

I-365 - REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR CARVÕES ATIVADOS: INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS E SUPERFICIAIS

Helzalyce Rocha Novaes⁽¹⁾

Menstranda em Saneamento Ambiental pelo Departamento de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos da Universidade de Brasília - DF. Bacharel em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Vale do São Francisco (2018).

Yovanka Perez Ginóris⁽¹⁾

Professora adjunta do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília. Doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2006).

Marcos Juliano Prauchner⁽²⁾

Professor Associado III da e Diretor do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Doutor em Físico-química pela Universidade de Minas Gerais (2001).

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos. Anexo SG-12, Térreo Campus Universitário Darcy Ribeiro, Universidade de Brasília - CEP: 70.910-900 Brasília - DF. Email: helzalyce.rnovaes@gmail.com

Endereço⁽²⁾: Instituto de Química, Laboratório de Materiais e Combustíveis - Universidade de Brasília. A1-80/21; Brasília - DF.

RESUMO

A cilindropermopsina (CYN) é um metabólito tóxico produzido por várias espécies de cianobactérias cuja ocorrência tem sido registrada em ambientes aquáticos em diferentes regiões do globo, incluindo fontes de água para abastecimento humano. Assim, o desenvolvimento de métodos avançados complementares aos sistemas convencionais de tratamento de água potável é importante, sendo a adsorção em carvão ativado (CA) uma alternativa promissora e de baixo custo. Nesse contexto, o principal objetivo do presente trabalho foi avaliar como a cinética e capacidade de adsorção de CYN são influenciados pela superfície e composição química dos CAs. Para isso, estudou-se a adsorção de CYN em dois CAs com diferentes graus de acidez. Os adsorventes foram sintetizados da seguinte forma: primeiramente, foi preparado um CA a partir da casca de coco submetido à ativação química por H_3PO_4 . Em seguida, este CA foi submetido a: (i) tratamento com HNO_3 , que deu origem a um CA rico em grupos funcionais oxigenados ácidos (CA_{Ox}); (ii) tratamento térmico a $850\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera inerte, que produziu um CA de menor acidez (CA_{HT}). Apesar de sua menor porosidade e área superficial específica, o CA_{HT} rendeu resultados melhores em termos cinéticos e de capacidade de adsorção. O CA_{Ox} se ajustou melhor ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, enquanto o CA_{HT} ao modelo de pseudo-segunda ordem. Para ambos os CAs a difusão intra-partícula demonstrou ser fase limitante para adsorção da toxina nas condições empregadas. O melhor desempenho de CA_{HT} sugere que a presença de grupos funcionais oxigenados pode dificultar a adsorção na superfície do CA, bem como a difusão da toxina nos poros, possivelmente, devido à repulsão eletrostática entre adsorvato e superfícies adsorvente quando em pH neutro (6,5).

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; Carvão Ativado em Pó; Cindropermopsina (CYN); Modificações de carvão ativado.

INTRODUÇÃO

A cilindropermopsina (CYN) é um metabólito tóxico de múltiplos efeitos deletérios produzido por cerca de 16 espécies de cianobactérias cuja ocorrência já foi documentada em países da Europa, América do Norte, América do Sul, América Central, Ásia, África e Oceania, em concentrações que podem variar de 1 a $10\text{ }\mu\text{g/L}$, com alguns picos ocasionais [1].

Nesse contexto, a Organização Mundial da Saúde [2] estabelece concentrações limite para períodos de longa e curta exposição à toxina iguais à $0,70\text{ }\mu\text{g/Le}$ $3,0\text{ }\mu\text{g/L}$, respectivamente. Já no Brasil, o Ministério da Saúde, a

partir da Portaria número 888 de 04 de maio de 2021 [3], estabelece um valor máximo permitido de concentração de CYN em água tratada para consumo humano de até 1 µg/L.

Atualmente, tecnologias convencionais de tratamento, como flotação por ar dissolvido e filtração, têm sido aplicadas para remoção da porção intracelular da toxina. No entanto, muitas espécies são capazes de produzir e liberar grandes quantidades de CYN na forma extracelular [4]. Tal porção apresenta elevada solubilidade em água, dada a natureza hidrofílica da molécula de CYN (Figura 1) [5,6]. Logo, neste caso, as tecnologias convencionais normalmente aplicadas tornam-se ineficazes na remoção da toxina dissolvida.

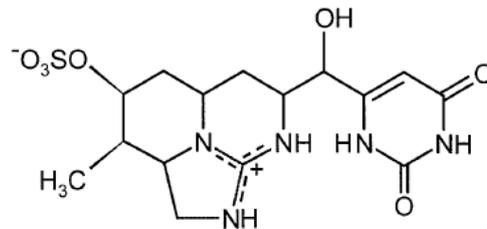


Figura 1. Estrutura química da molécula de CYN.

Dessa forma, a adsorção em carvão ativado (CA), seja na forma pulverizada ou granular, tem sido considerada uma alternativa complementar eficaz e economicamente viável na remoção da parcela dissolvida [7,8]. De modo geral, as pesquisas até então realizadas envolvem a aplicação de carvões ativados comerciais em pó e sugerem que adsorventes com maiores proporções de mesoporos e microporos secundários resultam em melhores capacidades de adsorção [9,10,11,12]. No entanto, ainda são escassas informações que considerem o papel das características químicas do adsorvente na remoção da CYN.

Nesse contexto, o presente estudo buscou avaliar a adsorção de CYN em dois carvões ativados com diferentes graus de acidez, sintetizados a partir da casca-de-coco, observando a qualidade do processo de adsorção e influência dos aspectos texturais e superficiais dos CAs na remoção da toxina.

MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho contou com duas etapas metodológicas, ambas desenvolvidas nas dependências da Universidade de Brasília (UnB), no Distrito Federal – Brasil. A primeira, aconteceu no Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química, e a seguinte no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

PRIMEIRA ETAPA: SÍNTESE DOS CARVÕES ATIVADOS

Inicialmente, um carvão ativado rico em mesoporos (CA₅₄) foi sintetizado por ativação química após impregnação em H₃PO₄ (razão fósforo/precursor de 0,54), utilizando como material precursor endocarpo de coco seco [13]. Em seguida, o CA₅₄ foi submetido a mudanças químicas, promovendo aumento e diminuição de grupos funcionais oxigenados ácidos em sua superfície através de tratamento oxidativo com HNO₃ e tratamento térmico sob atmosfera inerte, respectivamente. O primeiro foi obtido pela mistura do CA₅₄ em solução ácida de 1,0 mol/L de HNO₃ a 75°C por 1 h. Já o tratamento térmico foi realizado à 850°C por 2 h sob fluxo de N₂ (2°C/min; 100 mL/min). Os CAs obtidos foram identificados como CA_{Ox} e CA_{HT}, respectivamente.

Após sintetizados, os CAs foram caracterizados quanto sua morfologia e aspectos químicos, conforme tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros e Técnicas Analíticas Utilizadas

Parâmetro	Técnica Analítica	Unidade
Área Superficial Específica (SSA)	Isotermas de adsorção/dessorção em N ₂ - <i>Quantachrome Nova 2200e</i>	(m ² /g)

Massa Específica Aparente	<i>Standard Method.</i> [14]	(g/cm ³)
Acidez Total	Titulação de Boehm. [15]	(mmol/g)
Potencial Zeta	<i>Zetasizer - Nano ZS90 - Malvern Panalytical</i>	(mv)
Ponto de Carga Zero (PCZ)	Método <i>Park e Regalbuto.</i> [16]	-

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

Como esperado, o CA_{Ox}, submetido ao tratamento em HNO₃, apresentou maior acidez total (1,66 mmol/g) quando comparado ao CA_{HT} (0,45 mmol/g) tratado termicamente (Tabela 2). Como consequência, o CA_{Ox} apresentou carga negativa mais expressiva em pH 6,5 e menor PCZ (-27,1 e 3,5, respectivamente) do que o CA_{HT} (-9,8 e 6,1, respectivamente).

Tabela 2. Caracterização química dos CAs.

Propriedades	CA _{Ox}	CA _{HT}
Potencial Zeta (mV)	-27,1	-9,82
Acidez Total (mmol/g)	1,66	0,45
PCZ	3,5	6,1
Densidade Aparente (g/cm ³)	0,37	0,42

Ambos CA_{Ox} e CA_{HT} apresentaram isotermas de adsorção com características combinadas das isotermas tipo I e tipo IV da classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC* (Figura 2). Tais isotermas são típicas de adsorventes micro e mesoporosos, respectivamente. Nota-se, também, uma elevada adsorção de N₂ em regiões de baixa pressão, o que indica a presença de microporos primários, bem como, a ausência de um trecho de histerese. Este fato, combinado a ocorrência de um Joelho largo seguido por uma porção relativamente linear da curva, indica um menor teor de mesoporos e presença de microporos secundários mais largos, respectivamente.

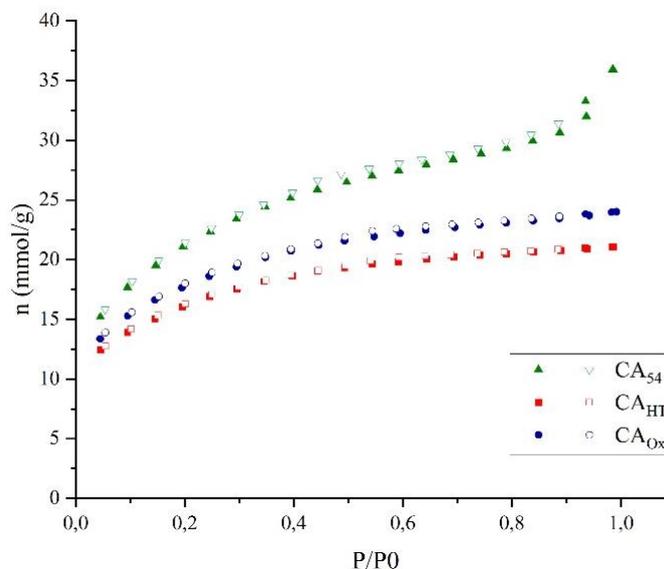


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção em N₂ (símbolos fechados: adsorção; símbolos abertos: dessorção).

Os resultados também demonstram que os tratamentos, oxidativo e térmico, promoveram redução na porosidade e área superficial específica em comparação ao CA de origem (CA₅₄) (Tabela 3). No primeiro caso, tal fato pode ser atribuído a dois fatores: (i) a formação de grupos oxigenados que podem bloquear a entrada

de alguns poros; (ii) o colapso das paredes dos poros por oxidação. Já no segundo, o aquecimento em temperaturas superiores à utilizada durante o procedimento de ativação (450 °C) pode provocar retração do material, o que reduz a porosidade.[18]

Tabela 3. Caracterização textural dos CAs.

Propriedades	CA _{s4}	CA _{ox}	CA _{HT}
Área BET (m ² /g)	1666	1358	1226
V _{mes} ¹ (cm ³ /g)	0,286	0,187	0,163
V _{mic} ² (cm ³ /g)	0,785	0,634	0,561

¹volume de mesoporos; ²volume de microporos.

SEGUNDA ETAPA: ENSAIOS DE ADSORÇÃO DA TOXINA

Os ensaios de adsorção contemplaram os estudos cinéticos e de capacidade de adsorção no equilíbrio.

A água de estudo teve como base água ultrafiltrada coletada da Estação Compacta de Tratamento de Água (ETA) Lago Norte, localizada em Brasília - DF. Tal ETA tem como manancial de captação o Lago Paranoá, e conta com tratamento por sistema de membranas de ultrafiltração.

O pH da água base foi ajustado em 6,5 em temperatura de 20°C. Em seguida, esta foi enriquecida com extrato de CYN produzido pelo cultivo unialgal da espécie *Raphidiopsis raciborskii* (meio de cultura ASM-1), perfazendo uma concentração inicial de CYN de 15 µg/L. Tal concentração inicial foi aplicada em todas as etapas experimentais.

Ambos os estudos foram realizados em reatores agitados em escala de bancada, conforme com a norma D3860-98 [19], em triplicata.

Para os ensaios cinéticos, uma dose constante dos CAs igual à 8 mg/L (24 mg CA em pó adicionados a 10 ml de água ultrapura livre de CO₂) foi adicionada em béqueres contendo 300 ml da água de estudo, submetidos à agitação em gradiente de 200 s⁻¹. As amostras foram retiradas em intervalos de tempo iguais a 15 min, 30 min, 1h, 2h, 6h, 12h e 24h para o CA_{HT}. Para o CA_{ox} um ponto amostral de 48 horas foi adicionado com vias a garantir o equilíbrio. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, utilizando como ferramenta o software *OriginPro* - versão 2022.

Nos ensaios de equilíbrio, o procedimento experimental consistiu em adicionar diferentes doses de CA em amostras de 300 ml de água de estudo. As doses de CA foram 2, 3, 4, 5, 6, 7 mg/L. As amostras foram agitadas até que o tempo de equilíbrio fosse atingido (24h para o CA_{HT} e 48h para o CA_{ox}), novamente em gradiente de agitação de 200 s⁻¹.

Ao início de cada batelada, a água base, o extrato de CYN e a água de estudo foram caracterizados quanto quantidade de carbono orgânico total (COT) purgável em analisador automático de carbono orgânico total (*TOC-L Shimadzu*). Do mesmo modo, uma vez finalizados os ensaios, o sobrenadante foi filtrado em membrana de 0,22 µm e analisado em termos de concentração remanescente de CYN em equipamento de espectrometria de Massas (*Ion Trap 3200 Q TRAP*) e COT purgável.

RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

A tabela 4 traz a média das concentrações iniciais de COT de modo a verificar a influência de matéria orgânica algogênica na água de estudo.

Tabela 4. Valor médio de COT inicial.

Ensaio	Cinéticos		Equilíbrio	
	AC _{ox}	AC _{HT}	AC _{ox}	AC _{HT}
Água Base	3,8		3,6	4,0

Extrato de CYN	19,2	18,6	19,4
Água de Estudo	6,3	5,2	5,9

A figura 3a apresenta a relação entre concentração remanescente média de CYN pela concentração inicial da toxina. Verificou-se que, apesar da menor porosidade e área superficial específica, o CA_{HT} apresentou maior celeridade na adsorção da toxina, removendo cerca de 23% de CYN nas primeiras 2 horas. Em contrapartida, o tempo correspondente para o CA_{Ox} foi em torno de 12 horas. Além disso, a remoção no equilíbrio também foi maior para CA_{HT}, apresentando uma capacidade no equilíbrio (q_e) de aproximadamente 0,66 µg/mg frente a 0,58 µg/mg do CA_{Ox}.

Em contrapartida, o CA_{Ox} apresentou resultados melhores de adsorção de COT (Figura 3b), o que sugere uma preferência de adsorção deste CA pela matéria orgânica em detrimento à CYN. De modo geral, ambos os carvões apresentaram baixa remoção da toxina, possivelmente devido à competição pelos sítios ativos de adsorção ou pelo bloqueio dos poros pela matéria orgânica presente na água de estudo.

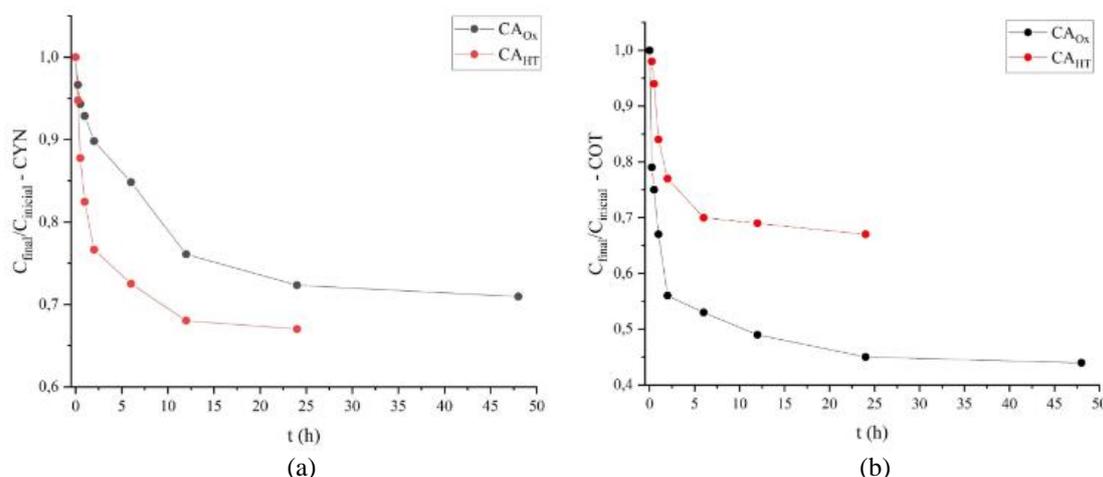


Figura 3. Resultados dos ensaios cinéticos dos CAs em termos de: (a) CYN; (b) COT. (C_{inicial} CYN média = 16,01 µg/L ; C_{inicial} COT média = 6,31 mg/L)

Os dois carvões se ajustaram bem aos modelos de cinética superficial (Figura 4), porém o CA_{Ox} apresentou ajuste ligeiramente melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem (SQR= 0,003 e k₁= 0,003 mg/(µg.min)), enquanto o CA_{HT} ao modelo de pseudo-segunda ordem (SQR=0,0005 e k₂=0,025 mg/(µg.min)). Tais resultados sugerem que o CA_{HT} conta com mais sítios ativos de adsorção nas condições avaliadas, e tem maior capacidade de adsorção mesmo em concentrações iniciais mais baixas [23].

Com base nesses nas capacidades de adsorção no equilíbrio e constante das taxas observados, estimou-se que, seriam necessárias doses de, aproximadamente, 43 mg/L e 140 mg/L para o CA_{HT} e CA_{Ox}, respectivamente, para redução de uma concentração de CYN de 15 µg/L para 1 µg/L, considerando um tempo de contato de 1h.

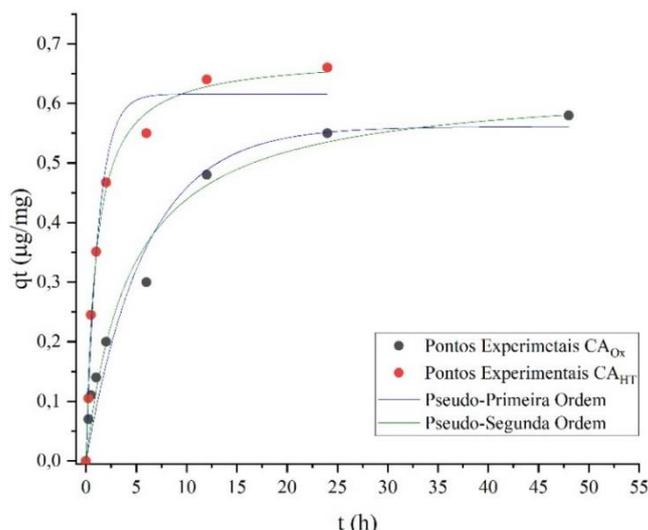


Figura 4. Resultados dos ajustes aos modelos cinéticos de pseudo – primeira e pseudo – segunda ordem dos CAs.

Tabela 5. Resultados dos Ajustes aos Modelos Cinéticos de Adsorção.

Modelo	Equação	Parâmetros	CA _{HT}	CA _{Ox}
Pseudo-Primeira Ordem	$dq/dt = k_1 * (q_e - qt)$	q _e – Experimental (µg/mg)	0,66	0,58
		q _e – Ajustado (µg/mg)	0,62	0,56
		k ₁ (mg/(µg.min))	0,015	0,003
		R ²	0,98	0,96
		SQR	0,01	0,003
Pseudo-Segunda Ordem	$dq/dt = k_2 * (q_e - qt)^2$	q _e – Experimental (µg/mg)	0,66	0,58
		q _e – Ajustado (µg/mg)	0,68	0,63
		k ₂ (mg/(µg.min))	0,025	0,0059
		R ²	0,99	0,97
		SQR	0,0005	0,01
Difusão Intrapartícula	$qt = kd * t^{1/2} + C$	C (µg/mg)	0,14	0,06
		kd1((µg/(mg.(min ^{0,5})))	0,06	0,018
		kd2((µg/(mg.(min ^{0,5})))	0,01	0,023
		kd3((µg/(mg.(min ^{0,5})))	0,002	0,002
		R ²	0,77	0,91
		SQR	0,081	0,030

q_e: capacidade de adsorção no equilíbrio; k₁: constante da taxa de pseudo primeira ordem; k₂: constante da taxa de pseudo-segunda ordem; kd: coeficiente de difusão intrapartícula; C: constante relacionada com a resistência à difusão no filme, SQR: Soma residual dos quadrados.

Já, na figura 5, é possível observar que o ajuste ao modelo de difusão intrapartícula forneceu de 3 faixas com comportamento linear, indicando que diferentes mecanismos de adsorção atuam no processo de remoção da toxina.

A primeira faixa representa o efeito da difusão no filme, e estendeu-se por cerca de uma hora para o CA_{HT} e 1h30 min para o CA_{Ox}. Na segunda fase, correspondente ao início da difusão interna, houve uma redução da

taxa de difusão (kd_2) para o CA_{HT} e aumento para CA_{Ox} , sugerindo que, para o CA_{Ox} , a difusão no poro é mais célere quando comparado ao CA_{HT} .

Por fim, no terceiro trecho, nota-se o declínio da taxa de difusão intra-partícula, devido ao preenchimento dos sítios ativos disponíveis, sugerindo que a difusão intrapartícula é etapa limitante no processo de adsorção da toxina para ambos CAs [24].

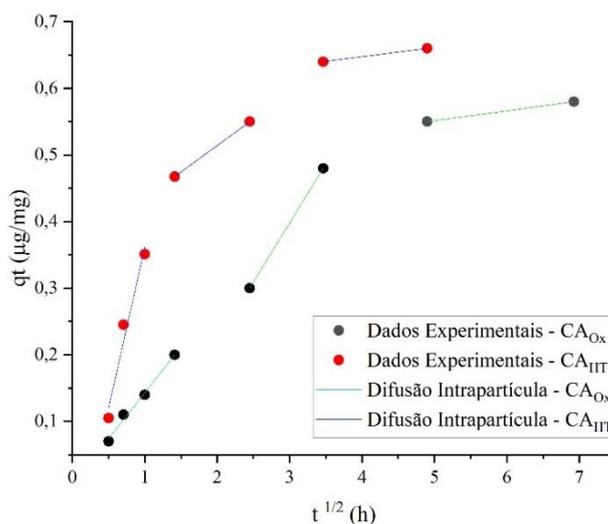


Figura 5. Resultados dos Ajustes ao modelo de Difusão Intrapartícula dos CAs.

Nos ensaios no equilíbrio, dadas as baixas remoções, não foi possível ajustar isotermas coerentes. Entretanto, nota-se que o aumento das doses de CA, gera um aumento da remoção da toxina e de COT.

Para a dose máxima avaliada (7 mg/L), o CA_{HT} removeu cerca de 47% da toxina, enquanto o valor correspondente para o CA_{Ox} foi de 30% (Figura 6a). Em contrapartida, o CA_{Ox} removeu uma proporção maior de COT ao longo de toda a faixa de doses avaliadas, indicando novamente a preferência deste carvão para remoção de matéria orgânica (Figura 6b)

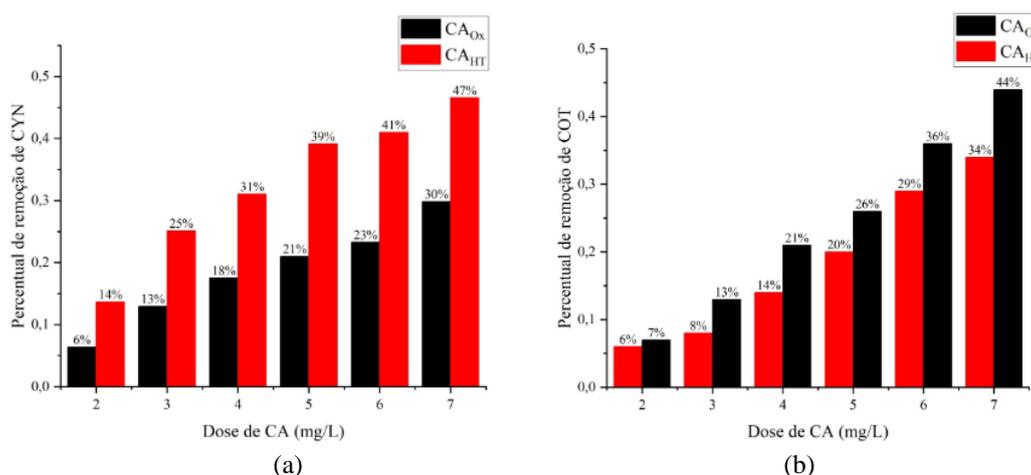


Figura 6. Taxa de remoção em função das doses de CAs empregadas, em termos de: (a) CYN; (b) COT. (C_{inicial} CYN média: $CA_{HTT} = 16,15 \mu\text{g/L}$ e $CA_{Ox} = 16,1 \mu\text{g/L}$; C_{inicial} COT média: $CA_{HTT} = 5,89 \text{ mg/L}$ e $CA_{Ox} = 5,19 \text{ mg/L}$)

CONCLUSÕES

Em geral, apesar de apresentar menor área superficial específica e menor porosidade, CA_{HT} teve um melhor desempenho em relação da cinética e capacidade de adsorção da CYN para as condições avaliadas. Os resultados obtidos apontam que a presença de grupos funcionais oxigenados ácidos prejudica a difusão CYN em toda a rede de poros, bem como sua propensão à adsorção na superfície do CA. Uma das possibilidades é que, no pH estudado (6,5), a molécula de CYN esteja pouco dissociada (pKa de 8,8), assim, superfícies menos carregadas negativamente podem facilitar o transporte interno superficial, bem como resultar em menor repulsão eletrostática.

Notou-se também que, a interação com a matéria orgânica presente na água de estudo reduziu consideravelmente a capacidade de adsorção e afinidade pela toxina. Dessa forma, sugere-se que ensaios com maiores doses sejam realizados para que proporções mais altas de remoção sejam alcançadas, possibilitando determinar isotermas de equilíbrio coerentes com os modelos usualmente aplicados, e, como consequência, obter melhores respostas acerca dos mecanismos de adsorção envolvidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. YANG, Y., YU, G., CHEN, Y., JIA, N., & LI, R. (2020). Four decades of progress in cylindrospermopsin research: The ins and outs of a potent cyanotoxin. *Journal of Hazardous Materials*, 124653, 2020.
2. WHO (2020). Cyanobacterial toxins: cylindrospermopsins. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality and Guidelines for safe recreational water environments. Geneva, World Health Organization (WHO/HEP/ECH/WSH/2020.4), 2020.
3. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 888. 04 de Maio de 2021. (2021). Dispõe Sobre os Procedimentos de Controle e de Vigilância da Qualidade da Água Para Consumo Humano e Seu Padrão de Potabilidade. Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562> (Acesso em 12 de setembro de 2022).
4. BURATTI, F. M., MANGANELLI, M., VICHI, S., STEFANELLI, M., SCARDALA, S., EMANUELA, T., FUNARI, E. (2017). Cyanotoxins: producing organisms, occurrence, toxicity, mechanism of action and human health toxicological risk evaluation. *Archives of Toxicology*, v. 91, n. 3, p. 1049–1130. *Science of The Total Environment*, 139807, 2017.
5. SCARLETT, K. R., KIM, S., LOVIN, L. M., CHATTERJEE, S., SCOTT, J. T., & BROOKS, B. W. 2020 Global scanning of cylindrospermopsin: Critical review and analysis of aquatic occurrence, bioaccumulation, toxicity and health hazards. *Science of The Total Environment*, 139807, 2020.
6. OHTANI, I., MOORE, R. E., RUNNEGAR, M. T. C. (1992). Cylindrospermopsin: a potent hepatotoxin from the blue-green alga *Cylindrospermopsis raciborskii*. *Journal of the American Chemical Society*, 114 (20), 1992.
7. HO, L., SLYMAN, N., KAEDING, U., E NEWCOMBE, G. (2008). Optimizing PAC and chlorination practices for cylindrospermopsin removal. *Journal - American Water Works Association*, 100(11), 88-96, 2008.
8. HO, L., LAMBLING, P., BUSTAMANTE, H., DUKER, P., NEWCOMBE, G. (2011). Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. *Water Research*, 45(9), 2954-2964, 2011.
9. MASHILE, P.P.; MPUPA, A.; NOMNGONGO, P.N. (2019). Adsorptive removal of microcystin-LR from surface and wastewater using tyre-based powdered activated carbon: Kinetics and isotherms. *Toxicon*, 145, 25–31, 2019.
10. ANTONIETI, C.C, GINORIS, P.Y., (2022). Removal of Cylindrospermopsin by Adsorption on Granular Activated Carbon, Selection of Carbons and Estimated Fixed-Bed Breakthrough. *Water* 14, no. 10: 1630. <https://doi.org/10.3390/w14101630>, 2022.
11. COSTA, D. S.; VIZZOTTO, C. S.; PRIMO, M. C.; BRANDÃO, C. C. S. (2012). Remoção de cilindrospermopsinas por meio de adsorção em carvões ativadas produzidos no Brasil.. *Anais do XXXIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Editora da ABES. 7p, 2012.
12. MARIANO, D. J. K.; BRANDÃO, C. C. S.; VIZZOTO, C. S. (2014). Remoção de cilindrospermopsina por meio de adsorção em carvão ativado (Estudo de Caso). *XII Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2014.
13. PRAUCHNER, M.J., RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (2011). Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials*. Volume 152, 2012, Pages 163-171, ISSN 1387-1811, 2011

14. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (1996) Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon; n. D2854-96; American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, PA, USA, 1996.
15. BOEHM, H.P. (1994). Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons. *Carbon*, 32, 759-769. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0), 1994.
16. PARK, J.; REGALBUTO, J. R. (1995). A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 175, n. 1, p. 239-252, 1995.
17. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87, 1051-1069, DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
18. PRAUCHNER, M.J.; SAPAG, K.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Tailoring biomass-based activated carbon for CH₄ storage by combining chemical activation with H₃PO₄ or ZnCl₂ and physical activation with CO₂. *Carbon* 2016, 110, 138-147, DOI: 10.1016/j.carbon.2016.08.092
19. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2014). Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. American Society for Testing and Materials, n. D3860-98 (Reapproved 2014).
20. HO Y. S.; MCKAY G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34(5), 451-465.
21. LAGERGREN S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar* 24, 1-39.
22. WEBER W. J.; MORRIS J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89(2), 31-60
23. SAHOO, T. R., PRELOT, B. (2020). Chapter 7 - Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology, Editor(s): Barbara Bonelli, Francesca S. Freyria, Ilenia Rossetti, Rajandrea Sethi, In: *Micro and Nano Technologies, Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, Elsevier, 2020, Pages 161-222, ISBN 9780128184899, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>.
24. CAMPOS, N.; BARBOSA, C.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J.; DUARTE, M. (2018). Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies. *Adsorption Science & Technology*. 36. 026361741877384. 10.1177/0263617418773844.