

I-1128 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE PFOA EM CARVÃO ATIVADO NACIONAL: ESTUDO PRELIMINAR

Wesley Adonai Mafra ⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade do Tocantins (UFT). Mestrando em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pela Universidade de Brasília (UnB).

Cristina Celia Silveira Brandão

Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Mestre em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ. Doutora em Engenharia Ambiental pelo Imperial College (Londres). Professora Associada do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília.

Endereço⁽¹⁾: Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Prédio SG-12, Asa Norte - Brasília - DF - CEP: 70910-900 - Brasil - Tel: (61) 3107-0940 - e-mail: wesleyadonai@gmail.com

RESUMO

O presente trabalho expõe o problema da contaminação de água por uma classe de substâncias químicas antropogênicas conhecidas como substâncias per e polifluoroalquílicas (PFAS) que têm sido amplamente utilizadas em diversos processos industriais desde a década de 1940. O uso de PFAS na produção de têxteis, revestimentos antiaderentes, materiais resistentes a manchas e espuma de combate a incêndio resulta em contaminação ambiental significativa, especialmente nas áreas onde esses produtos são fabricados e utilizados pela capacidade de bioacumulação que os PFAS apresentam nos organismos, levando a efeitos tóxicos. Embora as técnicas convencionais de tratamento de água possam remover muitos contaminantes, os PFAS não são efetivamente removidos por esses métodos e até mesmo o uso de processos oxidativos avançados tem se mostrado ineficaz na remoção de PFAS da água. Diante desse desafio, pesquisas têm se concentrado no uso de carvão ativado em pó (CAP), um adsorvente comum na remoção de contaminantes na água. O estudo descreve experimentos conduzidos em escala de bancada na Universidade de Brasília (UnB) utilizando carvão ativado pulverizado comercial produzido a partir do endocarpo do coco babaçu (CAP Babaçu) visando avaliar a cinética de adsorção do ácido perfluorooctanóico (PFOA) no carvão em matriz de água ultrapura dado que há poucos estudos sobre a remoção de PFAS no Brasil. A caracterização inicial do carvão foi realizada por meio de análise termogravimétrica e teste de pH PCZ. A quantificação do analito foi efetuada através de um analisador de Carbono Orgânico Total da marca Shimadzu. O estudo avaliou a cinética de adsorção do ácido perfluorooctanóico (PFOA) utilizando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Os resultados foram analisados pela técnica de regressão linear e plotados em gráficos representando as equações dos modelos. Ao final, o carvão ativado de endocarpo de coco de babaçu se mostrou um adsorvente de potencial para emprego na remoção de PFOA ($q_e = 120$ mg PFOA/g CAP Babaçu), seguindo um modelo de cinética de pseudo-segunda ordem, sugerindo a predominância de adsorção química e coexistindo com adsorção física.

PALAVRAS-CHAVE: PFAS, PFOA, Cinética, Adsorção, Carvão ativado.

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, principalmente o ácido perfluorooctanóico (PFOA) e o ácido perfluorooctanosulfônico (PFOS), na fabricação de têxteis, revestimentos antiaderentes e materiais resistentes a manchas, entre outras aplicações, resultou na presença dessas substâncias em todos os compartimentos ambientais, contaminando de forma significativa o abastecimento de água em áreas de fabricação e uso desses produtos (US Environmental Protection Agency, 2022a).

Além desses usos comerciais, os PFAS, principalmente o ácido perfluorooctanóico (PFOA) e o ácido perfluorooctanosulfônico (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.

A bioacumulação de PFAS em organismos é preocupante devido à evidência de efeitos tóxicos envolvendo esses produtos químicos. Dados toxicológicos para tais compostos já existem há algum tempo, com estudos datando de 1980 e, 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 aos outros mamíferos estudados (Whittaker e Heine, 2018).

Apesar das estações de tratamento de água para consumo humano serem capazes de remover muitos 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 e sedimentação (Quiñones e Snyder, 2009). O uso de tecnologias de tratamento de água contemporâneas, a saber, processos oxidativos avançados como radiação ultravioleta (UV), ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), entre outros, apresenta, ainda, baixa eficiência na remoção dos PFAS (Appleman *et al.*, 2014).

A baixa reatividade dos PFAS, que faz deles tão úteis em inúmeras aplicações, é responsável, também, por torná-los altamente persistentes no ambiente. Assim, esse atributo tornou particularmente difícil para os sistemas públicos de água eliminarem PFAS ao nível dos recém instituídos limites de alerta para a saúde (*Health Advisory Level* - HAL), impostos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA).

Por exemplo, recentemente, em junho de 2022, a USEPA tornou público que os limites de alerta (*Health Advisory Level* - HAL) para água potável do PFOA e PFOS são 0,004 e 0,02 ng/L, respectivamente. Adicionalmente, a USEPA sinalizou que, ainda em 2022, estabeleceria o *Maximum Contaminant Level Goal* (MCLG) na água de consumo humano tanto para o PFOA como para o PFOS, indicando que o valor a ser adotado seria menor que 4 ng/L (US Environmental Protection Agency, 2022b).

As questões de baixa reatividade e de novas diretrizes apresentam um problema óbvio para os sistemas públicos de tratamento de água, para os reguladores ou para qualquer parte preocupada com a contaminação do abastecimento de água potável por esses compostos.

Pesquisas têm sido realizadas focando no uso do carvão ativado em pó (CAP), que é um adsorvente comum usado para tratar uma ampla variedade de contaminantes na água, o qual, devido à sua grande área superficial, presta-se a acumular grandes quantidades de contaminantes (Herrera e Alvarez, 2008; Rattanaoudom *et al.*, 2012).

Diante o exposto acima, e a carência de estudos relativos à remoção de PFAS realizados no Brasil, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a cinética de adsorção de PFOA em água ultrapura por carvão ativado comercial produzido a partir de endocarpo de coco de babaçu.

MATERIAIS E MÉTODOS

Por se tratar de uma temática recente no Brasil, o presente estudo se refere a experimentos preliminares realizados em escala de bancada na Universidade de Brasília (UnB).

Foi adquirido um carvão ativado pulverizado comercial produzido a partir de endocarpo de coco de babaçu (CAP Babaçu). Esse carvão foi então lavado em água deionizada, filtrado em acetato celulose 0,45µm e seco em estufa por 12h à 100°C. A solução estoque de carvão ativado foi preparada utilizando 3g do carvão em 60mL de água ultrapura, sendo a mistura sonicada por 5 minutos e colocada sob vácuo por 12h, visando a completa hidratação do material.

A caracterização inicial do carvão foi realizada por meio da análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio (equipamento Shimadzu DTG-60, 50mL N.min⁻¹, 25 a 900°C, 10°C.min⁻¹) e do ensaio de pH_{PCZ}, realizado pelo método de equilíbrio do pH de 11 pontos.

O adsorvato empregado foi o PFOA, preparado a partir de 1g do padrão (Merck, 95% de pureza) em 1L de água ultrapura ($1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). Para avaliação da concentração do adsorvato presente nas amostras, foi utilizado um analisador de Carbono Orgânico Total (Shimadzu TOC-L), sendo construída uma curva de calibração para quantificação do analito. A curva foi elaborada seguindo metodologia descrita no manual do equipamento, sendo preparados padrões de carbono para 6 pontos de calibração, com isso atendeu-se uma faixa de medição de 2 a $64\text{ mg C}\cdot\text{L}^{-1}$, que corresponde à uma faixa de concentração de 8,6 a $138\text{ mg PFOA}\cdot\text{L}^{-1}$. Dessa forma o procedimento para quantificação é representativo uma vez que a matriz utilizada foi água ultrapura.

O ensaio de cinética foi conduzido em erlenmeyer de 2L contendo: 390mL de água ultrapura; 100mL de solução estoque de PFOA ($1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$); e 10mL de suspensão estoque de carvão ativado ($50\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), resultando nas concentrações iniciais de $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de PFOA e $1000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de carvão. O pH da solução foi ajustado para o valor de 6,5 com de NaOH 0,1M.

O ensaio foi executado em um agitador orbital climatizado modelo SI-600R (*Lab Companion*), mantido à 200 rpm e 25°C . Ao longo do ensaio foram retiradas 8 alíquotas de 25mL nos tempos: 0; 1; 6; 8; 32; 64; 256 e 512 minutos, sendo estas imediatamente filtradas em filtro de acetato celulose $0,45\mu\text{m}$ de poro e armazenadas em recipiente próprio para análise de carbono orgânico total.

Os dados cinéticos foram avaliados pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem utilizando a técnica de regressão linear pelo método gráfico em planilha eletrônica.

As Equações 1 e 2 apresentam, respectivamente, os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, onde k é a constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) ou pseudo-segunda ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), q_e é capacidade de adsorção no equilíbrio (massa de adsorvato por massa de adsorvente, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e $q(t)$ é a capacidade de adsorção em um tempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

$$\frac{dq(t)}{dt} = k (q_e - q(t)) \quad \text{Equação (1)}$$

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

Tais modelos foram escolhidos para testar se a cinética de adsorção é prioritariamente controlada por difusão externa, e independe da concentração do adsorvato (modelo de pseudo-primeira ordem), ou se é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (modelo de pseudo-segunda ordem).

APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

Os resultados apresentados são relativos aos ensaios realizados em escala de bancada com o carvão ativado pulverizado comercial produzido a partir de endocarpo de coco de babaçu (CAP Babaçu). A discussão (ou análise) dos resultados é realizada no item posterior.

Os dados obtidos a partir da análise termogravimétrica são apresentados na Figura 1, já a Figura 2 apresenta os resultados do ensaio de pH_{PCZ} .

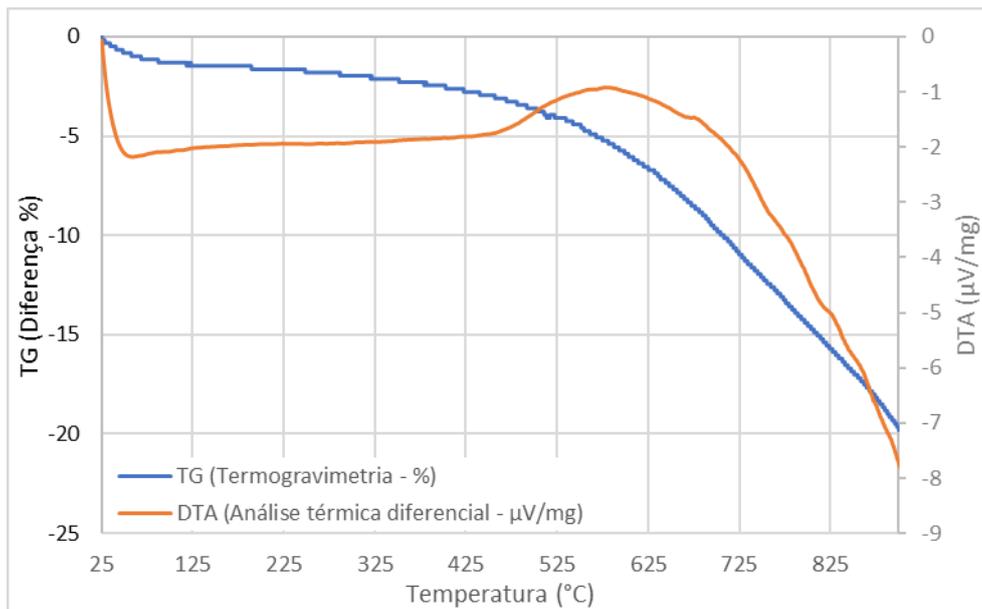


Figura 1: Análise termogravimétrica do CAP Babaçu.

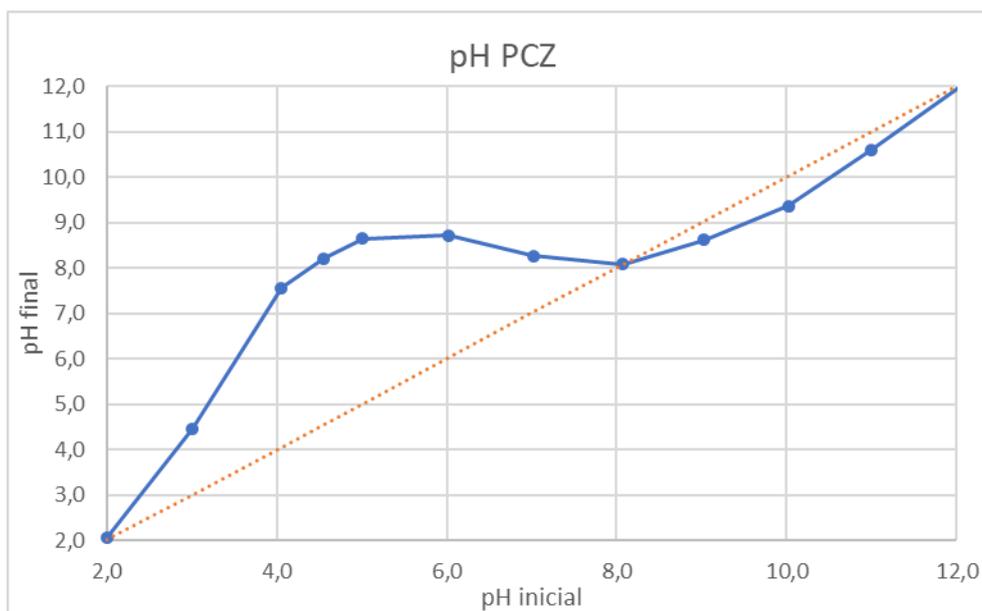


Figura 2: pH_{PCZ} do CAP Babaçu.

O estudo de cinética CAP Babaçu gerou quatro gráficos que são apresentados nas Figuras de 3 a 6. A Figura 3 mostra o comportamento da concentração do residual de PFOA (adsorvato) ao longo do tempo de contato com o CAP Babaçu (adsorvente).

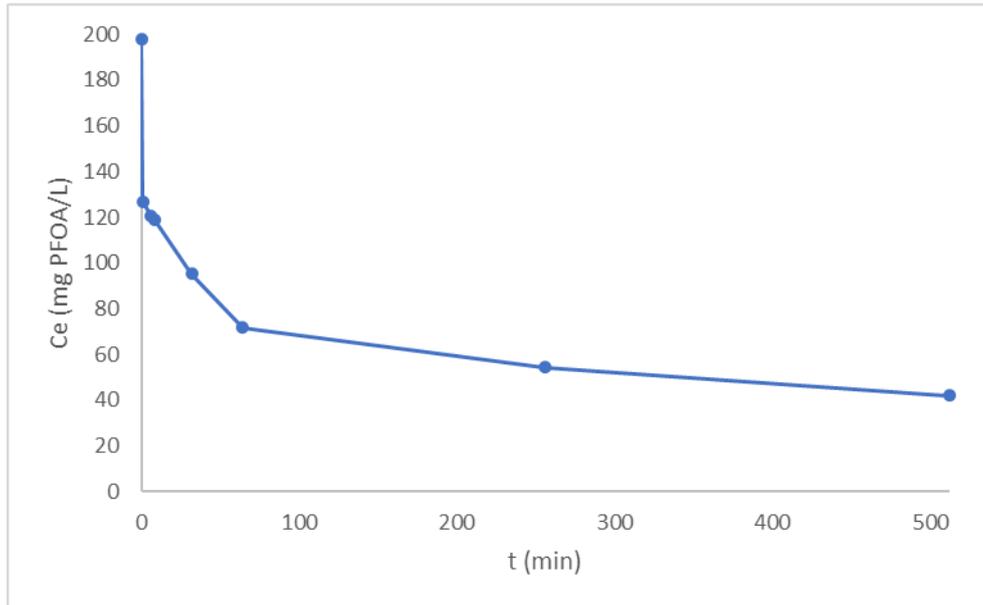


Figura 3: Concentração residual de PFOA ao longo do ensaio de cinética de adsorção - CAP Babaçu.

A Figura 4 mostra o ajuste dos dados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, onde é utilizada a equação de Lagergren em sua forma linearizada [$\ln(q_e - q(t)) = \ln(q_e) - kt$] (Plazinski *et al.*, 2009). Plotou-se $\ln(q_e - q(t))$ em função do tempo (t) e utilizando uma regressão linear, foi produzido um gráfico de linhas onde a inclinação é k e $\ln(q_e)$ o intercepto. Já a Figura 5 mostra o ajuste dos dados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, que apresenta a seguinte equação em sua forma linearizada [$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{q_e^2 k} + \frac{1}{q_e} t$]. Plotou-se $\frac{t}{q(t)}$ em relação ao tempo t e utilizando uma regressão linear produziu-se um gráfico de linhas onde a inclinação é $\frac{1}{q_e}$ e o intercepto $\frac{1}{q_e^2 k}$.

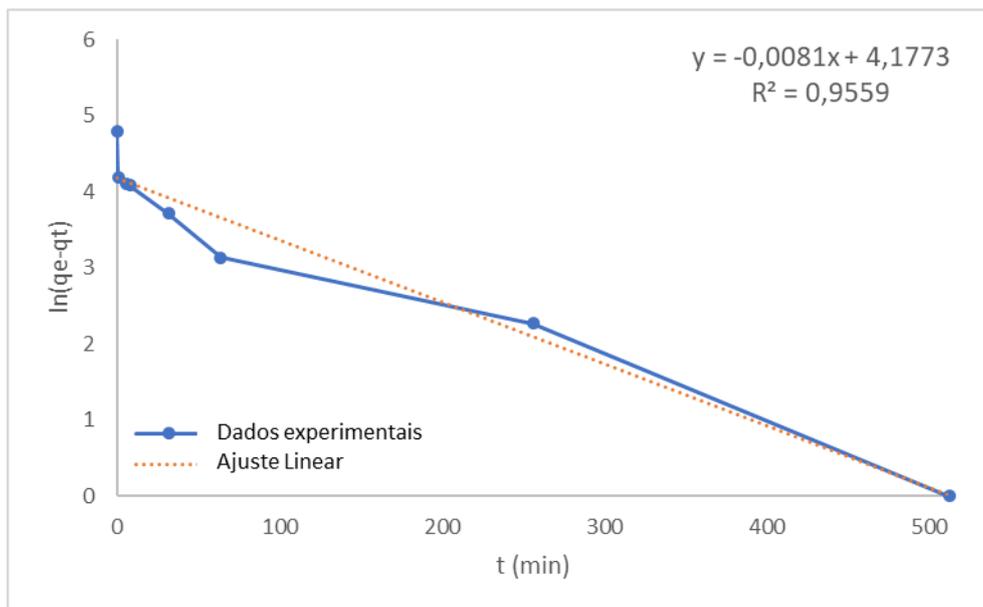


Figura 4: Ajuste ao modelo de cinética de pseudo-primeira ordem [$\ln(q_e - qt)$ em função do tempo (t)] - CAP Babaçu.

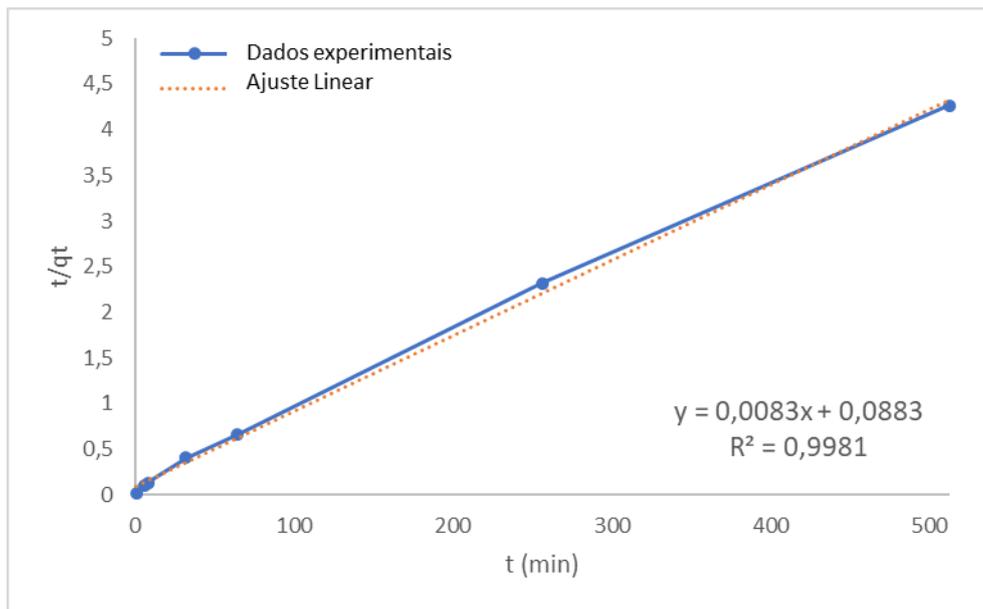


Figura 5: Ajuste ao modelo de cinética de pseudo-segunda ordem [t/qt em função do tempo (t)] - CAP Babaçu.

A Figura 6 apresenta a comparação conjunta dos dados de concentração de equilíbrio ao longo do tempo e as linhas de cada um dos modelos cinéticos comparados.

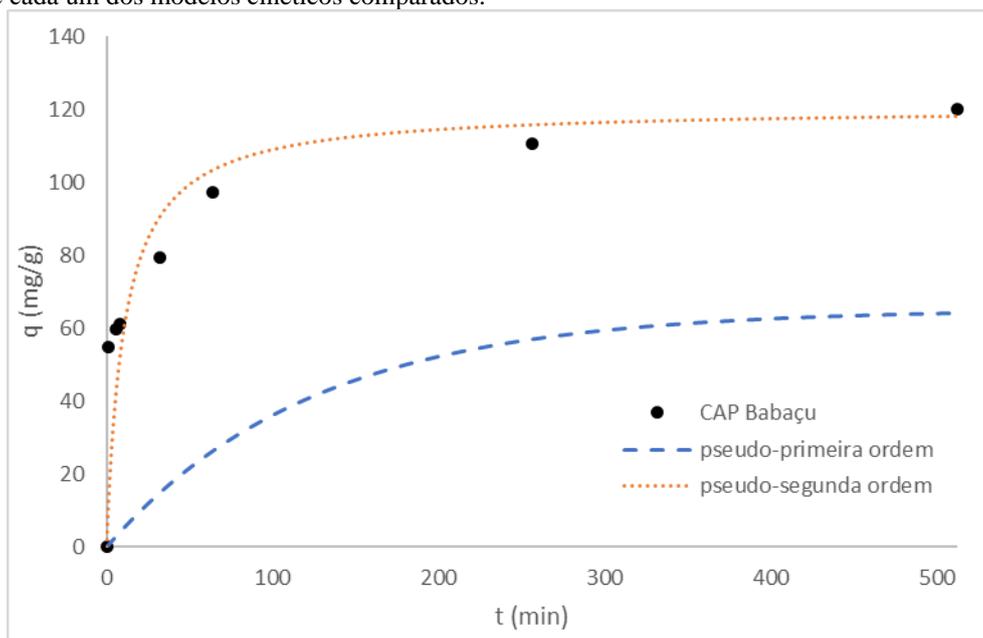


Figura 6: Comparação entre os dados de concentração de equilíbrio e os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem obtidos - CAP Babaçu.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros calculados para cada modelo, assim como o coeficiente de determinação.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do PFOA.

Pseudo-primeira ordem	k primeira ordem (min^{-1})	0,008100
	qe (mg.g^{-1})	65,19
	R ²	0,9559
Pseudo-segunda ordem	k segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0,000780
	qe (mg.g^{-1})	120,48
	R ²	0,9981

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os dados da análise termogravimétrica (Figura 1) mostram certa estabilidade do carvão até cerca de 475°C (provável temperatura de síntese do material), sendo a perda de massa a partir dessa temperatura acentuada por degradação térmica dos compostos carbonáceos do material.

O carvão ativado apresentou ponto de carga zero próximo de pH 8,0, sendo que soluções com valores de pH abaixo do PCZ fazem com que o carvão apresente carga positiva em sua superfície e assim favoreça a adsorção de compostos de carga negativa por meio de interações físicas e eletrostáticas. Já soluções com valores de pH acima do PCZ ocorre o inverso, favorecendo a adsorção de compostos de carga positiva.

Uma vez que o pKa do PFOA é de aproximadamente 2,5 (US Environmental Protection Agency, 2014), em soluções com valores de pH superiores, o PFOA se apresenta na forma ionizada com carga negativa, dessa maneira, na faixa de pH de na qual o experimento foi conduzido, pH~ 6,5, a princípio, as interações físicas e eletrostáticas são favorecidas.

A Figura 3 mostra uma redução na concentração de PFOA de 126 mg.L^{-1} após 1 hora de tempo de contato e de 156 mg.L^{-1} ao final de 8,5h. Com base nos dados apresentados na Figura 3, a aderência aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram testadas (Figuras 4 e 5).

A comparação dos coeficientes de determinação relativo aos ajustes dos dados experimentais aos modelos (0,9559 *versus* 0,9981 – Tabela 1), sinalizou que o modelo de pseudo-segunda ordem se mostrou adequado para representar a adsorção de PFOA no carvão ativado estudado (CAP Babaçu). Além disso, os valores calculados pelo modelo foram os que mais se aproximam dos valores reais do ensaio (Figura 6), confirmando o ajuste efetivo dos dados ao modelo. Esse ótimo ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem condiz, também, com os dados de literatura para adsorção de PFOA em outros carvões ativados (Inyang e Dickenson, 2017; Rattanaoudom *et al.*, 2012).

CONCLUSÕES

O carvão ativado de endocarpo de coco de babaçu se mostrou um adsorvente de potencial para emprego na remoção de PFOA (qe = 120 mg PFOA/g CAP babaçu), seguindo um modelo de cinética de pseudo-segunda ordem, sugerindo a predominância de adsorção química e coexistindo com adsorção física.

Recomenda-se que a mesma metodologia seja aplicada a outros carvões comerciais produzidos no Brasil, visando a comparação e avaliação da influência das características dos carvões na adsorção do PFOA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Appleman, T. D., Higgins, C. P., Quiñones, O., Vanderford, B. J., Kolstad, C., Zeigler-Holady, J. C. & Dickenson, E. R. V. 2014. Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems. *Water Research*, 51, 246-255.
2. Herrera, V O, e R S Alvarez. 2008. Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere* 72, nº 10, 1588-1593.
3. Inyang, M, e E R Dickenson. 2017. The use of carbon adsorbents for the removal of perfluoroalkyl acids from potable reuse systems. *Chemosphere* 184, 168-175.

4. Plazinski, W, W Rudzinski, e A Plazinska. 2009. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 152, nº 1, 2-13.
5. Quiñones, O. & Snyder, S. A. 2009. Occurrence of Perfluoroalkyl Carboxylates and Sulfonates in Drinking Water Utilities and Related Waters from the United States. *Environmental Science & Technology*, 43, 9089-9095.
6. Rattanaoudom, R, C Visvanathan, e S K Boontanon. 2012. Removal of concentrated PFOS and PFOA in synthetic industrial wastewater by powder activated carbon and hydrotalcite. *Journal of Water Sustainability* 2, nº 4, 245-258.
7. U.S. Environmental Protection Agency. 2014. *Emerging Contaminants – Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA)*.
8. U.S. Environmental Protection Agency. 2022a. *PFAS Explained*. <https://www.epa.gov/pfas/pfas-explained>.
9. U.S. Environmental Protection Agency. 2022b. Lifetime Drinking Water Health Advisories for Four Perfluoroalkyl Substance. Vol 87, *Federal Register*, June 21, 36848– 36849.
10. Whittaker, Margaret H, e Lauren Heine. 2018. Toxicological and environmental issues associated with waterproofing and water repellent formulations. *Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing*, edição: John Williams, 89-120.