,5$ mg PFOS/g).

Os valores de q_e para o PFOS na AE3 foram menores que para a AE2 (-31%), tal fato, provavelmente, se deve à competição do PFOS na AE3 por sítios disponíveis para adsorção, visto que, nessa última, ocorre adsorção do PFOA concomitante à adsorção do PFOS. A redução nos valores de q_e para o PFOA na AE3, comparada com a AE1 foi de 70%.

5.3.3 Ensaios de adsorção no equilíbrio

A Figura 5.14 exibe os percentuais de remoção do PFOA para os carvões CPIN e CBAB. De forma análoga, a Figura 5.15 mostra os resultados para o PFOS. Já a Figura 5.16 retrata os percentuais para ambos os contaminantes na AE3.

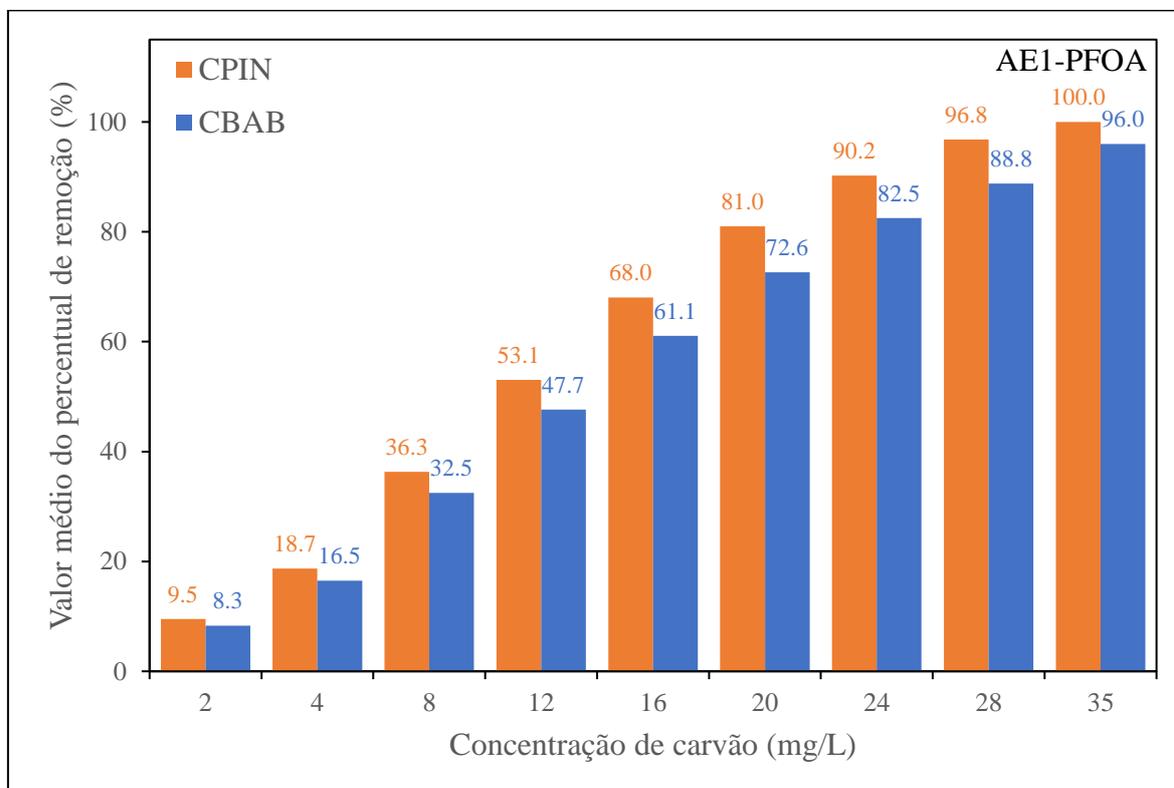


Figura 5.14: Percentual de remoção do PFOA em função da dosagem de carvão ativado (CBAB e CPIN) na AE1 ($C_0=600\mu\text{g/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; pH 6,5; 512 minutos).

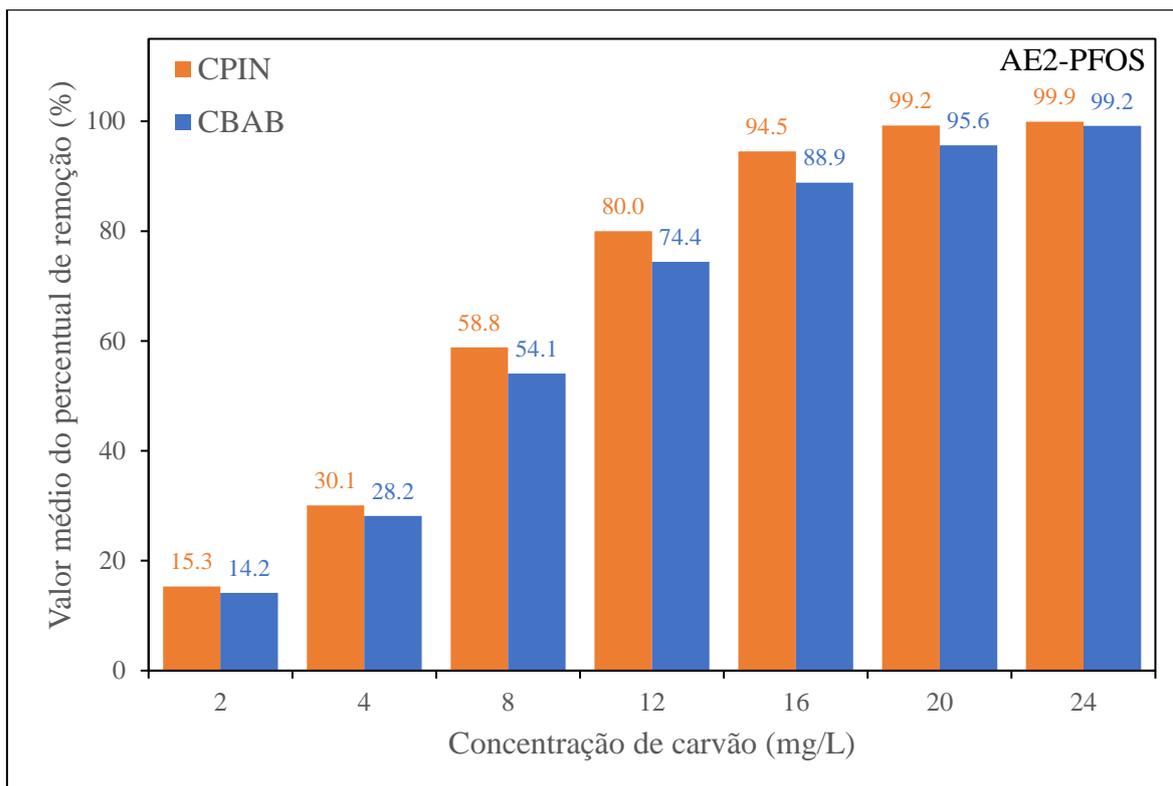


Figura 5.15: Percentual de remoção do PFOS em função da dosagem de carvão ativado (CBAB e CPIN) na AE2 ($C_0=600\mu\text{g/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; pH 6,5; 512 minutos).

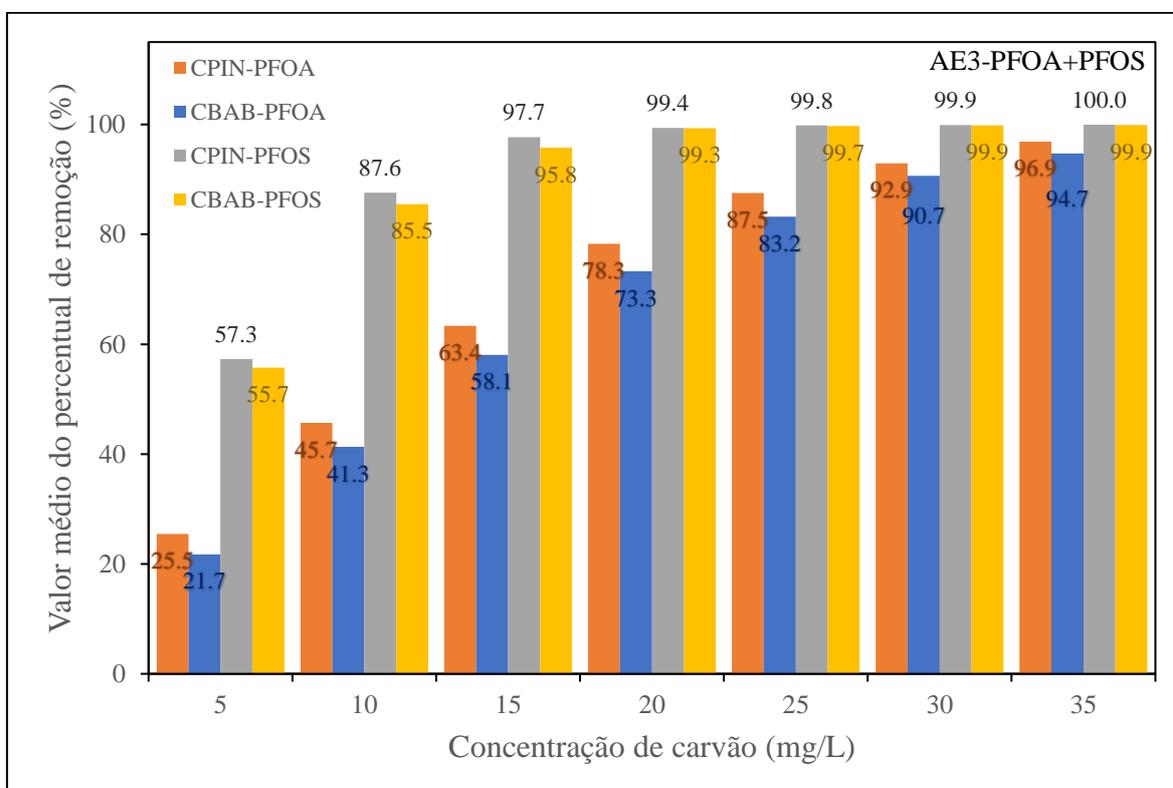


Figura 5.16 Percentual de remoção do PFOA e do PFOS em função da dosagem de carvão ativado (CBAB e CPIN) na AE3 ($C_0=400\mu\text{g PFOA/L} + 400\mu\text{g PFOS/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; pH 6,5; 512 min).

O carvão ativado de *pinus* (CPIN) apresentou maiores percentuais de remoção para PFOA e PFOS tanto na remoção individual quanto na conjunta. Visto que o CPIN apresenta valores maiores de área superficial e de volume dos poros (CPIN 588 m²/g e 0,285 cm³/g > CBAB 575 m²/g e 0,283 cm³/g), era esperado, deste, uma capacidade adsortiva um pouco superior.

Sahara *et al.* (2023) inferem que soluções adsorvato/adsorvente com pH da solução abaixo do pH_{PCZ} do adsorvente favorecem o desenvolvimento de cargas positivas na superfície do adsorvente com sítios ativos com caráter básico e, além disso, aduzem que adsorvatos que possuem grupos funcionais protonados favorecem a adsorção de PFAS devido à atração eletrostática. A ocorrência desse evento pode comprimir a dupla camada elétrica do adsorvente, reduzindo a repulsão eletrostática entre as superfícies do adsorvente e os PFAS, bem como a repulsão eletrostática entre os ânions dos PFAS.

Quando se considera os valores de pKa dos contaminantes estudados (PFOA 2,5 e PFOS 0,14), percebe-se que, para o pH adotado nos ensaios realizados (6,5 pH), ambos se encontravam predominantemente em suas formas ionizadas. Como o pH_{PCZ} dos carvões estudados (CPIN 8,62 pH_{PCZ} e CBAB 8,07 pH_{PCZ}) é superior ao pH das águas de estudo, é provável que a superfície dos carvões esteja positivamente carregada. Dessa forma, todos esses fatores contribuiriam positivamente para a adsorção dos contaminantes nos carvões estudados.

A elevada concentração de grupos funcionais básicos na superfície dos carvões intensifica o caráter hidrofóbico dos carvões ativados (Moreno-Castilla *et al.*, 2000). Como o CBAB apresenta caráter mais básico (9,63 pH e 0,914 mmol grupos básicos/g) e mais hidrofóbico que o CPIN (8,46 pH e 0,814 mmol grupos básicos/g), era de se esperar que o CBAB possuísse maior potencial adsortivo para ambos os PFAS, o que não foi demonstrado nos resultados dos experimentos. Dessa forma, pode-se inferir que: as cargas superficiais dos carvões avaliados exercem pouca influência sobre a adsorção dos contaminantes, ou, ainda, a diferença de área superficial entre os carvões exerce maior influência que a diferença entre pH e grupos funcionais de superfície.

Percebe-se, ademais, que os percentuais de remoção do PFOS são superiores aos do PFOA para ambos os carvões e formas de solução (isolada ou mistura).

Ao analisar o log do coeficiente de partição octanol/água (Log Kow) do PFOA e PFOS, verifica-se que os valores são positivos, 5,3 e 6,3 respectivamente, o que reflete o caráter hidrofóbico das moléculas, com o PFOS mais hidrofóbico que o PFOA, dados corroborados por suas solubilidades em água (PFOS 680 mg/L < PFOA 9.500 mg/L). Tem-se, ainda, que as moléculas mais hidrofóbicas possuem maior afinidade por materiais adsorventes cuja superfície apresente predominância de grupos hidrofóbicos.

Assim, é plausível inferir que as interações hidrofóbicas entre a superfície do carvão e as moléculas de PFAS, tanto para a adsorção do PFOA, e especialmente para a adsorção do PFOS, foram fatores importantes no processo de adsorção. Ou seja, os adsorventes com propriedades básicas (CPIN e CBAB) demonstram eficácia na remoção de PFOA e PFOS.

5.3.4 Aplicação dos modelos de Isotermas de Adsorção

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich a fim de interpretar a relação entre concentração do contaminante e a capacidade de adsorção pelo material adsorvente em uma temperatura constante de 25°C.

A Figura 5.17 apresenta as isotermas de adsorção do PFOA e do PFOS em CPIN para a AE1 e a AE2. Já a Figura 5.18 apresenta as mesmas informações, agora para o CBAB. A Tabela 5.13 condensa os valores dos parâmetros de cada modelo de isoterma para a AE1 e a AE2.

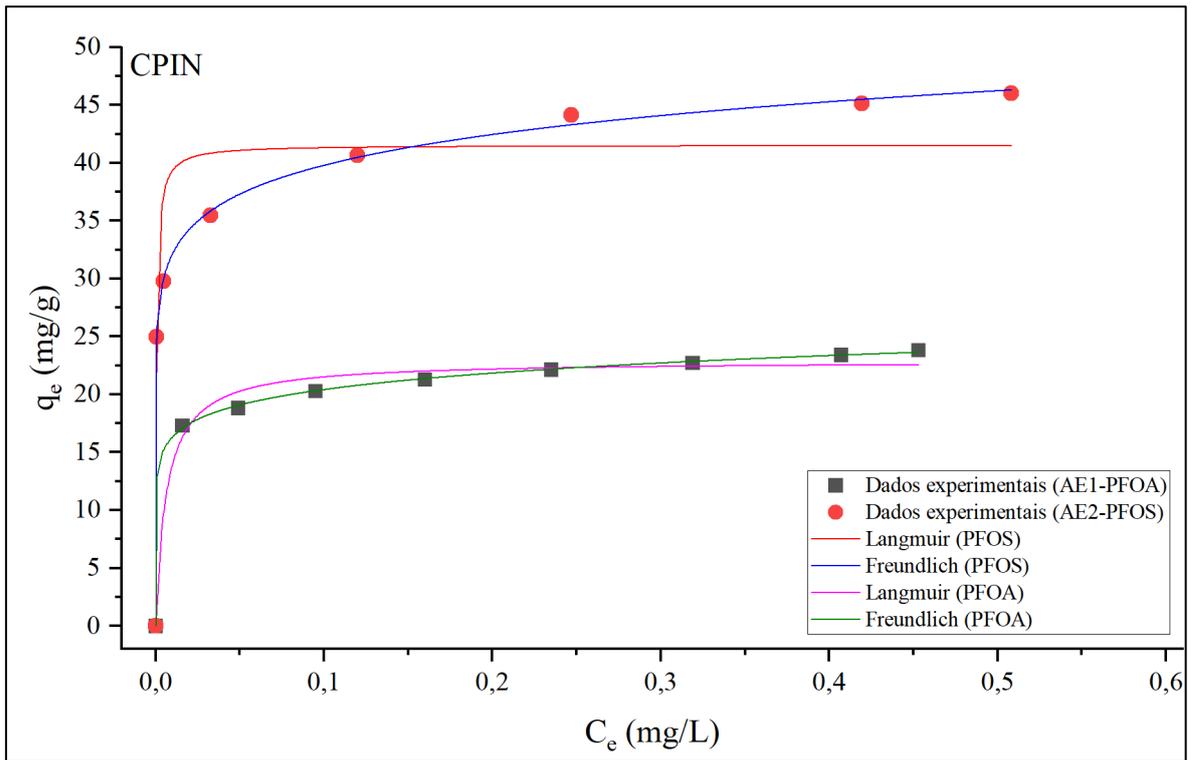


Figura 5.17: Isotermas de adsorção, modelos de Langmuir e de Freundlich, do PFOA e do PFOS no carvão CPIN para a AE1 e a AE2 ($C_0=600\mu\text{g/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; pH 6,5; 512 minutos).

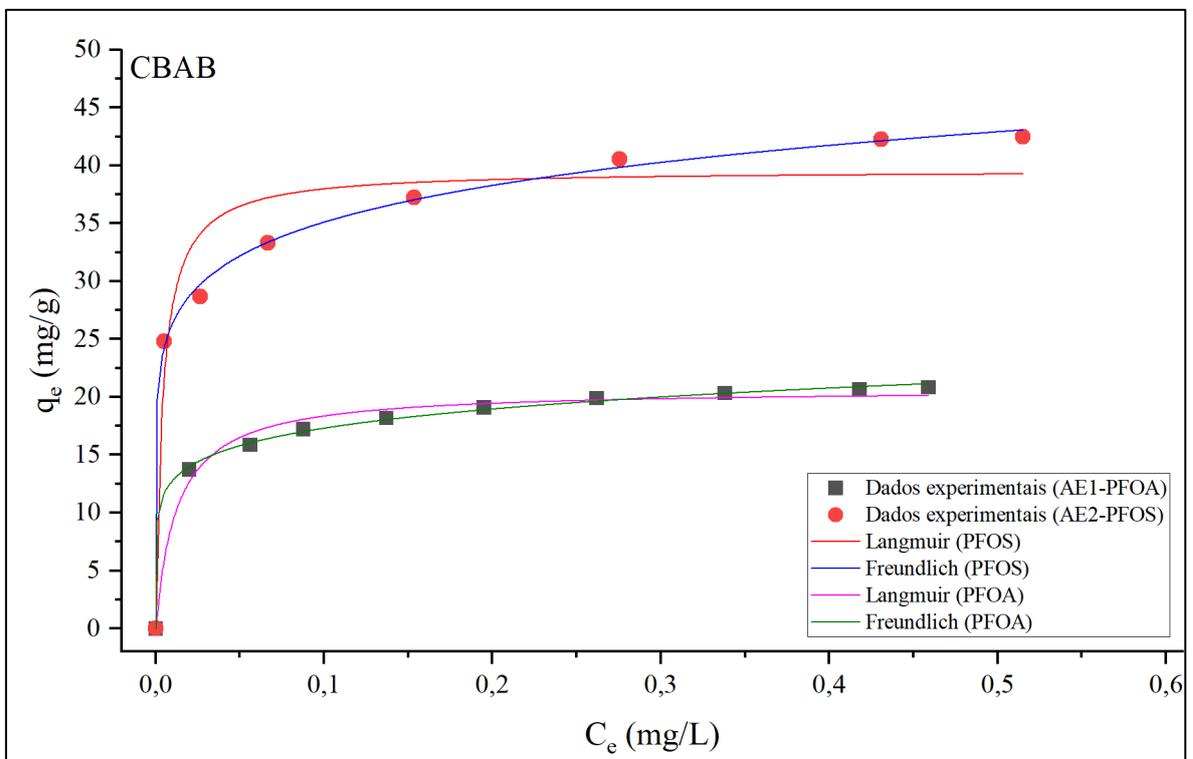


Figura 5.18: Isotermas de adsorção, modelos de Langmuir e de Freundlich, do PFOA e do PFOS no carvão CBAB para a AE1 e a AE2 ($C_0=600\mu\text{g/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; pH 6,5; 512 minutos).

Tabela 5.13: Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para a AE1 e a AE2.

Isoterma	Parâmetro	AE1		AE2	
		PFOA		PFOS	
		CPIN	CBAB	CPIN	CBAB
Experimental	$q_{\text{máx}}$ experimental (mg/g)	23,8	20,8	46,0	42,5
Langmuir	$Q_{0\text{máx}}$ (mg/g)	22,9 ±0,5	20,7 ±0,4	41,5 ±2,1	39,6 ±1,8
	k_L (L/mg)	155 ±37	78 ±13	1782 ±817	235 ±89
	R^2	0,983	0,987	0,920	0,943
	SQR	7,3	4,6	133,7	79,4
Freundlich	k_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	25,5 ±0,1	23,4 ±0,2	49,3 ±0,3	46,8 ±0,5
	n	10,3 ±0,3	7,6 ±0,3	10,7 ±0,3	8,0 ±0,3
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,998
	SQR	0,2	0,4	1,2	2,4

Legenda: $q_{\text{máx}}$ experimental: capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente; $Q_{0\text{máx}}$: capacidade máxima de adsorção na monocamada; k_L : constante de Langmuir; k_F : constante de Freundlich; n: parâmetro de intensidade de Freundlich; R^2 : coeficiente de determinação; SQR: soma dos quadrados dos resíduos.

Conforme observado nas Figuras 5.17, 5.18 e Tabela 5.13, os resultados experimentais de cada ensaio de adsorção de PFOA e PFOS se ajustaram melhor ao modelo de isoterma de Freundlich para ambos os carvões ativados estudados, com valores de coeficiente de correlação de 0,998 e 0,999, e somas dos quadrados dos resíduos 10 vezes menores que para aquelas dos ajustes ao modelo de isoterma de Langmuir. Além disso, o R^2 menor obtido no ajuste das isotermas de Langmuir para ambos os compostos e carvões confirma que a sorção de monocamada ou limite de sorção não foi predominante no caso. Dessa forma, todas as próximas considerações a análises foram postuladas com base nos dados obtidos pela aplicação do modelo da isoterma de Freundlich.

O modelo de isoterma de Freundlich, que se baseia na sorção sobre uma superfície heterogênea e assume a existência de uma estrutura em multicamadas prevendo uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes, tem sido amplamente utilizado para descrever processos de adsorção de PFCs em superfícies heterogêneas, incluindo o carvão ativado (Senevirathna *et al.*, 2010).

Verifica-se que a capacidade de adsorção máxima encontrada experimentalmente nos ensaios para o PFOS (CPIN 46,0 mg/g > CBAB 42,5 mg/g - AE2) é o dobro daquela encontrada para o PFOA (CPIN 23,8 mg/g > CBAB 20,8 mg/g - AE1) em ambos os carvões.

Segundo Stachiw (2008), a constante de Freundlich, k_F , é uma indicação da capacidade de adsorção do material adsorvedor e está relacionada a afinidade e a intensidade das interações entre o adsorvato e o adsorvente, enquanto “n” representa a força de ligação entre os agentes da adsorção. Dessa forma, analisando-se os processos adsorptivos do PFOS e do PFOA em ambos os carvões com base nos parâmetros da isoterma de Freundlich, temos que o PFOS apresenta valores da constante de adsorção o dobro das do PFOA (k_F PFOS $49,3 \pm 0,3 k_F$ (mg/g)(L/mg)^{1/n} > k_F PFOA $25,5 \pm 0,1 k_F$ (mg/g)(L/mg)^{1/n} para CPIN e k_F PFOS $46,8 \pm 0,5$ (mg/g)(L/mg)^{1/n} > k_F PFOA $23,4 \pm 0,2$ (mg/g)(L/mg)^{1/n} para o CBAB), o que reforça a consideração de adsorção mais favorável para o PFOS que para o PFOA.

Analisando o processo adsorptivo sob a ótica de comparação dos carvões, temos que, para o PFOS, o CPIN apresenta adsorção superior 8,9% ao CBAB, e para o PFOA o CPIN supera a adsorção do CBAB em 5,4%. Isto posto, podemos considerar que a adsorção de ambos PFAS tem mais afinidade ao CPIN que o CBAB. Os valores de n para o CPIN também foram os maiores encontrados ($10,3 \pm 0,3$ para PFOA_{CPIN} e $10,7 \pm 0,3$ para PFOS_{CPIN}, em comparação com $7,6 \pm 0,3$ para PFOA_{CBAB} e $8,0 \pm 0,3$ para PFOS_{CBAB}), o que reforça a consideração de que a adsorção desses PFAS é mais favorável no CPIN. De acordo com Stachiw (2008), quanto maior for o valor de “n”, maior será a irreversibilidade do processo de adsorção. Valores ótimos são encontrados acima de 1 e próximos a 10. Altos valores de k_F e “n” indicam adsorção elevada na faixa de concentração estudada.

São poucos os dados da literatura comparáveis diretamente ao presente estudo, pois comparações diretas são aplicáveis somente a condições similares, sabe-se que pequenas variações nos parâmetros dos ensaios podem produzir resultados extremamente diferentes.

Apesar disso, Rattanaoudom *et al.* (2012) avaliaram a remoção de PFOS e PFOA em carvão ativado e obtiveram valores de k_F de 440 (mg/g)(L/mg)^{1/n} para o PFOS e 559 (mg/g)(L/mg)^{1/n} para o PFOA, e valores de “n” de 2,14 para o PFOS e 2,10 para o PFOA. Os altos valores de k_F obtidos pelos autores podem estar relacionados ao pH em que foram realizados os ensaios (pH 3), à alta área superficial estimada para o carvão de até 2.000 m²/g e à faixa de concentração alta dos PFAS de até 1.000 mg/L.

A Figura 5.19 apresenta as isotermas de adsorção do PFOA e do PFOS em CPIN para a AE3, em que ocorre a adsorção simultânea dos contaminantes. Já a Figura 5.20 apresenta as mesmas informações, agora para o CBAB. A Tabela 5.14 condensa os valores dos parâmetros obtidos a partir de cada modelo de isoterma ajustado para a AE3.

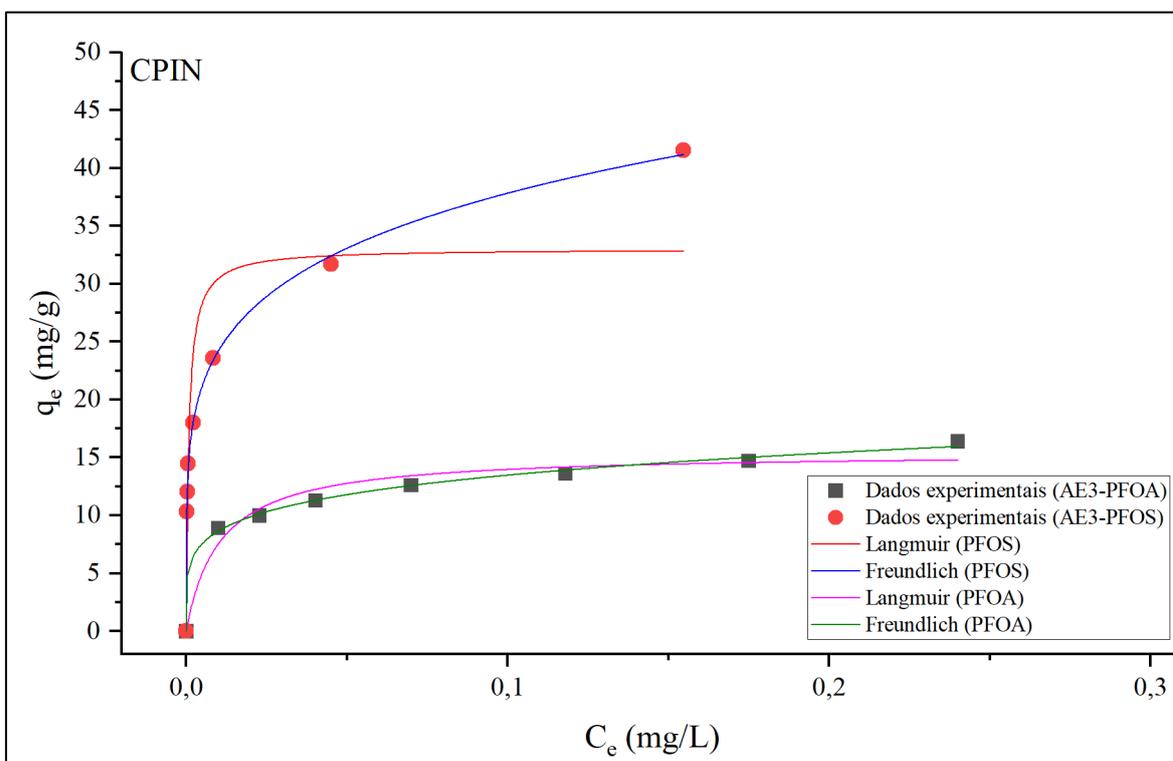


Figura 5.19: Isotermas de adsorção, modelos de Langmuir e de Freundlich, do PFOA e do PFOS no carvão CPIN para a AE3 ($C_0=400\mu\text{g PFOA/L} + 400\mu\text{g PFOS/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; pH 6,5; 512 min).

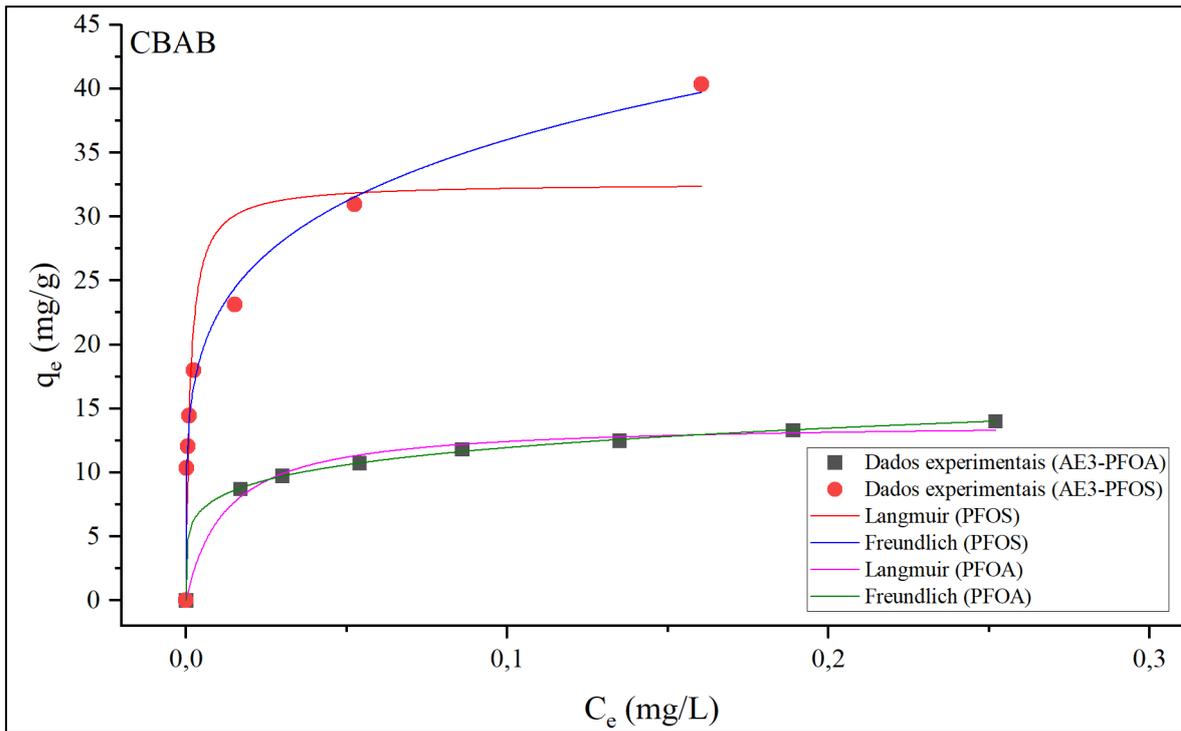


Figura 5.20: Isotermas de adsorção, modelos de Langmuir e de Freundlich, do PFOA e do PFOS no carvão CBAB para a AE3 ($C_0=400\mu\text{g PFOA/L} + 400\mu\text{g PFOS/L}$; $T=25^\circ\text{C}$; pH 6,5; 512 min).

Tabela 5.14: Parâmetros obtidos a partir o ajuste dos dados experimentais aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para a AE3.

Isoterma	Parâmetro	AE3			
		PFOA		PFOS	
		CPIN	CBAB	CPIN	CBAB
Experimental	$q_{\text{máx}}^{\text{experimental}}$ (mg/g)	16,4	14,0	41,5	40,4
Langmuir	$Q_{0\text{máx}}$ (mg/g)	$15,4 \pm 0,7$	$13,9 \pm 0,4$	$33,0 \pm 3,6$	$32,6 \pm 3,2$
	k_L (L/mg)	95 ± 25	82 ± 13	1196 ± 628	791 ± 346
	R^2	0,962	0,988	0,834	0,863
	SQR	6,9	1,6	197,9	153,4
Freundlich	k_F (mg/g)/(L/mg) ^{1/n}	$21,0 \pm 0,5$	$17,8 \pm 0,1$	$59,1 \pm 0,8$	$57,9 \pm 1,7$
	n	$5,2 \pm 0,2$	$5,8 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,2$
	R^2	0,997	0,999	0,999	0,996
	SQR	0,5	0,1	1,2	4,4

Legenda: $q_{\text{máx}}^{\text{experimental}}$: capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente; $Q_{0\text{máx}}$: capacidade máxima de adsorção na monocamada; k_L : constante de Langmuir; k_F : constante de Freundlich; n: parâmetro de intensidade de Freundlich; R^2 : coeficiente de determinação; SQR: soma dos quadrados dos resíduos.

Avaliando-se os dados da Tabela 5.14, obtidos a partir dos ensaios com a AE3, em que ocorreram, concomitantemente, a adsorção tanto do PFOA quanto do PFOS, observa-se, também, um melhor ajuste às isothermas de Freundlich para ambos os carvões ativados e compostos, com valores de coeficiente de correlação acima de 0,996 e soma dos quadrados dos resíduos entre 10 e 100 vezes menores que para aqueles dos ajustes ao modelo de isoterma de Langmuir. Da mesma forma que para os resultados obtidos com a AE1 e a AE2, os valores de R^2 menores nas isothermas de Langmuir para ambos os compostos e carvões confirmam que a sorção de monocamada ou limite de sorção não foi predominante no caso, e, da mesma, as considerações e análises realizadas a seguir foram postuladas com base nos dados obtidos pela aplicação do modelo da isoterma de Freundlich.

Analisando-se o processo adsorptivo do PFOS e do PFOA em ambos os carvões com foco nos contaminantes, temos que o PFOS apresentou um incremento médio de 20% quando comparado com sua adsorção de forma isolada na AE2, com valores de $k_{F\text{ CPIN}} 59,1 \pm 0,8 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n} > k_{F\text{ CBAB}} 57,9 \pm 1,7 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$. Já o PFOA apresentou um decréscimo médio de 20% quando comparado com sua adsorção de forma isolada na AE1, com valores de $k_{F\text{ CPIN}} 21,0 \pm 0,5 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n} > k_{F\text{ CBAB}} 17,8 \pm 0,2 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$.

Comparando dados de k_F obtidos nos ajustes ao modelo de Freundlich com aqueles obtidos no ensaio de cinética, pode-se concluir que o processo adsorptivo conjunto do PFOA mais o PFOS favorece uma maior adsorção do PFOS em detrimento à adsorção do PFOA. Tal resultado é similar ao obtido por Maimaiti *et al.* (2018), que, ao estudarem a adsorção de PFOS, PFHxS, PFOA, PFBS e PFHxA, identificaram que as concentrações de PFOS e PFHxS decresceram no início dos experimentos juntamente com as do PFOA, PFBS e PFHxA, porém, com o decorrer do tempo, as concentrações de PFOA, PFBS e PFHxA no meio estabilizaram e posteriormente aumentaram, enquanto que as do PFOS e do PFHxS continuaram diminuindo, indicando que o PFOA, o PFBS e o PFHxA foram substituídos por PFAS de cadeia menor, ou mais hidrofóbicos.

Singh *et al.* (2024) estudaram a competição entre diversos PFAS em processos adsorptivos e observaram que a presença de mais solutos na solução resulta em maior competitividade na adsorção. Nos ensaios realizados pelos autores, foi observado que o valor do coeficiente de adsorção do PFOS aumentou quando da presença de PFOA e PFHxS em solução, e que o PFOS se mostrou mais facilmente adsorvido entre os PFAS avaliados. Os autores

propuseram que PFAS com cadeia carbono-flúor mais curtas apresentam redução na capacidade adsorptiva ao competir com PFAS de cadeia mais longa. A presença de uma única espécie de PFAS de cadeia mais longa numa solução contendo PFBS resultou numa diminuição de 80% na proporção entre a concentração adsorvida e aquosa de PFBS. Além disso, a presença de duas espécies de PFAS de cadeia mais longa com PFBS diminuiu esta proporção em cerca de 90%.

Segundo Wang e Shih (2011), altas concentrações de PFCs podem promover a formação de micelas e hemimicelas, sendo que o acúmulo dessas nas superfícies dos adsorvatos pode resultar em maior adsorção dos compostos.

Visto que a concentração micelar crítica (CMC) para surfactantes fluorados em solução aquosa depende principalmente do comprimento da cadeia de fluorocarbono e do contra-íon, Costanza *et al.* (2019) relataram que o valor de CMC do PFOA é de cerca de 3.460 mg/L e do PFOS cerca de 698 mg/L. Como as concentrações individuais do PFOA e do PFOS (entre 400 e 600 µg/L) utilizadas neste estudo estavam muito abaixo do valor de CMC, nenhuma micela completa se formaria na solução. No entanto, segundo Johnson *et al.* (2007) e Fagbayigbo *et al.* (2017) é possível a formação de algumas hemimicelas quando as concentrações de PFAS se aproximam a 0,001 da CMC na superfície ou nos poros do carvão.

Nesse contexto, uma possível explicação para a capacidade de adsorção do PFOS ter sido maior na AE3 (com a presença de PFOA) que na AE2 (apenas PFOS) reside na possível formação de hemimicelas em que, a concentração de PFAS na AE3 tenha chegado à um patamar que favoreceu a formação inicial de hemimicelas, essas formações aumentaram ainda mais a concentração de PFAS na região em que se formaram, o que, mais uma vez, favoreceu a formação de micelas e hemimicelas, resultando em um efeito de retroalimentação, ou *feedback* positivo. Essas formações de micelas e hemimicelas favorecem o processo adsorptivo por aumentar a capacidade de adsorção do adsorvente. De acordo com Chen *et al.* (2011), devido à alta hidrofobicidade do PFOS, este pode ser adsorvido por superfícies carregadas também negativamente, sendo a interação hidrofóbica mais forte que a repulsão eletrostática e domina a sorção de PFOS.

Dessa forma, é provável que hemimicelas tenham se formado na superfície e nos poros dos carvões ativados favorecendo o processo adsorptivo, hipótese reforçada pelo melhor ajuste

dos dados experimentais ao modelo de Freundlich que ao de Langmuir, dado às assunções a respeito do processo adsorptivo em mono e multicamada e das interações laterais entre moléculas adsorvidas.

Analisando o processo adsorptivo sob a ótica de comparação dos carvões, temos que, para o PFOS, o CPIN apresenta adsorção superior 18,5% ao CBAB, e para o PFOA o CPIN supera a adsorção do CBAB em 2,1%, de modo que, de forma similar ao observado nos experimentos com a AE1 e AE2, a adsorção desses PFAS tem mais afinidade ao CPIN que o CBAB quando adsorvidos conjuntamente.

Era de se esperar que os valores de “n” para ambos os compostos estivessem próximos entre si em cada ensaio, visto que foram adsorvidos segundo sua afinidade até uma condição de equilíbrio. De fato, os valores de “n” são muito próximos entre si, sendo que o valor de “n” para a adsorção de PFOS ao CPIN foi superior ao CBAB (CPIN $5,2 \pm 0,1 > \text{CBAB } 4,9 \pm 0,2$), porém, inferior em se tratando do PFOA (CPIN $5,2 \pm 0,2 < \text{CBAB } 5,8 \pm 0,1$). Os valores de “n” para ambos compostos e carvões foi próximo de 5, dessa forma, é possível inferir que a adsorção conjunta de PFOA e PFOS é favorável em ambos os carvões, porém, com uma intensidade inferior ao que seriam de forma isolada.

Destaca-se que este estudo buscou contribuir para fornecer informações relevantes, em meio à escassez de pesquisas na área usando carvões produzidos no Brasil, sobre as características dos materiais adsorventes que melhor possibilitam a remoção do PFOA e do PFOS de meios aquosos, bem como a interrelação entre tais compostos. Além disso, é importante mencionar que este estudo avaliou concentrações relativamente baixas de PFAS com relação a outros trabalhos na literatura, e menos distante à realidade encontrada nas águas naturais.

É importante reconhecer as limitações desse estudo e identificar áreas para investigação futura. A realização de ensaios de adsorção simultânea de um conjunto maior de PFAS, o estudo em matrizes aquosas reais, e a avaliação de concentrações ainda menores, na ordem de ng/L são etapas essenciais para avançar o entendimento e desenvolver tecnologias mais eficientes de remoção de PFAS em sistemas de tratamento de água.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A partir dos resultados experimentais obtidos no presente trabalho, foi possível determinar o modelo cinético e o modelo de isoterma que melhor descrevem a adsorção do PFOA e do PFOS, de forma isolada ou conjunta, utilizando água ultrapura como matriz. Considerando as condições experimentais e carvões ativados avaliados no trabalho, as principais observações do estudo, são:

- Os dois carvões ativados (CBAB e CPIN) apresentam características físicas e químicas que favoreceram a adsorção de ácido perfluorooctanóico (PFOA) e do ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS). O tempo de equilíbrio, independentemente da substância (ou composto) e do carvão ativado, foi de 512 min;
- No equilíbrio, para uma concentração inicial de 600 µg/L e dose de carvão de 16 mg/L, a eficiência de remoção de PFOA foi de 75% e 65% para os carvões CPIN e CBAB, respectivamente;
- No equilíbrio, para uma concentração inicial de 600 µg/L e dose de carvão de 10 mg/L, a eficiência de remoção de PFOS foi de 78% e 74% para os carvões CPIN e CBAB, respectivamente;
- Para a mistura contendo concentrações iniciais de 400 µg PFOA/L e 400 µg PFOS/L (totalizando 800 µg PFAS/L), adotando-se dose de 10 mg/L, ambos os carvões ativados (CBAB e CPIN) demonstram maior eficiência de remoção de PFOS do que de PFOA. No tempo de equilíbrio, a eficiência de remoção de PFOA foi de 21% e 17% para os carvões CPIN e CBAB, respectivamente, e a eficiência de remoção de PFOS foi de 86% e 84% para os carvões CPIN e CBAB, respectivamente;
- O modelo cinético que melhor descreveu o processo adsorptivo do PFOA e do PFOS, tanto isoladamente como conjuntamente (mistura PFOA+PFOS), foi o de pseudo-segunda ordem, sugerindo que a quimissorção foi o mecanismo predominante no processo adsorptivo;

- Isoladamente, o PFOA foi adsorvido mais rapidamente que o PFOS em ambos os carvões. O PFOA apresentou os maiores valores de taxa de adsorção, enquanto o PFOS as menores;
- Entre as características investigadas dos carvões ativados CPIN e CBAB, a área superficial, o volume dos poros, o diâmetro médio do poro e o número de Iodo parecem exercer maior influência na adsorção de PFOA e PFOS nos carvões do que o valor de pH, pH_{PCZ} e grupos funcionais de superfície. As interações hidrofóbicas entre a superfície dos carvões e as moléculas de PFAS, tanto para a adsorção do PFOA, e especialmente para a adsorção do PFOS, parecem ser os fatores determinantes no processo de adsorção;
- O modelo de isoterma de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais dos ensaios de adsorção do que o modelo de isoterma de Langmuir, com valores da constante de Freundlich (k_F), na seguinte ordem, do maior para o menor: k_F PFOS/CPIN > k_F PFOS/CBAB > k_F PFOA/CPIN > k_F PFOA/CBAB;
- A adsorção conjunta de PFOA e PFOS (AE3) resultou em aumento na capacidade de adsorção do PFOS (+ 20%), em detrimento ao PFOA (- 20%). O favorecimento da adsorção do PFOS provavelmente foi devido à maior hidrofobicidade desse composto.

Considerando a importância do processo de adsorção em carvão ativado para o tratamento de água contendo contaminantes de preocupação emergente e os resultados obtidos no presente trabalho, é notável a necessidade de avanços na temática de remoção de PFAS e, nesse sentido, para pesquisas futuras, sugere-se:

- A otimização do método analítico visando a melhoria dos limites de detecção, quantificação e seletividade;
- A realização de ensaios de adsorção simultânea utilizando um conjunto maior de PFAS;

- O estudo em matrizes com a presença de outros compostos, incluindo matéria orgânica;
- O desenvolvimento de ensaios de adsorção empregando concentrações de PFAS na ordem de nanogramas por litro;
- O estudo envolvendo outros carvões ativados pulverizados e granulares, nacionais e importados, sintetizados a partir de diferentes matérias primas e com diferentes características químicas e físicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 3M Company. (2006). “Material Safety Data Sheet of FC-203CF Light Water Brand Aqueous Film Forming Foam.” In: <http://plaza.umin.ac.jp/khh/pfcreview/LIGHT WATER-MSDS.htm>, consultado em 05/06/2023.
- Abbt-Braun, G., Bornick, H., Brandão, C.C., Cavalcanti, C.B., Cavalcanti, C.P., Frimmel, F.H., Majewsky, M., Steiniger, B., Troster, M., Worh, E., Worch, E. (2014). “Water quality of tropical reservoirs in a changing world - the case of Lake Paranoá, Brasília, Brazil”. In C. Lorz, F. Makeschin, & H. Weiss (Eds.), *Integrated Water Resource Management in Brazil*. IWA Publishing. 73-95.
- ABNT. (1991). NBR 12073 – “Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo”. *Associação Brasileira de Normas Técnicas*, 4p.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2021). “Toxicological profile for perfluoroalkyls”. U.S. Department of Health and Human Services. In: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf>, consultado em 05/06/2023.
- Appleman, T.D., Higgins, C.P., Quinones, O., Vanderford, B.J., Kolstad, C., Holady, J.C., Dickenson, E.R. (2014). “Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems.” *Water Research*, 51, 246-255.
- Bansal, R.C., Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. Boca Raton: CRC Press.
- Barzen-Hanson, K.A., Roberts, S.C., Choyke, S., Oetjen, K., McAlees, A., Riddell, N., McCrindle, R., Ferguson, P.L., Higgins, C.P., Field, J.A. Field, J. A. (2017). “Discovery of 40 Classes of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Historical Aqueous Film-Forming Foams (AFFFs) and AFFF-Impacted Groundwater.” *Environmental Science & Technology*, 51(4), 2047-2057.
- Benskin, J.P., de Silva, A.O., Martin, J.W. (2010). “Isomer profiling of perfluorinated substances as a tool for source tracking: a review of early findings and future applications.” *Rev Environ Contam Toxicol*, 208(0179-5953), 111-160.
- Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G. (1984). “Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites.” *Water Research*, 18(12), 1501-1507.
- Boehm, H.P. (2002). “Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment.” *Carbon*, 40(2), 145-149.
- BRASIL. (2005). “Decreto nº 5.472, de 20 de junho de 2005”. *Presidência da República*.

- Bullen, J.C., Saleesongsom, S., Gallagher, K., Weiss, D.J. (2021). “A Revised Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Adsorption, Sensitive to Changes in Adsorbate and Adsorbent Concentrations.” *Langmuir*, 37(10), 3189-3201.
- Butenhoff, J.L., Bjork, J.A., Chang, S.C., Ehresman, D.J., Parker, G.A., Das, K., Lau, C., Lieder, P.H., Otterdijk, F.M., Wallace, K.B. (2012). “Toxicological evaluation of ammonium perfluorobutyrate in rats: Twenty-eight-day and ninety-day oral gavage studies.” *Reproductive Toxicology*, 33(4), 513-530.
- Cambuim, K.B. (2009). “Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d’água: produção, caracterização e aplicações.” *Tese de Doutorado - UFPB/CCEN*, 137p.
- Carter, K.E., Farrell, J. (2010). “Removal of Perfluorooctane and Perfluorobutane Sulfonate from Water via Carbon Adsorption and Ion Exchange.” *Separation Science and Technology*, 45(6), 762-767.
- CETESB. (2018). “Histórico e legislação de poluentes orgânicos persistentes (POPs) no Brasil.” *Introdução à Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes*, 25p.
- Chen, H., Reinhard, M., Nguyen, V.T., Gin, K.Y. (2016). “Reversible and irreversible sorption of perfluorinated compounds (PFCs) by sediments of an urban reservoir.” *Chemosphere*, 144, 1747-1753.
- Chen, W., Zhang, X., Mamadiev, M., Wang, Z. (2017). “Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on polyacrylonitrile fiber-derived activated carbon fibers: in comparison with activated carbon.” *RSC Advances*, 7(2), 927-938.
- Chen, X., Xia, X., Wang, X., Qiao, J., Chen, H. (2011). “A comparative study on sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by chars, ash and carbon nanotubes.” *Chemosphere*, 83(10), 1313-1319.
- Chowdhury, Z.K., Summers, R.S., Westerhoff, G.P., Nowack, K.O., Corwin, C.J. (2013). “Activated Carbon Solutions for Improving Water Quality.” *In: American Water Works Association*, 353p.
- Cochrane, E.L., Lu, S., Gibb, S.W., Villaescusa, I. (2006). “A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media.” *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 198-206.
- Costanza, J., Arshadi, M., Abriola, L.M., Pennell, K.D. (2019). “Accumulation of PFOA and PFOS at the Air–Water Interface.” *Environmental Science & Technology Letters*, 6(8), 487-491.

- Cui, L., Zhou, Q.F., Liao, C.Y., Fu, J.J., Jiang, G.B. (2008). “Studies on the Toxicological Effects of PFOA and PFOS on Rats Using Histological Observation and Chemical Analysis.” *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 56(2), 338-349.
- D’Agostino, L.A., Mabury, S. A. (2014). “Identification of Novel Fluorinated Surfactants in Aqueous Film Forming Foams and Commercial Surfactant Concentrates.” *Environmental Science & Technology*, 48(1), 121-129.
- Da Silva Lima, P.N., Ghosh, A., Nascimento, A., Vieira, L.H., Costa, R.S., Ferreira, O.P. Abreu, G.J, Fujisawa, K., Silva-Filho, E.C., Gomes de Souza Filho, A., Lobo, A.O., Terrones, M. Viana, B.C. (2023). “Advanced sustainable carbon material from babassu biomass and its adsorption performance.” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 176, 111188p.
- Darlington, R., Barth, E., McKernan, J. (2018). “The Challenges of PFAS Remediation.” *Mil Eng.*, 110(712), 58-60. In: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC29780177/>, consultado em 05/06/2023.
- Darrow, L.A., Stein, C.R., Steenland, K. (2013). “Serum Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonate Concentrations in Relation to Birth Outcomes in the Mid-Ohio Valley, 2005-2010.” *Environmental Health Perspectives*, 121(10), 1207-1213.
- Dauchy, X. (2019). “Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water: Current state of the science.” *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 7, 8-12.
- Deng, S., Nie, Y., Du, Z., Huang, Q., Meng, P., Wang, B., Yu, G. (2015). “Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon.” *Journal of Hazardous Materials*, 282, 150-157.
- Deng, S., Yu, Q., Huang, J., Yu, G. (2010). “Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry.” *Water Research*, 44(18), 5188-5195.
- Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., Gullón, I. M., Grulke, E. A. (2001). “Carbon Materials in Environmental Applications.” In L. R. Radovic (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon* (Vol. 27, pp. 1-66). New York: Marcel Dekker.
- DeWitt, J.C. (2015). *Toxicological Effects of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances*. Humana Press.
- Dias, J.M., Ferraz, C.M., Almeida, M., Utrilla, J.R., Polo, M. S. (2007). “Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review.” *Journal of Environmental Management*, 85(4), 833-846.

- Dixit, F., Dutta, R., Barbeau, B., Berube, P., Mohseni, M. (2021). "PFAS removal by ion exchange resins: A review." *Chemosphere*, 272, 129777.
- Donati, C., Drikas, M., Hayes, R., Newcombe, G. (1994). "Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon." *Water Research*, 28(8), 1735-1742.
- Dong, G.H., Zhang, Y.H., Zheng, L., Liu, W., Jin, Y.H., He, Q.C. (2009). "Chronic effects of perfluorooctanesulfonate exposure on immunotoxicity in adult male C57BL/6 mice." *Archives of Toxicology*, 83(9), 805-815.
- Du, Z., Deng, S., Bei, Y., Huang, Q., Wang, B., Huang, J., Yu, G. (2014). "Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents - A review." *Journal of Hazardous Materials*, 274, 443-454.
- ECHA. (2022a). "Candidate List of substances of very high concern for Authorisation." European Chemicals Agency. In: <https://echa.europa.eu/candidate-list-table>, consultado em 05/06/2023.
- ECHA. (2022b). "Substances restricted under REACH." Retrieved Julho 2022, from European Chemicals Agency. In: <https://echa.europa.eu/substances-restricted-under-reach>, consultado em 05/06/2023.
- ECHA. (2022c). "Understanding REACH." European Chemicals Agency. In: <https://echa.europa.eu/regulations/reach/understanding-reach>, consultado em 05/06/2023.
- EFSA. (2020). "PFAS in food: EFSA assesses risks and sets tolerable intake". European Food and Safety Authority – EFSA. In: <https://www.efsa.europa.eu/en/news/pfas-food-efsa-assesses-risks-and-sets-tolerable-intake>, consultado em 05/06/2023.
- El-Hendawy, A.A., Samra, S.E., Girgis, B.S. (2001). "Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 180(3), 209-221.
- Eun, H., Shimamura, K., Asano, T., Yamazaki, E., Taniyasu, S., Yamashita, N. (2022). "Removal of perfluoroalkyl substances from water by activated carbons: Adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid." *Environmental Monitoring and Contaminants Research*, 2, 88-93.
- Fagbayigbo, B.O., Opeolu, B.O., Fatoki, O.S., Akenga, T.A., Olatunji, O.S. (2017). "Removal of PFOA and PFOS from aqueous solutions using activated carbon produced from *Vitis vinifera* leaf litter." *Environmental Science and Pollution Research*, 24(14), 13107-13120.

- Fei, C., McLaughlin, J. K., Joseph, K., Lipworth, L., & Olsen, J. (2009). Maternal levels of perfluorinated chemicals and subfecundity. *Human Reproduction*, 24(5), 1200-1205.
- Gagliano, E., Sgroi, M., Falciglia, P.P., Vagliasindi, F.G., Roccaro, P. (2020). "Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration." *Water Research*, 171, 115381.
- Gao, Y., Deng, S., Du, Z., Liu, K., Yu, G. (2017). "Adsorptive removal of emerging polyfluoroalkyl substances F-53B and PFOS by anion-exchange resin: A comparative study." *Journal of Hazardous Materials*, 323, 550-557.
- Ghisi, R., Vamerali, T., Manzetti, S. (2019). "Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review." *Environmental Research*, 169, 326-341.
- Guilarduci, V.V., Mesquita, J.P., Martelli, P.B., Gorgulho, H.F. (2006). "Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino." *Química Nova*, 29(6), 1226-1232.
- Guruge, K.S., Yeung, L.W., Yamanaka, N., Miyazaki, S., Lam, P.K., Giesy, J.P., Yamashita, N. (2005). "Gene Expression Profiles in Rat Liver Treated With Perfluorooctanoic Acid (PFOA)." *Toxicological Sciences*, 89(1), 93-107.
- Hardisty, J.F., Willson, G.A., Brown, W.R., McConnell, E.E., Frame, S.R., Gaylor, D.W., Butenhoff, J.L. (2010). "Pathology Working Group review and evaluation of proliferative lesions of mammary gland tissues in female rats fed ammonium perfluorooctanoate (APFO) in the diet for 2 years." *Drug and Chemical Toxicology*, 33(2), 131-137.
- Herrera, V.O., Alvarez, R.S. (2008). "Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge." *Chemosphere*, 72(10), 1588-1593.
- Hines, E.P., White, S.S., Stanko, J.P., Flournoy, E.A., Lau, C., Fenton, S.E. (2009). "Phenotypic dichotomy following developmental exposure to perfluorooctanoic acid (PFOA) in female CD-1 mice: Low doses induce elevated serum leptin and insulin, and overweight in mid-life." *Molecular and Cellular Endocrinology*, 304(1), 97-105.
- Ho, Y.S. (1995). "Absorption of heavy metals from waste streams by peat." *Tese (Doutorado)*, 323.
- Ho, Y.S., McKay, G. (1998). "A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents." *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332-340.

- Hoffman, K., Webster, T.F., Weisskopf, M.G., Weinberg, J., Vieira, V.M. (2010). “Exposure to polyfluoroalkyl chemicals and attention deficit/hyperactivity disorder in U.S. children 12-15 years of age.” *Environmental health perspectives*, 118(12), 1762-1767.
- JIS. (1991). “K 1474 - Test Methods for Activated Carbon.” *Japanese Industrial Standard Association*, 47p.
- Johnson, R.L., Anschutz, A.J., Smolen, J.M., Simcik, M.F., Penn, R.L. (2007). “The Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate onto Sand, Clay, and Iron Oxide Surfaces.” *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(4), 1165-1170.
- KEMI. (2022). “Highly fluorinated substances: Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS).” Swedish Chemicals Agency (KEMI). In: <https://www.kemi.se/en/chemical-substances-and-materials/highly-fluorinated-substances>, consultado em 05/06/2023.
- Kennedy, G., Symons, J.M. (2015). “Metabolic Effects of Perfluoroalkylated Compounds.” In J.C. DeWitt (Ed.), *Toxicological Effects of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances* (pp. 265-304). Humana Press.
- Kissa, E. (1994). *Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties, Applications*. New York: Marcel Dekker Inc.
- Kissa, E. (2001). *Fluorinated Surfactants and Repellents* (2nd ed., Vol. 97). New York: CRC Press.
- Klein, D., Braun, J.M. (2018). “Perfluoroalkyl Substance Toxicity from Early-Life Exposure.” In D.M. Kempisty, Y. Xing, L. Racz (Eds.), *Perfluoroalkyl Substances in the Environment* (p. 32). CRC Press.
- Knox, S.S., Jackson, T., Javins, B., Frisbee, S.J., Shankar, A., Ducatman, A.M. (2011). “Implications of Early Menopause in Women Exposed to Perfluorocarbons.” *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 96(6), 1747-1753.
- Krafft, M.P., Riess, J.G. (2015). “Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance, environment and sustainability - Part one.” *Chemosphere*, 129, 4-19.
- Leonel, J., Miranda, D.A., Nascimento, R.A. (2023). “Perfluorinated compounds: A threat to the clean ocean.” *Química Nova*, 46(6), 1-9.
- Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M. (2007). “Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement.” *Applied Geochemistry*, 22(2), 249-275.
- Lin, J., Wang, L. (2009). “Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of

- methylene blue by activated carbon.” *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 3(3), 320-324.
- Lindstrom, A.B., Strynar, M.J., Libelo, E.L. (2011). “Polyfluorinated Compounds: Past, Present, and Future.” *Environmental Science & Technology*, 45(19), 7954-7961.
- Liu, C., Du, Y., Zhou, B. (2007). “Evaluation of estrogenic activities and mechanism of action of perfluorinated chemicals determined by vitellogenin induction in primary cultured tilapia hepatocytes.” *Aquatic Toxicology*, 85(4), 267-277.
- Liu, L., Liu, Y., Li, C., Ji, R., Xiaofei, T. (2018). “Improved sorption of perfluorooctanoic acid on carbon nanotubes hybridized by metal oxide nanoparticles.” *Environmental Science and Pollution Research*, 25(16), 15507-15517.
- Magnusson, B., & Örnemark, U. (2014). *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics* (2nd ed.). Eurachem.
- Maimaiti, A., Deng, S., Meng, P., Wang, W., Wang, B., Huang, J., Yu, G. (2018). “Competitive adsorption of perfluoroalkyl substances on anion exchange resins in simulated AFFF-impacted groundwater.” *Chemical Engineering Journal*, 348, 494-502.
- Mastrantonio, M., Bai, E., Uccelli, R., Cordiano, V., Screpanti, A., Crosignani, P. (2017). “Drinking water contamination from perfluoroalkyl substances (PFAS): an ecological mortality study in the Veneto Region, Italy.” *European Journal of Public Health*, 28(1).
- McCleaf, P., Englund, S., Ostlund, A., Lindegren, K., Wiberg, K., Ahrens, L. (2017). “Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests.” *Water Research*, 120, 77-87.
- Medha, S., Romisher, Z., Van Bramer, S., Weyrich, J., Kahn, S., Saha, D. (2024). “Enhanced adsorption of perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in fluorine doped mesoporous carbon: Experiment and simulation.” *Carbon*, 218, 118745.
- Montagner, C.C., Vidal, C., Acayaba, R.D. (2017). “Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios.” *Química Nova*, 40(9), 1094-1110.
- Moody, C.A., Field, J.A. (2000). “Perfluorinated Surfactants and the Environmental Implications of Their Use in Fire-Fighting Foams.” *Environmental Science & Technology*, 34(18), 3864-3870.

- Moody, C.A., Martin, J.W., Kwan, W.C., Wai, C., Muir, D.C., Mabury, S.A. (2002). “Monitoring Perfluorinated Surfactants in Biota and Surface Water Samples Following an Accidental Release of Fire-Fighting Foam into Etobicoke Creek.” *Environmental Science & Technology*, 36(4), 545-551.
- Mopoung, S., Dejang, N. (2021). “Activated carbon preparation from eucalyptus wood chips using continuous carbonization–steam activation process in a batch intermittent rotary kiln.” *Scientific Reports*, 11(1), 13948.
- Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M.V., Carrasco-Marín, F. (2000). “Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation.” *Carbon*, 38(14), 1995-2001.
- Moseley, P.T., Rand, D.A., Davidson, A., Monahov, B. (2018). “Understanding the functions of carbon in the negative active-mass of the lead–acid battery: A review of progress.” *Journal of Energy Storage*, 19, 272-290.
- Neslen, A. (2022). “EU unveils plan for ‘largest ever ban’ on dangerous chemicals.” *The Guardian*. In: <https://www.theguardian.com/environment/2022/apr/25/eu-unveils-plan-largest-ever-ban-on-dangerous-chemicals>, consultado em 05/06/2023.
- OECD. (2022). “Portal on Per and Poly Fluorinated Chemicals.” Organisation for Economic Co-operation and Development. In: <https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/countryinformation/european-union.htm>, consultado em 05/06/2023.
- Pan, C., Liu, Y., Ying, G. (2016). “Perfluoroalkyl substances (PFASs) in wastewater treatment plants and drinking water treatment plants: Removal efficiency and exposure risk.” *Water Research*, 106, 562-570.
- Pinkas, A., Slotkin, T.A., Turin, Y.B., Van der Zee, E.A., Yanai, J. (2010). “Neurobehavioral teratogenicity of perfluorinated alkyls in an avian model.” *Neurotoxicology and Teratology*, 32(2), 182-186.
- Place, B.J., Field, J. A. (2012). “Identification of Novel Fluorochemicals in Aqueous Film-Forming Foams Used by the US Military.” *Environmental Science & Technology*, 46(13), 7120-7127.
- Plazinski, W., Rudzinski, W., Plazinska, A. (2009). “Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review.” *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1), 2-13.
- Prakash, B., Lipps, W., Ogura, T. (2017). “Improved analysis of polyfluorinated Alkyl Substances in Environmental Samples Using Optimized ASTM Method 7968/7979.” *LCGC Supplements*, 35(10), 28-33.

- Punyapalukul, P., Suksomboon, K., Prarat, P., Khaodhiar, S. (2013). "Effects of Surface Functional Groups and Porous Structures on Adsorption and Recovery of Perfluorinated Compounds by Inorganic Porous Silicas." *Separation Science and Technology*, 48(5), 775-788.
- Qian, J., Shen, M., Wang, P., Wang, C., Hu, J., Hou, J., Liu, J. (2017). "Co-adsorption of perfluorooctane sulfonate and phosphate on boehmite: Influence of temperature, phosphate initial concentration and pH." *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 137, 71-77.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., Zhang, Q. (2009). "Critical review in adsorption kinetic models." *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 10(5), 716-724.
- Rahman, M.F., Peldszus, S., Anderson, W.B. (2014). "Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review." *Water Research*, 50, 318-340.
- Rattanaoudom, R., Visvanathan, C., Boontanon, S.K. (2012). "Removal of concentrated PFOS and PFOA in synthetic industrial wastewater by powder activated carbon and hydrotalcite." *Journal of Water Sustainability*, 2(4), 245-258.
- Rice, P. (2018). "Human Health Risk Assessment of Perfluorinated Chemicals." In D.M. Kempisty, Y. Xing, L. Racz, *Perfluoroalkyl Substances in the Environment* (p. 48). CRC Press.
- Richardson, S.D., Ternes, T.A. (2018). "Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues." *Analytical Chemistry*, 90(1), 398-428.
- RIVM. (2021). "Official start to ban PFAS in Europe." National Institute for Public Health and the Environment (NL). In: <https://www.rivm.nl/en/pfas/official-start-to-ban-pfas-in-europe>, consultado em 05/06/2023.
- Ruthven, D.M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: John Wiley & Sons.
- Sahara, T., Wongsawaeng, D., Kiatkittipong, W., Hosemann, P., Assabumrungrat, S. (2023). "Highly effective removal of perfluorooctanoic acid (PFOA) in water with DBD-plasma-enhanced rice husks." *Scientific Reports*, 13(1).
- Salgado, M.F., Abioye, A.M., Junoh, M.M., Santos, J.A., Ani, F. N. (2018). "Preparation of activated carbon from babassu endocarp under microwave radiation by physical activation." *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 105(1), 12116p.

- Schoenau, E.A. (2019). "Current Challenges and Advancements in Residue Analytical Methods." *Elements of Method Design, 1300*, 3-16. doi:10.1021/bk-2019-1300.ch001
- Schwanz, T.G., Llorca, M., Farré, M., Barceló, D. (2016). "Perfluoroalkyl substances assessment in drinking waters from Brazil, France and Spain." *Science of The Total Environment, 539*, 143-152.
- Seacat, A.M., Thomford, P.J., Hansen, K.J., Olsen, G.W., Case, M.T., Butenhoff, J.L. (2002). "Subchronic Toxicity Studies on Perfluorooctanesulfonate Potassium Salt in Cynomolgus Monkeys." *Toxicological Sciences, 68*(1), 249-264.
- Senevirathna, S.T., Tanaka, S., Fujii, S., Kunacheva, C., Harada, H., Shivakoti, B.R., Okamoto, R. (2010). "A comparative study of adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto granular activated carbon, ion-exchange polymers and non-ion-exchange polymers." *Chemosphere, 80*(6), 647-651.
- Silva, N.C. (2012). "Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado." *Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)*, 97p.
- Sing, K.S. (1984). "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)." *Pure and Applied Chemistry, 57*(4), 603-619.
- Singh, M., Hakimabadi, S.G., Van Geel, P.J., Carey, G.R., Pham, A.L. (2024). "Modified competitive Langmuir model for prediction of multispecies PFAS competitive adsorption equilibria on colloidal activated carbon." *Separation and Purification Technology, 345*, 127368p.
- Stachiw, R. (2008). "Modelagem e simulação do processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó." *Tese de Doutorado*. UTFPR.
- Stockholm Convention. (2021). "Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)." In: <http://www.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>, consultado em 05/06/2023.
- Stockholm Convention. (2022). "Chemicals proposed for listing under the Convention." In: <http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ChemicalsProposedforListing/tabid/2510/De>, consultado em 05/06/2023.
- Sukeesan, S., Boontanon, N., Fujii, S., Boontanon, S.K. (2023). "Evaluation of the adsorption behavior of mixed perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances onto granular activated carbon and styrene-divinylbenzene resins." *Remediation Journal, 33*(4), 297-308.

- Sun, H., Cannon, F.S., He, X. (2020). “Effective removal of perfluorooctanoate from groundwater using quaternary nitrogen-grafted granular activated carbon.” *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101416.
- Swedish Food Agency. (2022). “PFAS in drinking water and self-caught fish - risk management.” In: <https://www.livsmedelsverket.se/en/business-legislation-and-control/legislation-food-business/drinking-water-production-and-control/t>, consultado em 05/06/2023.
- Tahziz, A., Mohamad Haron, D.E., Aziz, M.Y. (2020). “Liquid Chromatographic Tandem Mass Spectrometric (LC-MS/MS) Determination of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in the Yolk of Poultry Eggs in Malaysia.” *Molecules*, 25(10), 2335.
- Tancredi, N., Medero, N., Möller, F., Píriz, J., Plada, C., Cordero, T. (2004). “Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood.” *Journal of Colloid and Interface Science*, 279(2), 357-363.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S. (2015). “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).” *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- Tinoco, I., Sauer, K., Wang, J.C., Puglisi, J.D., Harbison, G., Rovnyak, D. (2014). *Physical Chemistry: Principles and Applications in Biological Sciences* (5th ed.). Pearson.
- Ulhaq, M., Orn, S., Carlsson, G., Morrison, D.A., Norrgren, L. (2013). “Locomotor behavior in zebrafish (*Danio rerio*) larvae exposed to perfluoroalkyl acids.” *Aquatic Toxicology*, 144-145, 332-340.
- USEPA. (2002). “Revised draft hazard assessment of Perfluorooctanoic Acid and its salts.” Environmental Protection Agency. I: <https://www.fluoridealert.org/wp-content/pesticides/pfoa.epa.nov.4.2002.pdf>, consultado em 05/06/2023.
- USEPA. (2003). “Preliminary risk assessment of the developmental toxicity associated with exposure to Perfluorooctanoic Acid and its salts.” Environmental Protection Agency. In: https://static.ewg.org/reports/2003/pfcs/EPA_RA_full.pdf, consultado em 05/06/2023.
- USEPA. (2014). “Emerging Contaminants – Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA).” Environmental Protection Agency In: https://www.wqa.org/Portals/0/Government%20Relations/factsheet_contaminant_pfos_pfoa_march2014.pdf, consultado em 05/06/2023.

- USEPA. (2022). “PFAS Explained.” Environmental Protection Agency In: <https://www.epa.gov/pfas/pfas-explained>, consultado em 05/06/2023.
- USEPA. (2024). “PFAS National Primary Drinking Water Regulation.” *Federal Register*, 89, 32532-32757.
- Viberg, H., Mariussen, E. (2015). “Metabolic Effects of Perfluoroalkylated Compounds.” In J. C. DeWitt (Ed.), *Toxicological Effects of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances* (pp. 219-239). Humana Press.
- Villacañas, F., Pereira, M.F., Órfão, J.J., Figueiredo, J.L. (2006). “Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons.” *Journal of Colloid and Interface Science*, 293(1), 128-136.
- Wang, B., Lee, L.S., Wei, C., Fu, H., Zheng, S., Xu, Z., Zhu, D. (2016). “Covalent triazine-based framework: A promising adsorbent for removal of perfluoroalkyl acids from aqueous solution.” *Environmental Pollution*, 216, 884-892.
- Wang, F., Shih, K. (2011). “Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on alumina: Influence of solution pH and cations.” *Water Research*, 45(9), 2925-2930.
- Wei, Y., Liu, Y., Wang, J., Tao, Y., Dai, J. (2008). “Toxicogenomic analysis of the hepatic effects of perfluorooctanoic acid on rare minnows (*Gobiocypris rarus*).” *Toxicology and Applied Pharmacology*, 226(3), 285-297.
- Whittaker, M.H., Heine, L. (2018). “Toxicological and environmental issues associated with waterproofing and water repellent formulations.” In J. Williams (Ed.), *Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing* (pp. 89-120). Woodhead Publishing.
- Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. Berlin: De Gruyter.
- Xiao, F., Zhang, X., Penn, L., Gulliver, J.S., Simcik, M.F. (2011). “Effects of Monovalent Cations on the Competitive Adsorption of Perfluoroalkyl Acids by Kaolinite: Experimental Studies and Modeling.” *Environmental Science & Technology*, 45(23), 10028-10035.
- Yang, Q., Abedi, V., Xie, Y., Zhao, X., Moller, G., Nelson, B., DePierre, J. (2002). “Potent suppression of the adaptive immune response in mice upon dietary exposure to the potent peroxisome proliferator, perfluorooctanoic acid.” *International immunopharmacology*, 2(2-3), 389-397.

- Yu, Q., Deng, S., Yu, G. (2008). "Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer adsorbents." *Water Research*, 42(12), 3089-3097.
- Yu, Q., Zhang, R., Deng, S., Huang, J., Yu, G. (2009). "Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study." *Water Research*, 43(4), 1150-1158.
- Zaggia, A., Conte, L., Falletti, L., Fant, M., Chiorboli, A. (2016). "Use of strong anion exchange resins for the removal of perfluoroalkylated substances from contaminated drinking water in batch and continuous pilot plants." *Water Research*, 91, 137-146.
- Zdravkov, B., Čermák, J., Šefara, M., Janků, J. (2007). "Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective." *Central European Journal of Chemistry*, 5(2), 385-395.
- Zhou, Q., Deng, S., Yu, Q., Zhang, Q., Yu, G., Huang, J., He, H. (2010). "Sorption of perfluorooctane sulfonate on organo-montmorillonites." *Chemosphere*, 78(6), 688-694.