

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e Materiais – PPGE3M

Produção de Carbonos Ativados Porosos a partir de Resíduos de Sementes obtidos das Vagens de *Caesalpinia ferrea*: Remoção Eficiente de Captopril em Soluções Aquosas.

Fernando Marchioro Kasperiski



Tese de Doutorado
Porto Alegre, junho de 2021.

Produção de Carbonos Ativados Porosos a partir de Resíduos de Sementes obtidos das Vagens de *Caesalpinia ferrea*: Remoção Eficiente de Captopril em Soluções Aquosas.

Fernando Marchioro Kasperiski

Área de Concentração: **Tecnologia Mineral, Ambiental e Extrativa**

Proposta de Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Orientador: ***Prof. Titular Dr. Éder Claudio Lima***

Porto Alegre, Junho de 2021.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (Março/2018) e (Junho/2021), na escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Éder Cláudio Lima. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela seguinte banca examinadora:

Orientador Prof. Dr. Éder Claudio Lima
UFRGS - PPGE3M

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Caciano Pelayo Zapata Norena
UFRGS – ICTA.

Prof. Dr. Fernando Machado Machado
UFPEL – CDTEC.

Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto
UFSM – DEQ.

Prof. Dr. Silvio Luis Pereira Dias
UFRGS – Instituto de Química.

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre
2021

LISTA DE ARTIGOS PUBLICADOS

❖ **Fernando M. Kasperiski**, Eder C. Lima, Cibele S. Umpierres, Glaydson S. dos Reis, Pascal Silas Thue, Diana Ramos Lima, Silvio L.P. Dias, Caroline Saucier, Janaina B. da Costa. Production of porous activated carbons from *Caesalpinia ferrea* seed pod wastes: Highly efficient removal of Captopril from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**. Vol. 197, p. 919-929, 2018. **Qualis CAPES A1**.

Agradecimentos.

Inicialmente, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Éder Cláudio Lima; obrigado pela oportunidade concedida, pela confiança e paciência dedicadas no desenvolvimento do doutorado ao longo desses anos e também pela orientação não somente no desenvolvimento desse trabalho, mas no meu crescimento profissional e pessoal.

Agradeço ao Dr. Julio Cesar Pacheco Vaghetti químico do LAMAT (Laboratório Multiusuário de Análise Térmica) dos inúmeros auxílios e análises.

Agradeço também ao professor Dr. Silvio Luis Pereira Dias e aos amigos do LATAMA pelas colaborações e ótimos momentos compartilhados.

RESUMO.	xiv
ABSTRACT.	xvi
1. INTRODUÇÃO.	18
2. OBJETIVOS.	22
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.	23
3.1. <i>MATERIAIS ADSORVENTES.</i>	23
3.2. <i>BIOMASSA.</i>	24
3.3. <i>ATIVANTES QUÍMICOS</i>	26
3.4. <i>OBTENÇÃO DE CARBONOS ATIVOS DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL .</i>	26
3.5. <i>CAESALPINIA FÉRREA</i>	28
3.6. <i>CONTAMINANTES EMERGENTES (CE'S).</i>	29
3.7. <i>CAPTOPRIL.</i>	29
3.8. <i>ADSORÇÃO.</i>	32
3.8.1. <i>INFLUÊNCIA DO PH INICIAL.</i>	37
3.8.2. <i>DOSAGEM DO ADSORVENTE.</i>	37
3.8.3. <i>CONCENTRAÇÃO INICIAL DO ADSORVATO.</i>	38
3.8.4. <i>TEMPERATURA.</i>	39
3.8.5. <i>ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.</i>	40
3.8.5.1. <i>MODELO DE LANGMUIR.</i>	42
3.8.5.2. <i>MODELO DE FREUNDLICH.</i>	43
3.8.6. <i>ESTUDO TERMODINÂMICO.</i>	45
3.8.7. <i>MODELOS CINÉTICOS.</i>	46
3.8.7.1. <i>MODELO CINÉTICO DE ORDEM GERAL.</i>	47
3.8.7.2. <i>MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM.</i>	48
3.8.7.3. <i>EQUAÇÃO DE PSEUDO SEGUNDA ORDEM.</i>	49
3.8.7.4. <i>MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTICULA.</i>	49
4. MATERIAIS E MÉTODOS.	52
4.1. <i>PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO.</i>	52
4.2. <i>CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.</i>	53

4.2.1.	ANÁLISE QUÍMICA DE SUPERFÍCIE (FTIR).	53
4.2.2.	DETERMINAÇÃO DE HIDROFOBICIDADE.	53
4.2.3.	ANÁLISE ELEMENTAR.	55
4.2.4.	TITULAÇÃO DE BOEHM.	55
4.2.5.	ÁREA SUPERFICIAL.	56
4.2.6.	POTENCIAL ZETA.	56
4.2.7.	ESTUDO DE ADSORÇÃO EM BATELADA.	57
4.2.8.	CONTROLE ANALÍTICO DAS MEDIÇÕES E AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DE MODELOS NÃO LINEARES.	58
4.2.9.	MODELOS DE EQUILÍBRIO.	61
4.2.10.	MODELOS CINÉTICOS.	62
4.2.11.	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO.	62
4.2.12.	EFLUENTES SIMULADOS.	63
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.	65
6.	CONCLUSÃO.	87
7.	REFERÊNCIAS.	88

Listas de figuras.

FIGURA 1. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA BIOMASSA VEGETAL LIGNOCELULÓSICA (FONTE- MATERIAL PROF. EDER LIMA DE DISCIPLINA DE PÓS-GRADUAÇÃO).....	25
FIGURA 2 – VAGEM DE CAESALPINIA FÉRREA.....	29
FIGURA 3 - A) FÓRMULA ESTRUTURAL DO CAPTOPRIL (217,283 G.MOL ⁻¹ , C ₉ H ₁₅ NO ₃ S CAS 62571-86-2) PK _A VALORES DEMONSTRADOS B) FÓRMULA ESTRUTURAL TRIDIMENSIONAL DO CAPTOPRIL. AS DIMENSÕES QUÍMICAS DA MOLÉCULA E AS PROPRIEDADES SÃO CALCULADAS USANDO O MARVIN SKETCH VERSÃO 18.9.0. VOLUME DE VAN DER WAALS 199,51 Å ² (PH 7.0); MOMENTO DIPOLAR 7.96 DEBYE; LOG P 0.34; SOLUBILIDADE 5.55 G L ⁻¹	31
FIGURA 4 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS METABÓLITOS APÓS A INGESTÃO NO CONTROLE DA HIPERTENSÃO. (A) DÍMERO DE CAPTOPRIL; (B) DISSULFETO DE CAPTOPRIL-CISTEÍNA.....	32
FIGURA 5. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SUPOSTO MECANISMO DE ADSORÇÃO DO ADSORVATO PELO ADSORVENTE.....	36
FIGURA 6. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA A DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA RAZÃO HI. O SISTEMA FICA ESTÁTICO POR 24 H A 25°C. NÃO EXISTE CONTATO DO SOLVENTE LÍQUIDO COM A MASSA DO ADSORVENTE.....	54
FIGURA 7 – FTIR ESPECTRO DE A: CFAC 0,5; B: CFAC 1,0 E C: CFAC.....	67
FIGURA 8 – (A) ISOTERMAS DE NITROGÊNIO DE CFAC.0.5, CFAC.1.0 E CFAC.1.5 E (B) DFT DISTRIBUIÇÃO DE POROS CFAC.0.5, CFAC.1.0 E CFAC.1.5.	72
FIGURA 9 – PARÂMETROS DE ADSORÇÃO DE CAPTOPRIL PARA O ADSORVENTE CF-0,5. TODOS OS VALORES SÃO EXPRESSOS COM QUATRO VALORES SIGNIFICATIVOS. CONDIÇÕES DE PH 7,0 INICIAL DO ADSORVATO.	74
FIGURA 10 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE CAPTOPRIL PARA (A) CFAC. 0.5 (B) CFAC.1.0; (C) CFAC.1.5.	78
FIGURA 11 – EFLUENTES SIMULADOS A – EFLUENTE 1 E B – EFLUENTE 2. PARA UMA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE EFLUENTES.....	86

Lista de tabelas.

TABELA 1. DESCRIÇÃO DOS POROS SEGUNDO IUPAC;	36
TABELA 2 - TIPOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE BRUNAUER	41
TABELA 3- DESCRIÇÃO DOS MODELOS ISOTÉRMICOS.	44
TABELA 4. MODELOS CINÉTICOS.	51
TABELA 5 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS EFLUENTES SINTÉTICOS.	64
TABELA 6- ANÁLISE ELEMENTAR E PROPRIEDADES QUÍMICAS SUPERFICIAIS DO CARVÃO ATIVADO.	66
TABELA 7. ANÁLISE ELEMENTAR E PROPRIEDADES QUÍMICAS SUPERFICIAIS DO CARVÃO ATIVADO.	68
TABELA 8 - PROPRIEDADES DA TEXTURA DE CARBONOS ATIVOS.	73
TABELA 9 – PARÂMETROS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DE CAPTOPRIL PARA CFAC.O.5. TODOS OS VALORES SÃO EXPRESSOS COM QUATRO NÚMEROS SIGNIFICATIVOS. CONDIÇÃO PH INICIAL DO ADSORVATO 7,0 COM CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE 450,0 E 600,0 MG.L ⁻¹ , MASSA DE ADSORVENTE 30 MG.....	75
TABELA 10. PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E LIU PARA A ADSORÇÃO DE CAPTOPRIL USANDO O ADSORVENTE CFAC.0.5. CONDIÇÕES, A SOLUÇÃO DO ADSORVATO TEVE O PH FIXADO EM 7,0, A TEMPERATURA DE 10 A 45°C, TEMPO DE CONTATO DO ADSORVENTE E DO ADSORVATO SÃO FIXADOS EM 60 MINUTOS.....	79
TABELA 11 - PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E LIU PARA A ADSORÇÃO DE CAPTOPRIL NO ADSORVENTE DE CFAC.1.0. CONDIÇÕES, PH DE SOLUÇÃO DE CAPTOPRIL SÃO FIXADOS EM 7,0, A TEMPERATURA DE 10 A 45°C, TEMPO DE CONTADO DO ADSORVENTE FOI FIXADO EM 60 MINUTOS.....	80
TABELA 12 – PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E LIU PARA A ABSORÇÃO DE CAPTOPRIL NO ADSORVENTE DE CFAC.1.5. CONDIÇÕES, PH INICIAL DAS SOLUÇÕES DE CAPTOPRIL SÃO FIXADOS EM 7,0, A TEMPERATURA DE 10 A 45°C, TEMPO DE CONTATO DO ADSORVENTE FOI FIXADO EM 60 MINUTOS.	81
TABELA 13 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO DE POLUENTE EMERGENTE CAPTOPRIL CFAC. 0.5; CFAC.1.0 E CFAC.1.5.	83

Listas de nomenclaturas e abreviaturas.

C₀ – Concentração inicial do adsorvato (mg.L⁻¹);

CAPs – Carbonos ativos e porosos;

C_e – Concentração do adsorvente no equilíbrio (mg.L⁻¹);

CE's – Contaminantes emergentes;

CF – *Caesalpinia férrea*;

CFCAPS – Carbonos ativados porosos preparado a partir de vagens de *Caesalpinia ferrea*;

DOF – Graus de liberdade;

dq - Diferencial de q (capacidade de adsorção);

dt – Diferencial do tempo;

E_a – Energia de Ativação (kJ.mol⁻¹);

ECA – Enzima conversora de angiotensina;

FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier;

g – Expoente Redlich-Peterson (adimensional);

h_0 – Taxa de sorção inicial ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

HI – Razão Hidrofóbica/Hidrofílica;

k_{AV} – Constante cinética de adsorção de Avrami (min^{-1});

K_D – Constante de equilíbrio de distribuição (adimensional);

K_F – Constante de Freundlich ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}$);

k_f – Constante cinética de pseudo primeira ordem (min^{-1});

K_g – Constante de equilíbrio de Liu ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_H – Constante de equilíbrio de Hill [$(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-n_H}$];

k_{id} – A constante cinética de difusão intra-partícula ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$);

K_K – Constante de equilíbrio da isoterma de Khan ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);

K_L – Constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);

K_N - Constante de taxa de adsorção de ordem N;

K_{RAP} – Constante equilíbrio de Radke-Prausnitz ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);

K_{RP} – Constante da isoterma Redlich-Peterson ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_s – Constante de equilíbrio de Sips ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^{ns};

k_s - Constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

K_T - Constante de equilíbrio de Toth ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);

n – Ordem de adsorção com respeito a concentração efetiva de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente;

n_{AV} – Expoente de Avrami (adimensional);

n_F – Expoente de Freundlich (adimensional);

n_H – Expoente de Hill (adimensional);

n_K – Expoente de Khan (adimensional);

n_{RP} – Expoente de Radke-Prausnitz (adimensional);

n_s – expoente de Sips (adimensional);

n_T – Expoente de Toth (adimensional);

pH_{pzc} – pH no ponto de carga zero;

pK_a = - log k_a (constante de acidez);

q_e – quantidade adsorvida no equilíbrio ou capacidade de adsorção no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

Q_{MAX} – Capacidade máxima de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_t – capacidade de adsorção no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

R – Coeficiente de correlação;

R^2 – Coeficiente de determinação;

R^2_{adj} – Coeficiente de determinação ajustado;

SD – Desvio padrão;

T – Temperatura absoluta em (K);

t – Tempo de contato (min);

UV-VIS - Ultravioleta-Visível

α – taxa inicial de adsorção ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

α_{RP} – Constante de equilíbrio de Redlich-Peterson ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^{-g};

β – Constante de Elovich relacionado a extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação envolvida na quimissorção ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$);

θ_t – Número de sítios ativos avaliados na superfície do adsorvente por adsorção;

RESUMO.

O desenvolvimento de Carbonos ativos e porosos (CAPs) com altas áreas superficiais para remoção de compostos orgânicos de efluentes aquosos é um assunto atual e de grande interesse na área da química ambiental e da tecnologia. Nesse contexto, esse trabalho buscou explorar resíduos vegetais de baixo custo e abundantes como as sementes das vagens de *Caesalpinia ferrea* (CF) com o intuito de desenvolver carbonos ativos de alta porosidade e área superficial. As sementes das vagens de *Caesalpinia ferrea* na forma de pó foram tratadas e imersas em soluções aquosas de cloreto de zinco ($ZnCl_2$) a fim de serem preparadas pastas com as seguintes proporções de biomassa e $ZnCl_2$: 1,0:0,5; 1,0:1,0; e 1,0:1,5. Após serem secas, as pastas foram secas em estufa a 60°C por um período de 6h, seguido de inserção em um reator de quartzo e pirólise a 600°C em forno convencional usando atmosfera de nitrogênio inerte (N_2). Os materiais carbonados foram tratados com HCl 6,0 mol.L⁻¹ por duas horas em refluxo, lavado exaustivamente em água, e posteriormente secos em estufa a 80°C por 12h, gerando assim os materiais, CFCAPS.0.5, CFCAPS.1.0 e CFCAPS.1.5. Os carvões obtidos foram utilizados em ensaios posteriores para a remoção do fármaco captopril – princípio ativo farmacêutico – presente em efluentes hospitalares sintéticos e efluentes aquosos. Para caracterizar os materiais carbonados foram utilizadas as seguintes técnicas analíticas: FTIR, razão hidrofóbico-hidrofílica (HI), análise elementar de CHN/O, titulação de Boehm, área superficial (S_{BET}), volume total de poros e distribuição de tamanho de poros. Os resultados indicaram que os materiais CAPs são constituídos de diferentes grupos funcionais na superfície com

predominância de características hidrofílicas e altas áreas superficiais da ordem de 1050-1480 m².g⁻¹.

Os processos cinéticos e de adsorção indicaram que a cinética de adsorção é de ordem geral e os dados de equilíbrio foram melhor ajustados ao modelo de isoterma de Liu com Q_{MAX} de 535,5 mg.g⁻¹ a 25°C para a amostra CFCAPS.1.5. Os resultados termodinâmicos ($\Delta G^\circ < 0$) demonstraram que o processo de adsorção do fármaco captopril ocorre de maneira favorável e espontaneamente. O emprego dos CFCAPs para o tratamento simulado de efluentes com diferentes contaminantes emergentes mostrou excelente remoção da ordem de 97,67%. Este resultado evidencia que os resíduos de sementes de *Caesalpinia ferrea* são uma excelente matéria prima para a preparação CAPs e que os referidos carbonos ativados apresentam um grande potencial para serem usados no tratamento de efluentes aquosos e/ou hospitalares reais contendo produtos farmacêuticos.

ABSTRACT.

According to scientific literature, active and porous coals (CAPs) with high surface areas are frequently used for the removal of organic compounds from aqueous effluents. The great diversity of lignocellulosic residues - plant biomass used as a carbon precursor for the preparation of active charcoals has been of great scientific interest. In this context, we seek to explore the low-cost and abundant plant residues, such as seeds from the *Caesalpinia ferrea* (CF) pods, used in the development of this thesis. The material is treated and immersed in zinc chloride (ZnCl_2) solution in which they form pastes, which have the following proportions of biomass and ZnCl_2 : 1.0:0.5; 1.0:1.0; and 1.0:1.5. These materials were oven-dried at 60 °C for a period of 6 h, then these materials were placed in a quartz reactor and pyrolyzed at 600°C, using a conventional oven under an N_2 atmosphere. Afterward, these carbonized samples were leached out with 6.0 mol L^{-1} HCl at 70 °C for 2h, followed by extensive washing with water, and dried at 80 °C for 12 h, generating - CFCAPS.0.5, CFCAPS.1.0 and CFCAPS.1.5 - Therefore, the result obtained is carbon material used in subsequent tests to remove captopril drug - active pharmaceutical principle - in which synthetic hospital effluents and aqueous effluents will be the basis for discussion of the following parameters.

The following analytical techniques were chosen: FTIR, hydrophobic/hydrophilic ratio (HI), CHN/O elemental analysis, Boehm titration, surface area (SBET), total pore volume, and pore size distribution to support the work. Finally, these methods showed that the PACs consist of several functional groups on the surfaces and the predominance of surfaces with hydrophilic characteristics and the surface area of 1050-1480 m^2g^{-1} .

The kinetic and equilibrium data were better fitted using the general order kinetic model and the Liu isotherm. The Q_{MAX} obtained was 535.5 mg g^{-1} at $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for the CFCAPs.1.5 sample.

The thermodynamic results ($\Delta G^{\circ} < 0$) showed that the captopril adsorption process is spontaneous and favorable. Therefore, the use of CFCAPs for simulated effluent treatment with different emerging contaminants showed excellent removal (up to 97.67%). This result suggests that *Caesalpinia ferrea* seed residues are an excellent raw material for preparing CAPs, and active carbons prepared have the potentiality for being used in real hospital effluents containing pharmaceutical products.

1. INTRODUÇÃO.

A água é um recurso natural vital para a sobrevivência dos seres humanos e de imenso valor para a soberania dos países, quer seja, por razões estratégicas, quer seja, por questões culturais associadas ao modo de vida local dos seus habitantes. Logo o respeito com que temos que tratar esse recurso é quesito de sucesso em nossos empreendimentos, sendo assim, gastar e gerir mal os recursos hídricos denota falta de bom senso e de economia nos processos (Programa das Nações Unidas, 2006). A degradação da qualidade da água pela poluição e a superexploração das reservas é sinônimo de incompetência gerencial. O desafio a curto e médio prazo é monitorar as espécies que são consideradas contaminantes tóxicos que já fazem parte dos protocolos de tratamento de águas (poluentes), bem como de contaminantes que ainda não fazem parte dos protocolos de tratamento (contaminantes emergentes).

Os contaminantes emergentes (CE's) presentes na água podem ocasionar poluição da água e por consequência ocasionar doenças nos seres vivos. A principal dificuldade no monitoramento desses CE's é a diversidade de classes e a amplitude deles provindos de atividades industriais e agrícolas (Geremias et al., 2020). Uma classificação geral para CE's (Geissen et. al., 2015) é que podem ser qualquer produto químico encontrado em Rios, Lagos, mares e oceanos embora ainda não exista uma legislação que defina um monitoramento contínuo e estabeleça um limite máximo permitido para essas substâncias químicas. Como não existe um monitoramento controlado dos CE's em águas, os seres vivos estão expostos aos efeitos deletérios desses micropoluentes, mesmo quando eles estão

presentes em concentrações de traços (Christou et al., 2017). Os CEs são estratificados em classes de produtos químicos, tais como, plastificantes, aditivos alimentares, aditivos combustíveis, intermediários utilizados na indústria química (petróleo, corantes, fármacos, etc), produtos para cuidados pessoais, compostos farmacêuticos, hormônios, pesticidas, retardadores de chama, surfactantes e outros produtos químicos (Petrie et al., 2017; Sophia et al., 2016; Sophia e Lima, 2018; NORMAN 2021).

As estações de tratamento de águas residuais convencionais são ineficazes para a remoção de CE's, pois esses compostos não são degradados no tratamento secundário e, usualmente, requerem um tratamento terciário para uma remoção mais efetiva. Considerando-se que não existe ainda uma legislação para os CE's e para os subprodutos que podem ser formados pela degradação dos contaminantes emergentes se torna necessário desenvolver novos métodos de tratamento que sejam eficientes na remoção desses compostos de águas (Ortigara e Connor, 2017). Portanto, efluentes devem ser tratados (remediados) antes de serem liberados para o meio ambiente com teores adequados dessas substâncias nas águas de abastecimento urbano (WHO, 2020).

Dentre as tecnologias presentes na literatura para o tratamento da CE's (Rodriguez-Narvaez et al., 2017) podem ser citados: - tratamentos biológicos (digestão aeróbica e anaeróbica usando lodo; filtração do solo); processos oxidativos avançados (UV/H₂O₂; ozônio; ozônio/H₂O₂; processo de Fenton; foto-Fenton; degradação sonoquímica); filtração em membranas e adsorção (Rodriguez-Narvaez et al. 2017). Entre todos esses tratamentos, o método de adsorção tem sido o mais aplicado pois é barato, de simples operação e muito útil para a remoção de CEs (Jin

et al., 2018; Saucier et al., 2017; dos Reis et al., 2016a, 2016b, 2017; Yu et al., 2018).

Os carbonos ativados obtidos a partir de resíduos de biomassas vegetais tem sido extensamente utilizados por serem baratos, alta disponibilidade (dependente da região que se encontra) e apresentarem características de texturas que conferem alta capacidade de adsorção. Na sua estrutura físico-química (propriedade de textura) apresentam alto volume de poros, elevada área superficial, são termoestáveis e apresentam boa resistência mecânica (Thue et al., 2016, 2017a, 2017b; Umpierres et al., 2018).

O presente trabalho se justifica pelo intenso crescimento dos estudos sobre processos de adsorção para a remoção de CE's, com a produção de novos adsorventes (Ahmed et al., 2017; Babaei et al., 2016; Fernandez et al., 2015; George et al., 2015; Petrie et al., 2017; Sophia et al., 2016; Sophia e Lima, 2018). Dentre estes materiais, podemos citar diversas fontes para a preparação de CAP's, como por exemplo, a utilização de semente de abacate (Leite et al., 2017), talo de algodão (Hu et al., 2017), casca de coco (Aljeboree et al., 2017), resíduos de café em pó (Rattanapan et al., 2017), casca de laranja (Gupta e Singh, 2018), folhas de abacaxi (Beltrame et al., 2018), semente de tucumã (Umpierres et al., 2018), serragem de madeira (Thue et al., 2016, 2017a), dentre outros.

As árvores de *Caesalpinia ferrea* da família - *Leguminosae-caesalpinioideae* - apresentam altura média de 20-30 metros com abundante geração de frutos, dos quais as sementes se destacam pelo maior valor medicinal e, portanto, recebem mais atenção, em detrimento das vagens, muitas vezes vistas apenas como um resíduo deixado nos campos. Além disso, cabe frisar o uso que a *Caesalpinia ferrea* tem na indústria moveleira e na fabricação de violões e violinos.

Até o presente momento, não há informações abrangentes e disponíveis sobre sua produção e quantificações dos resíduos das vagens de *Caesalpinia ferrea* (CF). No entanto, estima-se que milhões de toneladas de resíduos de vagem CF são gerados a cada ano (Pereira et al., 2016; Gagnon et al., 2013). Essa tese versará sobre os resíduos de sementes de *Caesalpinia ferrea* para obtenção de carbonos ativados.

2. OBJETIVOS.

O objetivo geral do trabalho é produzir carvões ativos a base de sementes de vagem de *Caesalpinia férrea* para adsorver o captopril (contaminantes emergentes) e embasar o estudo com investigações sobre o efeito qualitativo e quantitativo do tratamento de $ZnCl_2$ visando alterações nas propriedades físicas da superfície do material de carbono (aumento da área superficial, volume total de poros, distribuição do tamanho de poros) e nas propriedades químicas do carvão nos produtos (CFCAPS.0.5, CFCAPS.1.0 e CFCAPS.1.5) por pirólise em atmosfera de nitrogênio a 600°C.

Qualificar e quantificar o efeito dos grupos funcionais na superfície das amostras de carvão através da titulação de Boehm modificada.

Utilizar os materiais produzidos como adsorventes para a remoção de captopril de efluentes aquosos e de efluentes hospitalares simulados.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

3.1. MATERIAIS ADSORVENTES.

Os dados oficiais de desenvolvimento socioeconômico indicam que o Brasil destaca-se em produção e exportação de diversos produtos agropecuários (Silva et al., 2006). Com produção de 210,7 milhões de toneladas em 2016, (IBGE 2015), a região Sul e Centro Oeste do país tem a taxa de produção de cereais e de leguminosas da ordem de 80%, sendo estimado que o crescimento na demanda de exportação é de 2%. Em meio ao alcance de novos mercados e, por consequência, do aumento da produção, os sistemas agrícolas implementam sistemas mais intensivos no manejo do plantio (Silva et al., 2004).

Contudo, o descarte de resíduos agrícolas gera preocupação ambiental devido à falta de tratamento e acúmulo no solo (Santana et al., 2006). A degradação lenta da matéria orgânica, a emissão de dióxido de carbono (CO₂), a formação de subprodutos (tóxicos) e a posterior lixiviação desses compostos para águas subterrâneas são ideias para o aumento da necessidade de uso de estratégias de remediação desses produtos para aplicações mais sustentáveis.

Um dos quesitos da literatura científica e da economia é o de fazer uso da recuperação, da reciclagem ou redução de matéria residual (Silva et al., 2006). Nesse sentido, a lógica comum indica que há ganhos na criação e valorização de potenciais econômicos para gerar nichos de mercado: tanto como combustíveis – bioetanol e biodiesel (Silva et al., 2006; Soares et al, 2015), como energia limpa na produção de H₂ e biogás (Padilha et al 2005) e não menos importante o uso como biossorventes ou ainda de fontes de carbono para o preparo de adsorventes de

baixo custo à base de biomassa para uso na descontaminação de efluentes de águas residuais (Gupta et al., 2015).

3.2. BIOMASSA.

Biomassa é conceituada como toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiológica que pode ser utilizada para produção de energia, utilização na indústria de transformação, de alimentos, e outros. A biomassa é obtida de uma infinidade de recursos renováveis, como plantas, madeira, resíduos agrícolas, excremento e até lixo (Lee et al., 2016).

A biomassa botânica (agroindústria, silvicultura) é a fonte de carbono predominante para a produção de carbonos à base de biomassa, tais como carvões ativados, hidro carbonos e biocarbonos. A biomassa vegetal pode ser chamada de material lignocelulósico.

Figura 1 apresenta um diagrama esquemático da biomassa lignocelulósica.

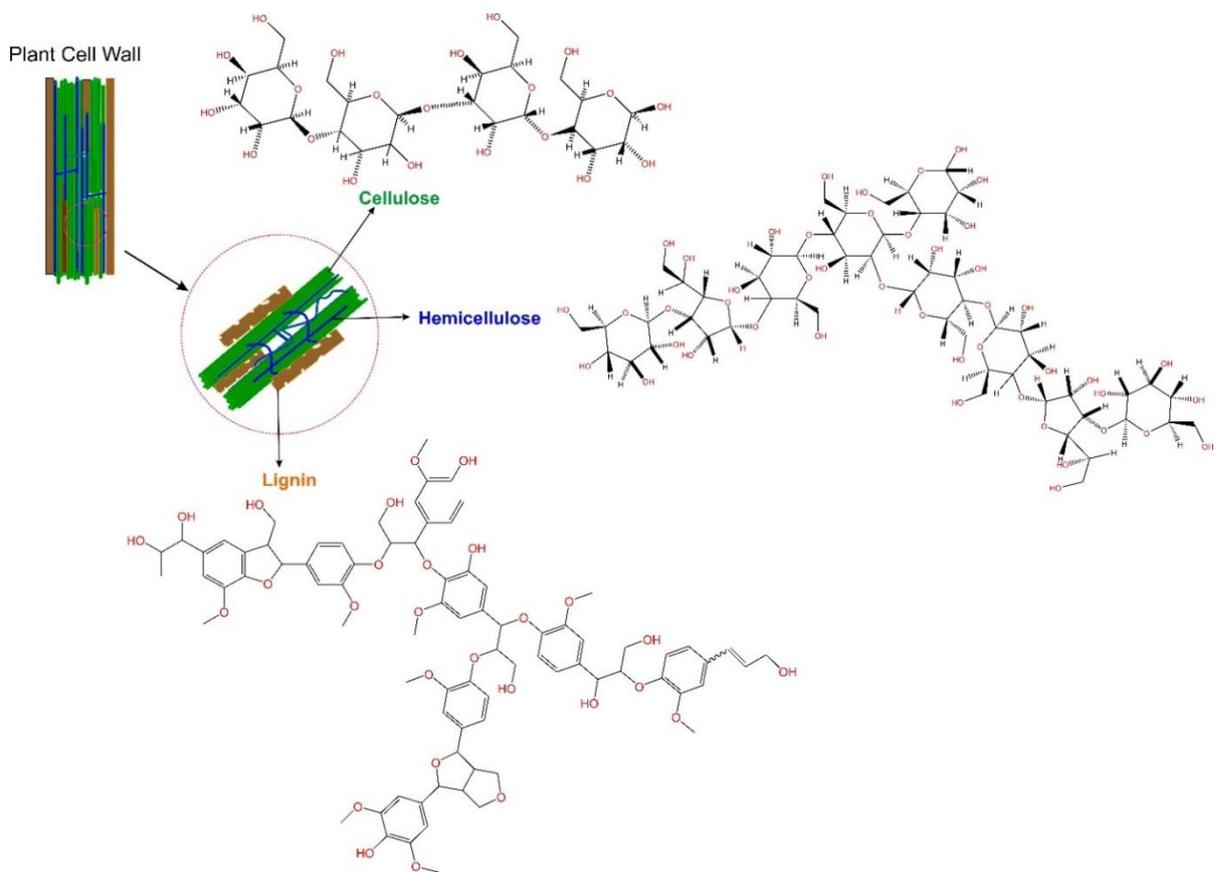


Figura 1. Diagrama esquemático da biomassa vegetal lignocelulósica (Fonte-Material Prof. Eder Lima de disciplina de pós-graduação).

A lignina é o componente da superfície externa do material lignocelulósico que envolve a celulose linear, geralmente o componente mais abundante amarrado por cadeias ramificadas de hemicelulose.

A celulose é uma poliose que é um homopolímero linear que consiste em moléculas de D-glucopiranosose (glicose) unidas por ligações glicosídicas β - (1-4) (ver Fig. 1). A hemicelulose são polissacarídeos ramificados que servem para unir as fibras de celulose. A lignina é o componente duro dos materiais lignocelulósicos e serve para sustentar a biomassa botânica, estando presente na parede celular da biomassa vegetal.

3.3. ATIVANTES QUÍMICOS

Biomassas quando tratadas quimicamente com o intuito de propiciar novas propriedades físico-químicas são desejáveis para uso como adsorvente, pois podem propiciar aumento da capacidade de adsorção e a afinidade com os alvos de interesse para o emprego em contaminantes orgânicos ou inorgânicos. Essas modificações químicas buscam características, por exemplo, os sítios ativos (locais de ligação) presentes na superfície do adsorvente. As modificações químicas fazem uso de pré-tratamentos de impregnação das biomassas com agentes ativantes tais como ácidos (H_3PO_4 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , ácido cítrico), bases (NaOH , KOH , NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) (Chakraborty et al, 2011), sais metálicos (ZnCl_2 , FeCl_3 , NiCl_2 , CuCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2). Após a impregnação da biomassa com o agente ativante é realizada a pirólise do material a base de carbono modificado em temperaturas de 450°-800°C, sob atmosfera inerte. Para finalizar o processo de ativação química, é necessário realizar uma etapa de lixiviação dos componentes inorgânicos fazendo-se uma lixiviação com HCl 6,0 mol.L⁻¹. Nessa etapa os componentes inorgânicos presentes na matriz de carbono são eliminados deixando espaços vazios, originando poros no material carbonado.

3.4. OBTENÇÃO DE CARBONOS ATIVOS DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL .

O processo de fabricação de carvão ativado consiste na alteração físico-química do material modificado cujo produto obtido é carbonizado e ativado. A principal fonte dos materiais a base de carbono é obtida do reino vegetal como, por

exemplo: madeira, sementes de *Caesalpinia ferrea*, casca ou semente de frutas, bagaço de cana-de açúcar, etc. (Silva et al., 2006; Santana et al., 2006).

A carbonização é processada na ausência de ar (atmosfera inerte) e em elevadas temperaturas (450°C-1000°C). O intermediário obtido nessa etapa é um material carbonado de baixa área superficial e estrutura de poros, denominado de biocarvão. A ativação consiste na conversão do biocarvão em um produto atrativo que tenham funcionalidades adsorventes com altas porosidades e uma área superficial específica e elevada (Silva et al., 2006; Soares et al 2015).

Na carbonização (etapa de pirólise) da matéria prima há o arraste, ou seja, remoção dos elementos hidrogênio e oxigênio na forma gasosa, usualmente na forma de C1 a C4 gasoso (metano a butano) da biomassa vegetal, CO e CO₂; seguido do agrupamento das cadeias de carbono na forma de anéis condensados de arenos (aromáticos) em formações cristalográficas relativamente organizadas, similares à estrutura da grafita, porém com defeitos que tornam o carvão ativo, numa forma amorfa. Os espaços entre os cristalitos adjacentes formam a estrutura porosa primária e são bloqueados pelo alcatrão, resultante da carbonização, ou por carbono desordenado (Soares et al, 2015).

Na ativação, o carvão é direcionado a um tratamento térmico seletivo, sob condições seletivas, na qual promove condições propícias para a formação de inúmeros poros, fissuras e rachaduras. A ativação pode ser química ou física.

Na ativação química a matéria prima (biomassa) é tratada com o agente ativante inorgânico (ex: ZnCl₂, KOH, FeCl₃, NiCl₂, etc) e posteriormente carbonizada (Soares et al., 2015; Padilha et al., 2005). Após a pirólise o material pirolisado é lixiviado com solução de HCl 6,0 mol.L⁻¹, para eliminação dos componentes inorgânicos, introduzidos previamente a pirólise. A remoção desses compostos

inorgânicos cria vazios na estrutura carbonada, que origina os poros presentes no material de carbono.

3.5. CAESALPINIA FÉRREA

Caesalpinia férrea é uma subespécie de *Caesalpinia* sensu lato. Na sua grande variedade é um grupo Pantropical com cerca de 150 espécies de cipós, arbustos e árvores muitas das quais crescem em solos áridos e especialmente nas florestas tropicais sazonalmente secas do Sul e América Central (Gagnon et al., 2013). As árvores de *Caesalpinia ferrea* apresentam abundantemente formação de frutos dos quais as sementes se destacam pelo valor comercial e, por isso, recebem atenção comercial, em detrimento da vagem, muitas vezes vistas apenas como resíduo deixado no campo. No entanto, a *Caesalpinia ferrea* (CF) é amplamente utilizada na medicina popular e na indústria de móveis. Não há informações abrangentes e disponíveis sobre sua produção e quantificações de resíduos, no entanto, estima-se que milhões de toneladas de resíduos de vagens de CF são gerados a cada ano (Pereira et al., 2016 Gagnon et al., 2013).

Os resíduos de vagens de CF para a produção de carvão ativos neste trabalho estão representados na **Figura 2**.



Figura 2 – Vagem de *Caesalpinia férrea*.

3.6. CONTAMINANTES EMERGENTES (CE'S).

A maioria dos contaminantes emergentes (CE's) não tem nenhum padrão regulatório e podem causar efeitos deletérios em seres vivos, mesmo em concentrações de traços (Christou et al., 2017). Os CE's podem ser divididos em uma variedade de classes de produtos químicos, como plastificantes, aditivos alimentares, aditivos combustíveis, insumos químicos da indústria petroquímica, fármacos, corantes, produtos de higiene pessoal, compostos farmacêuticos, hormônios, pesticidas e retardadores de chama, surfactantes e outros produtos químicos (Petrie et al., 2017; Sophia et al., 2016; Sophia e Lima, 2018; NORMAN, 2021).

3.7. CAPTOPRIL.

O captopril (1 – [(2S) – 2- metil-3-sulfanilpropanoil] – L – prolina) é um dos medicamentos muito utilizados. É o primeiro inibidor estudado da enzima de

conversão da angiotensina (ECA) e está representado na **Figura 3**. O captopril é diferente de outros inibidores da ECA por causa de seu tempo de meia-vida curto (Remko et al., 2015; Ondetti et al., 1977). O grupo sulfidril de este fármaco sofre conjugação oxidativa ou dimerização e sua meia vida de eliminação do organismo é menor que 3 horas. Considerando um período de 24 horas, mais de 95% da droga absorvida é eliminada na urina sendo 40-50% na forma de droga inalterada e a outra fração como metabólitos (dissulfetos de captopril e de captopril-cisteína- vide **Figura 4**). Os principais usos do captopril são baseados na inibição de algumas atividades da função renal e na vasodilatação. Esses benefícios são vistos claramente em (i) condições cardíacas, como insuficiência cardíaca congestiva; (ii) hipertensão; (iii) preservação da função renal nefropatia diabética (Walker, 2012).

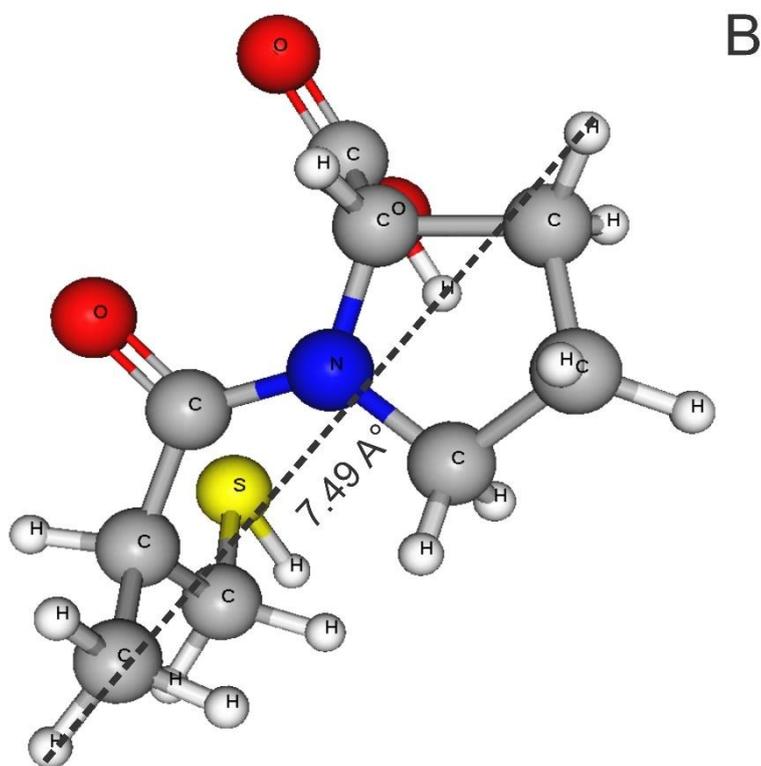
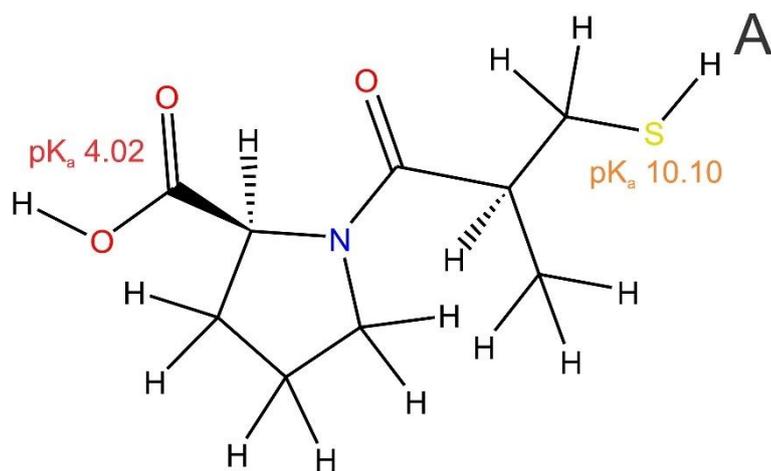


Figura 3 - A) Fórmula estrutural do captopril ($217,283 \text{ g.mol}^{-1}$, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ CAS 62571-86-2) pK_a valores demonstrados B) Fórmula estrutural tridimensional do captopril. As dimensões químicas da molécula e as propriedades são calculadas usando o MarvinSketch versão 18.9.0. Volume de Van der Waals $199,51 \text{ \AA}^2$ (pH 7.0); momento dipolar 7.96 debye; Log P 0.34; Solubilidade 5.55 g L^{-1} .

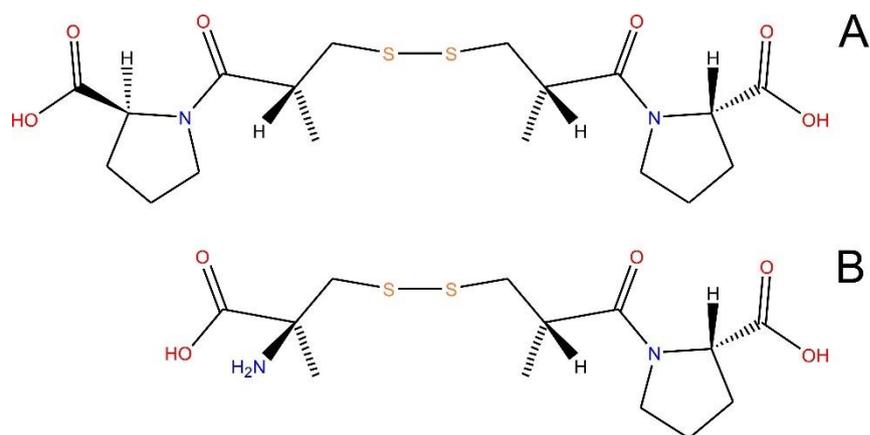


Figura 4 - Estruturas químicas dos metabólitos após a ingestão no controle da hipertensão. (A) Dímero de captopril; (B) dissulfeto de captopril-cisteína

3.8. ADSORÇÃO.

Quando há contato de pelo menos 2 fases imiscíveis a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no interior da mesma. Essa tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra está relacionada como adsorção (Gupta et al., 2013). Elementos quando em fase líquida ou gasosa podem ser adsorvidos sobre a superfície de um sólido. O sólido, neste exemplo, é considerado adsorvente e o gás ou líquido é designado de adsorvato. Também pode ocorrer uma reversão onde as moléculas adsorvidas deslocam-se da superfície do sólido de volta para a fase líquida ou gasosa, o fenômeno é chamado de processo de dessorção (Soares et al., 2006).

A adsorção de um adsorvato sobre a superfície de um sólido pode ser classificada como adsorção física ou química. Na primeira, as forças atuantes na superfície do adsorvato são relativamente fracas, como por exemplo, as forças de

Van der Waals que são igualmente comparadas às mesmas forças de atração que predominam na condensação de vapores. O segundo tipo é a adsorção de característica química, na qual os elétrons são deslocados ou compartilhados entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, desempenhando uma ligação química entre esses elementos. Esta interação tem caráter mais forte comparada com a adsorção física. A adsorção química é também chamada de quimissorção. Dois parâmetros são importantes nos processos de adsorção:

- **Calor de adsorção:** A adsorção física apresenta a mesma ordem de grandeza entre o calor de adsorção e o calor de condensação do adsorvato ($< 80 \text{ kJ mol}^{-1}$); comparado com a adsorção química, a adsorção física é muito menor do que o valor equivalente à energia de uma ligação química ($> 200 \text{ kJ mol}^{-1}$).
- **Especificidade do processo:** a adsorção química é específica enquanto a adsorção física não é específica.

O processo de adsorção de um adsorvato depende fundamentalmente da superfície do adsorvente que está relacionada à reatividade da superfície, área superficial específica por unidade de massa, porosidade, natureza do adsorvato, temperatura, entre outros fatores. No carvão ativado a adsorção física é preponderante. A fase gasosa das moléculas tem mais graus de liberdade no estado livre do que no estado adsorvido, assim, a entropia é reduzida na instauração da adsorção e a adsorção pode ser definida como um processo espontâneo e reversível. A pressão do gás que está sendo adsorvido e a temperatura são parâmetros direcionadores do sentido do equilíbrio (geralmente o estado de equilíbrio ocorre quando a temperatura é constante) e da distribuição das moléculas do adsorvato entre a superfície do sólido e da fase gasosa.

$$a = f_T(P, T)$$

Equação 1.

em que,

*a = quantidade de substância adsorvida por unidade de área superficial
ou (por massa do adsorvente);*

P = pressão do adsorbato nas condições de equilíbrio;

T = temperatura.

$$a = f_T(P)$$

Equação 2.

A adsorção é um fenômeno de acúmulo de uma espécie presente numa fase fluídica (gás ou líquida) na superfície de uma fase sólida ou líquida. A espécie presente na fase fluídica é o adsorbato e a fase sólida ou líquida é o adsorvente. Nessa tese será utilizada como adsorvente sólido um carvão ativado e como adsorbato uma solução do fármaco captopril.

Fatores que levam a adsorção ser muito utilizada em processos de tratamento de águas contaminadas são a sua simplicidade e a alta eficiência, tanto quanto pela disponibilidade de um amplo espectro de adsorventes (Royer et al., 2010; Ribas et al., 2014; Heller et al., 2014).

As principais forças que atuam na adsorção são de interface sólido-líquido ou sólido-gás são desempenhadas por interações repulsivas ou atrativas entre o adsorvente ou adsorbato sendo classificadas:

- **Quimissorção** – processo de natureza química que envolve a formação de ligações covalentes (Heller et al., 2014; Ruthvar et al., 1984). A energia de uma adsorção química é $\geq 200 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- **Fisissorção** – processo de natureza física que envolve forças fracas do tipo Van der Waals. Essas forças podem ser do tipo ligações π - π , dipolo-dipolo e forças de atração eletrostáticas, ligações de hidrogênio (Lima et al., 2015). A energia de uma fisissorção $\leq 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

O aspecto fundamental para que ocorra a adsorção é a imposição de uma concentração distinta entre a solução e a superfície do adsorvente, na qual há o crescimento do filme de adsorvato na área superficial podendo, posteriormente, esse adsorvato entrar nos poros do adsorvente, devido à ocorrência de processos difusivos. Logo são quatro etapas que ocorrem na adsorção conforme descrito abaixo:

etapas:

- 1ª. Ocorre o transporte do contaminante (soluto) através do solvente até o adsorvente;
- 2ª. Ocorre um processo de interação-difusão do adsorvato na interface sólido-líquido;
- 3ª. Ocorre difusão intra-partícula do adsorvato no interior dos poros do adsorvente;
- 4ª. Ocorre a adsorção do adsorvato no sítio ativo do adsorvente (Mezohegyi et al., 2012).

A **Figura 5** apresenta o mecanismo suposto para a adsorção do adsorvato pelo adsorvente (Natural Tec, 2017) e a **Tabela 1** mostra a descrição de poros segundo a IUPAC.

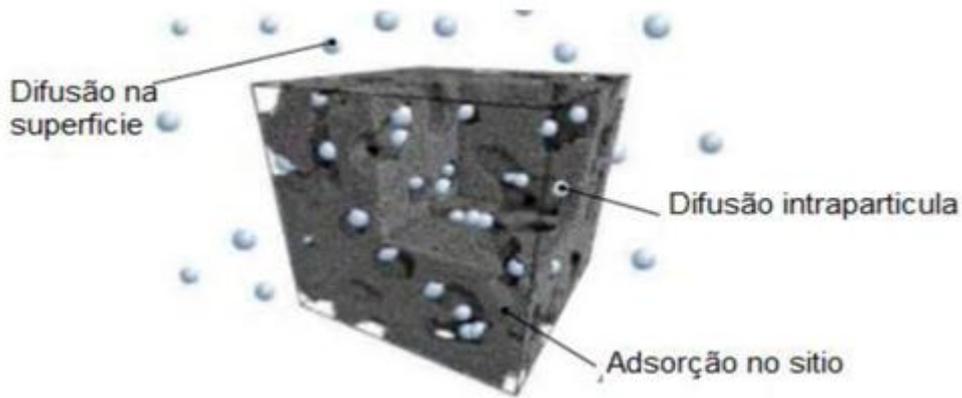


Figura 5. Representação esquemática do suposto mecanismo de adsorção do adsorvato pelo adsorvente.

Tabela 1. Descrição dos poros segundo IUPAC;

Cilíndricos	
Cônico	
Esféricos (Ink-bottle)	
Interstícios	
Fenda	

Fatores como o ajuste do pH da solução do adsorvato, temperatura, concentração inicial do adsorvato e quantidade de adsorvente são parâmetros que influenciam na adsorção, a otimização dessas condições de estudo favorecem a adsorção (Lima et al., 2015).

3.8.1. INFLUÊNCIA DO PH INICIAL.

A variável mais importante de um processo de adsorção é o ajuste do pH da solução, principalmente quando o mecanismo envolvido for atração eletrostática ou troca iônica (que nada mais é que uma atração eletrostática seguida da substituição de um contra-íon). O pH da solução do adsorvato afeta sua solubilidade, de tal forma que é necessário um pH adequado, para garantir que o adsorvato esteja solúvel em água. A carga superficial dos adsorventes (pH_{pzc}) bem como o grau de ionização dos grupos funcionais do adsorvente e do adsorvato é fortemente influenciada pelo pH da solução (Mezohegyi et al., 2012; Srinivasan et al., 2010; Holkar et al., 2016; Lima et al., 2015).

3.8.2. DOSAGEM DO ADSORVENTE.

É um parâmetro importante que influencia na capacidade de adsorção, pois quantidades exatas sempre são exigidas no experimento sendo geralmente correlacionado a porcentagem de remoção do contaminante. Logo, as variações são na maioria das vezes proporcionais, ou seja, são removidos com o acréscimo do material adsorvente e suas quantidades de sítios disponíveis (Vaguetti et al., 2009).

Entretanto, aumentando-se a dosagem do adsorvente a capacidade de adsorção irá diminuir na medida que a dosagem do adsorvente se mantém fixa e a percentagem de remoção irá aumentar. Quando isso ocorre, a dosagem do adsorvente se torna inversamente proporcional a quantidade adsorvida pelo adsorvente (Lima et al, 2015) conforme descrito na **equação 7**:

$$q = \frac{\% \text{ Remoção} \cdot C_0 \cdot V}{100 \cdot m}$$

Equação 3.

Dessa forma, a quantidade do adsorvente deve ser a mínima para que se atinja o percentual máximo de adsorção. Assim, quando o percentual máximo de remoção for atingido o aumento da massa apenas diminuirá o valor da capacidade de adsorção (q).

3.8.3. CONCENTRAÇÃO INICIAL DO ADSORVATO.

O aumento da concentração inicial do adsorvato influenciará no crescimento da capacidade de adsorção até que seja atingido a saturação do adsorvente. Após haver a saturação do adsorvente, o aumento da concentração inicial do adsorvato, não irá acrescer o valor de q. Dessa forma, o aumento da concentração inicial do adsorvato é dependente do número sítios ativo disponíveis na superfície adsorvente. Em baixas concentrações do adsorvato, há um deslocamento do equilíbrio em direção ao aumento da adsorção. À medida que essa concentração inicial já é relativamente alta há uma saturação dos sítios ativos do

adsorvente. Pode ocorrer a formação de aglomerados de moléculas de contaminantes na solução (problema recorrente quando o adsorvato é um corante) que acabam inviabilizando a mobilidade em direção a superfície do adsorvente. No entanto, o aumento da concentração inicial é diretamente proporcional ao aumento na capacidade do adsorvente devido à elevada força motriz de transferência de massa (Mezohegyi et al., 2012). Já no equilíbrio, alternadamente as moléculas do adsorbato são adsorvidas e dessorvidas na superfície da mesma velocidade.

3.8.4. TEMPERATURA.

A temperatura é um parâmetro que afeta o processo de adsorção mas o seu efeito é de difícil previsão quando ocorre a sua variação (Machado et al., 2016, Lima et al., 2015). O aumento da temperatura pode aumentar, diminuir ou fazer com que a capacidade de adsorção (q) do adsorvente não varie. Uma importante informação é que ao se estudar as isotermas de adsorção é que o aumento da temperatura pode ocasionar um aumento da constante de equilíbrio (K) sendo o processo considerado endotérmico, enquanto que uma diminuição na temperatura leva a uma diminuição da constante de equilíbrio (K) sendo o processo considerado exotérmico. Porém, pode ocorrer um aumento de K (endotérmico) e a quantidade adsorvida (q) ser diminuída. Então é importante verificar o valor de K das isotermas sem considerar o valor de q ou Q_{\max} quando a temperatura é aumentada ou diminuída em um processo de adsorção.

3.8.5. ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.

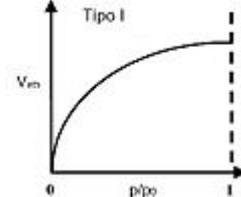
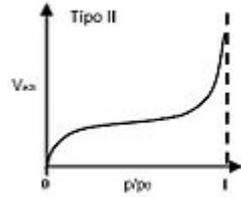
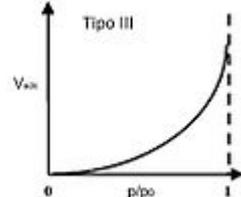
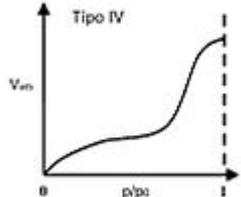
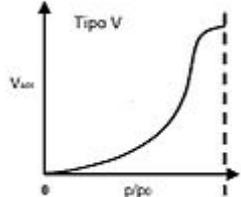
As isotermas de adsorção são realizadas com o objetivo de propiciar um melhor esclarecimento sobre o que acontece no processo de adsorção. É através da isoterma de equilíbrio que descrevemos a interação do adsorvente com o adsorvato, interligando os resultados experimentais com o modelo de adsorção. Estudos de equilíbrio e cinética de adsorção são complementares em qualquer sistema sólido-líquido (Kumar et al., 2007). Logo, as isotermas de adsorção são descritas como uma representação gráfica que representa a quantidade adsorvida no adsorvato (espécie de interesse) em relação ao remanescente em solução dele a uma temperatura constante. O equilíbrio do sistema é estabelecido quando a taxa de adsorção se igualar a taxa de dessorção (Hassan et al., 2015).

O resultado esperado do gráfico da isoterma é uma curva côncava que informa:

- Se o processo de adsorção é favorável;
- A distribuição do soluto entre as fases sólidas e líquida em várias concentrações do equilíbrio.

As relações matemáticas contidas nas equações teóricas expressam a concentração de equilíbrio da fase líquida e sólida (Kumar et al., 2007). Os modelos mais utilizados são de Langmuir e Freundlich, por apresentarem apenas dois termos, sendo que a maioria dos trabalhos de adsorção, ainda faz uso de linearização para a determinação desses parâmetros. Uma representação gráfica dos tipos de isoterma de adsorção são descritas na **Tabela 2**. (Liu et al., 2014).

Tabela 2 - Tipos das isotermas de adsorção de Brunauer [36].

Tipos	Características.	Curvas
Tipo I	<ul style="list-style-type: none"> • Modelo de Langmuir; • Adsorvente microporosos; • $n \rightarrow 1$ e $c > 1$. 	
Tipo II	<ul style="list-style-type: none"> • Sistemas não porosos; • Adsorção física; • Camadas múltiplas; • $c > 1$. 	
Tipo III	<ul style="list-style-type: none"> • $c < 1$; $E_1 < E_L$; • Adsorvente – adsorvato mais fraco que a interação adsorvato – adsorvato; • não há formação completa da 1ª camada de adsorção; • não se aplica o método “BET”; 	
Tipo IV	<ul style="list-style-type: none"> • Há condensação capilar; • Intervalo entre macroporos e mesoporos; • Formação de monocamada e seguida de formação multicamadas limitadas a dimensão dos poros; • $c > 1$; melhor valor de n; 	
Tipo V	<ul style="list-style-type: none"> • $c < 1$; • Dados similares isoterma tipo III; • Não se aplica a formação da 1ª camada, não se aplica método BET. 	

3.8.5.1. MODELO DE LANGMUIR.

O modelo de isoterma de Langmuir baseia-se na ideia da homogeneidade da superfície de adsorção de forma que no equilíbrio todos os sítios são energeticamente idênticos e equivalentes. Os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios ativos bem definidos, onde cada sítio ativo pode reter somente uma única espécie química. A energia de adsorção permanece constante, não depende do grau de ocupação dos centros ativos do adsorvente e não há interação entre as moléculas adsorvidas (Rangabhashiyam et al., 2014). No equilíbrio, a isoterma de Langmuir é dada pela **equação 4**:

$$q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Equação 4.

sendo:

q_e = quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente (mg.g^{-1});

K_L = constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir (L.mg^{-1});

C_e = concentração do adsorvato (soluto) no equilíbrio remanescente na solução (mg.L^{-1});

Q_{MAX} = constante que representa a monocamada depositada por grama de adsorvente; (mg.g^{-1}). Sendo a capacidade máxima de adsorção de acordo com o modelo de Langmuir.

3.8.5.2. MODELO DE FREUNDLICH.

O conceito empregado na isoterma de Freundlich envolve a adsorção em multicamadas do adsorvato, ocorrendo interação entre as moléculas adsorvidas e é utilizado na maioria das vezes em sistemas heterogêneos, pois na superfície não existe um fator limitante de saturação durante o processo de adsorção. O modelo expande para uma cobertura infinita da superfície, considerando a distribuição uniforme de energia e a reversibilidade da adsorção.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad \text{Equação 5.}$$

sendo:

q_e = quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg.g^{-1});

K_F = constante de isoterma de Freundlich [$(\text{mg.g}^{-1})(\text{mg.L}^{-1})^{n_F}$];

C_e = Concentração do equilíbrio do adsorvato (soluto) na solução em equilíbrio (mg.L^{-1});

n_F = constante relacionada a intensidade de adsorção (adimensional);

Quanto aos outros modelos isotérmicos são variações de Langmuir e Freundlich e estão representados na **Tabela 3**.

Tabela 3- Descrição dos modelos isotérmicos.

Isoterma	Equação	Parâmetros
Langmuir	$q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Q_{\max} K_L
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$	n_F K_F Ampla apl. em sist. heterogeos Sistema teorico equação exponencial
Sips	$q_e = \frac{Q_{\max} K_S C_e^{1/n_S}}{1 + K_S C_e^{1/n_S}}$	Q_{\max} K_S $n_S = 1 \therefore 0 < 1/n_S \leq 1$ Modelo empirico Langmuir e Freundlich ↓ [] de adsorvato = Langmuir ↑ [] = Freundlich e $n_S = 1$ Coef. de Det. ↓ DOF 3 par.
Liu	$q_e = \frac{Q_{\max} (K_g C_e)^{n_L}}{1 + (K_g C_e)^{n_L}}$	Q_{\max} K_L $n_L = \text{ad.} \therefore$ $K_H \neq K_g$ equação empirica Liu é derivada de Hill
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^g}$	α_{RP} K_{RP} $g = \text{ad.} \therefore 0 < g \leq 1$
Hill	$q_e = \frac{Q_{\max} (C_e)^{n_H}}{K_H + (C_e)^{n_H}}$	Q_{\max} K_H $n_H = \text{ad.} \therefore$
Khan	$q_e = \frac{Q_{\max} K_K C_e}{(1 + K_K C_e)^{n_K}}$	Q_{\max} K_k $n_k = \text{ad.} \therefore$ $n_k = 1/n_{RAP}$
Radke-Prausnitz	$q_e = \frac{Q_{\max} K_{RAP} C_e}{(1 + K_{RAP} C_e)^{1/n_{RAP}}}$	Q_{\max} K_{RAP} n_{RAP}
Toth	$q_e = \frac{Q_{\max} K_T C_e}{[1 + (K_T C_e)^{1/n_T}]^{n_T}}$	Q_{\max} K_T n_T

3.8.6. ESTUDO TERMODINÂMICO.

Os estudos termodinâmicos avaliam o processo de adsorção com o aumento da temperatura. A mudança de energia livre de Gibbs (ΔG° , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é o critério fundamental para a espontaneidade do sistema. Valores negativos de ΔG° sugerem um processo espontâneo.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Equação 6.}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K) \quad \text{Equação 7.}$$

A combinação das **equações 6 e 7** leva a **equação 8**:

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Equação 8.}$$

onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (Kelvin), e K representa a constante de equilíbrio de adsorção dos modelos de isoterma. Tem sido relatado na literatura que diferentes constantes de equilíbrio de adsorção (K) foram obtidas a partir de diferentes modelos de isoterma (Gupta et al., 2011). Os parâmetros termodinâmicos de adsorção podem ser estimados a partir da constante de equilíbrio (K) do modelo de isoterma que melhor se adapta aos dados experimentais. O aumento no valor de "K" com o aumento da temperatura caracteriza um processo de natureza endotérmica. Os valores de ΔS° e ΔH° podem ser calculados a partir da inclinação e intersecção da reta linear de $\ln(K)$ versus $1/T$.

3.8.7. MODELOS CINÉTICOS.

Os estudos cinéticos são de suma importância pois é por seu intermédio deles obtemos as informações facilitando assim um melhor entendimento para a descrição do comportamento adsorvato-adsorvente. Os modelos cinéticos de equilíbrio permitem avaliar (Liu et al., 2014):

- a eficácia da adsorção;
- tipo de mecanismo em um determinado sistema;
- tempo de residência necessário para completar a reação de adsorção;
- interações entre adsorvente-adsorvato.

O comportamento cinético é caracterizado tanto pelo funcionamento dinâmico do sistema como pela variação da progressão da taxa de adsorção (Malash et al., 2010). com o intuito de modelar o mecanismo de adsorção. Muitos fatores são indispensáveis para a descrição da capacidade de adsorção: o pH da solução, tamanho da partícula do adsorvente, a concentração inicial do adsorvato e a temperatura (Gautam et al., 2014).

Diversos modelos cinéticos vêm sendo empregados para descrever a cinética de adsorção destacando-se os modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula os quais são descritos nesse trabalho. Logo, os dados experimentais (q_e) são ajustados a esses modelos cinéticos de adsorção (Liu et al., 2014; Salleh et al., 2011) .

3.8.7.1. MODELO CINÉTICO DE ORDEM GERAL.

O processo de adsorção é descrito por Langergren (1898) e ocorre em quatro etapas consecutivas:

- deslocamento das moléculas do adsorvato no interior da solução em direção a superfície externa do adsorvente (etapa quase instantânea);
- difusão do adsorvente através da fronteira da camada de difusão;
- difusão do adsorvato a partir da superfície externa para o interior dos poros do adsorvente;
- ligação do adsorvato no sítio ativo do adsorvente.

Adsorção do adsorvato nos sítios ativos ocorre no interior da superfície dos poros. Das quatro etapas envolvidas no processo, a adsorção do adsorvato nos sítios ativos usualmente é a etapa mais lenta e, deste modo, o 1º ou o 2º passo, ou o arranjo de ambos, justificam a possibilidade de eles determinarem a etapa da taxa de adsorção (etapa lenta de adsorção) (Liu et al., 2008). A equação da lei de taxa de adsorção geral é baseada no processo de adsorção na superfície do material sendo considerada como a etapa limitante da taxa de adsorção (Liu et al., 2008; Alencar et al., 2012). Aplicando a lei da taxa de adsorção obtemos a **equação 9**:

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_N(q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{1/1-n}} \quad \text{Equação 9.}$$

Sendo:

k_N = a constante da taxa de adsorção;

n = a ordem da cinética de adsorção em relação à concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente;

q_e = a quantidade adsorvida no equilíbrio;

q_t = a quantidade adsorvida em qualquer momento;

t = tempo.

3.8.7.2. MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem ou primeira ordem de Lagergren, baseia-se na capacidade de adsorção de sistemas sólido/líquido. Sendo descrito conforme a **equação 10** (Liu et al., 2008).

$$\frac{dq}{dt} = k_f(q_e - q_t) \quad \text{Equação 10.}$$

sendo,

q_e = quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_t = a quantidade de soluto adsorvido no instante t (mg.g^{-1});

k_f = a constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

t = tempo;

integrando nas condições dos limites $t=0$, $q_t=0$ e $t=t$ e $q_t=q_t$, leva a **equação 11**.

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_f \cdot t)] \quad \text{Equação 11.}$$

3.8.7.3. EQUAÇÃO DE PSEUDO SEGUNDA ORDEM.

A expressão do mecanismo de pseudo-segunda ordem descreve a capacidade de adsorção do adsorvente em sistemas sólido/líquido. Segundo este modelo, a adsorção é proporcional ao número de sítios ativos (Ho et al., 2006). A **equação 12** de pseudo-segunda ordem pode ser obtida a partir da equação cinética de ordem geral – este modelo é um caso especial da equação de ordem geral.

$$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_s \cdot t}$$

Equação 12.

sendo,

q_e = quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_t = a quantidade de soluto adsorvido no instante t (mg.g^{-1});

k_s = a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$);

t = tempo.

3.8.7.4. MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA.

O modelo de difusão intrapartícula envolve um mecanismo de adsorção adsorvente/adsorvato possivelmente em várias etapas ocorrendo o transporte das moléculas do adsorvato até a superfície do adsorvente para o interior dos macros,

meso e microporos. O processo tem como base o conceito de difusão de partículas do adsorbato na superfície do adsorvente levando em consideração a homogeneidade da fase sólida. Enquanto o modelo de difusão nos poros é aceito para diversos adsorventes porosos (Liu et al., 2014), a difusão intrapartícula de Weber é definida como modelo único de resistência que foi obtida da derivação da segunda lei de difusão de Fick (Malash et al., 2010), conforme as premissas descritas abaixo:

- a transferência de massa apresenta uma resistência na difusão do filme que se forma em torno da partícula do adsorvente, apenas transitoriamente no começo da difusão;
- a difusividade intrapartícula é constante e não se altera com o tempo nem com a posição.

A equação da difusão intrapartícula (Liu et al., 2008) é descrita como

equação 13:

$$q_t = k_{ind}\sqrt{t} + C$$

Equação 13.

sendo,

k_{ind} = Constante da taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$);

C = Constante relacionada com a espessura da camada de difusão (mg.g^{-1});

No gráfico q_t versus \sqrt{t} , podem surgir inúmeras retas indicativas de que a cinética possui diversas taxas de adsorção e, portanto, rompendo com a ideia de um comportamento linear. As equações dos modelos cinéticos de adsorção são representados na **Tabela 4**.

Tabela 4. Modelos cinéticos.

Cinética	Equação	Parâmetros
Pseudo-1ª Ordem	$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 \cdot t)]$	q_e K_1
Pseudo-2ª Ordem	$q_t = \frac{k_s \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_s \cdot t}$	q_e k_s
Ordem Geral	$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_N(q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{1/n}}$	q_e K_N n
modelo de adsorção cinética de quimissorção de Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	α β
Ordem fracionária de Avrami	$q_t = q_e \cdot \{1 - \exp[-(k_{AV} \cdot t)^n]\}$	q_e K_{AV} n

4. MATERIAIS E MÉTODOS.

4.1. PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO.

A preparação dos adsorventes de carvão ativado seguiu os seguintes critérios: 75,0 g de resíduos de sementes de *Caesalpinia ferrea* (CF) foram previamente secos e moídos (o pó apresentou diâmetro $< 250 \mu\text{m}$), posteriormente misturados com ZnCl_2 (solução mãe, previamente preparada) e distribuídos em diferentes proporções (0,5:1,0; 1,0:1,0 e 1,5:1,0) com uma quantidade mínima de água (30mL). Esses componentes foram misturados obtendo-se um material pastoso e homogêneo. (Umpierres et al., 2018). Essa pasta foi seca em estufa a 80°C por pelo menos por 12h. A massa da pasta seca obtida foi inserida em um reator de quartzo que foi disposto num forno convencional vertical. A programação de aquecimento foi realizada aquecendo o material da temperatura ambiente até 600°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob uma corrente de nitrogênio ($150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Concluído o aquecimento, o forno foi desligado, porém foi mantida a corrente de N_2 até a temperatura do forno ficar inferior a 200°C . Após atingir essa temperatura, o gás inerte foi interrompido.

Posteriormente, visando a extração de compostos de zinco presentes nas matrizes da superfície dos materiais pirolisados, esses foram submetidos a um refluxo ($70\text{-}80^\circ\text{C}$) com solução de HCl $6,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Leite et al. 2018; Thue et al., 2016).

As amostras foram classificadas por suas primeiras letras precursoras (CF) e a quantidade (ZnCl_2). Por exemplo, CFAC.0.5 corresponde à amostra

preparado com uma proporção de 0,5:1,0 de ZnCl_2/CF e CFAC.1.0 significa uma relação de 1,0:1,0 de ZnCl_2/CF e CFAC.1.5:1.0 de ZnCl_2/CF .

4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.

4.2.1. ANÁLISE QUÍMICA DE SUPERFÍCIE (FTIR).

A caracterização dos grupos funcionais na superfície dos CFACs foi realizada por Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), usando um Espectrofotômetro Shimadzu modelo AIM 9000. Os espectros foram obtidos dentro da faixa de 400-4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} (Dotto et al., 2015).

4.2.2. DETERMINAÇÃO DE HIDROFOBICIDADE.

Para determinar a razão hidrofobicidade/hidrofilicidade (HI): 300mg de carbonos ativos de CFPAS (previamente secos) foram distribuídos em béqueres de 10 mL (Prenzel et al., 2014; Umpierres et al., 2018).

Posteriormente, os béqueres foram introduzidos em Erlenmeyer de juntas esmerilhadas, contendo 60 mL de solvente (n-heptano e água), que foram colocados no interior de uma câmara de temperatura controlada (a 25,0°C).

Os copos foram postos no interior do frasco de Erlenmeyer (previamente centrados) para evitar a possibilidade de contato com a parede do frasco cônico e do solvente. Os frascos foram mantidos durante 24 horas sem nenhuma agitação. Por conseguinte, com o auxílio de um fórceps o copo foi removido do frasco cônico, então seco do lado de fora com papel absorvente antes de voltar a pesá-lo – conforme **Figura 6**.

A quantidade de adsorção de vapor de solvente do **AC** foi atingida pela diferença do peso final do copo (contendo o solvente adsorvido) menos o peso inicial do copo contendo o adsorvente sem contato com o solvente, segundo **equação 14**. A adsorção dos vapores do solvente foi expressa em mg.g^{-1} (Prenzel et al., 2014; Umpierres et al., 2018).

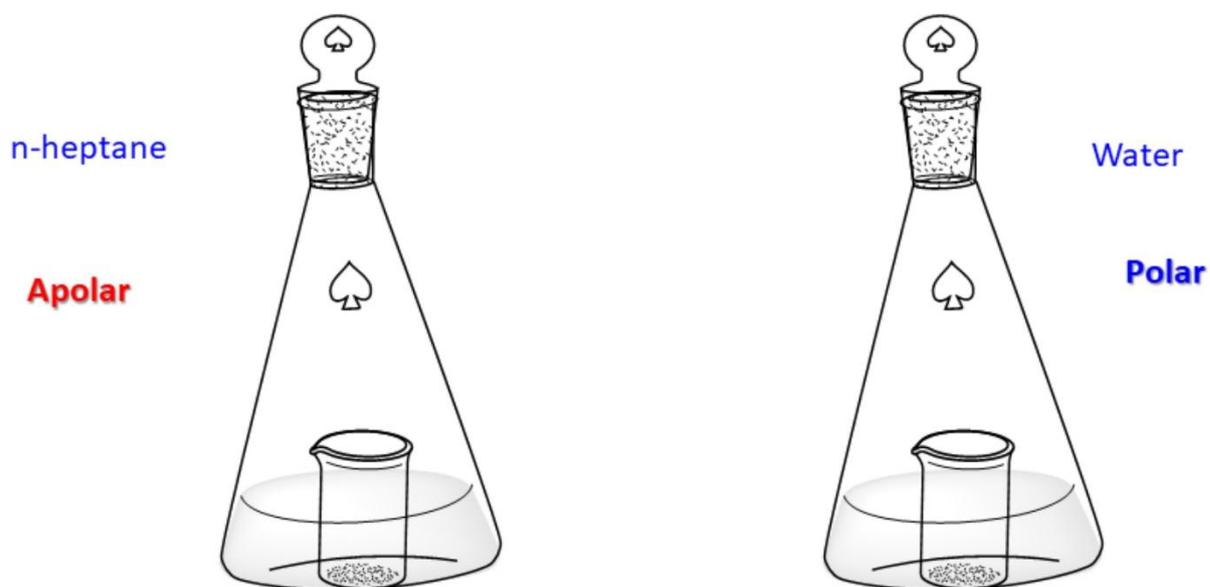


Figura 6. Diagrama esquemático para a determinação experimental da razão HI. O sistema fica estático por 24 h a 25°C. Não existe contato do solvente líquido com a massa do adsorvente.

$$HI = \frac{\text{quantidade de vapor de n-heptano adsorvido (mg) / massa do adsorvente (g)}}{\text{quantidade de vapor de água adsorvida (mg) / massa do adsorvente (g)}}$$

Equação 14.

4.2.3. ANALISE ELEMENTAR.

A análise elementar é uma técnica útil que possibilita quantificar os grupos imobilizados nos suportes inorgânicos com o resultado do percentual dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio, determinando dessa forma o grau de funcionalização dos materiais.

As medidas foram obtidas pelo menos em duplicata e realizadas em um analisador elementar de CHN da PerkinElmer, modelo 2400.

4.2.4. TITULAÇÃO DE BOEHM.

Foram preparadas soluções padronizadas de hidróxido de sódio e ácido clorídrico: todas em concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Para a titulação dos componentes básicos, adicionou-se em três Erlenmeyers de 250 mL, 0,250 g de carvão em pó, pesado em balança analítica e 30,0 mL de uma das bases. As misturas de carvão ativado e solução de base foram fechadas e colocadas sob agitação, por 24 horas à temperatura ambiente. Após filtração da mistura, uma alíquota de 10,0 mL do filtrado foi misturada com 15 mL da solução de HCl e o excesso do ácido titulado por retorno com solução $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, usando-se o indicador fenolftaleína. Já a solução ácida contidas nos Erlenmeyers foram acidificadas com 30 mL de ácido, única alteração vista - conforme procedimento anterior - e tituladas com solução $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl.

4.2.5.ÁREA SUPERFICIAL.

As áreas superficiais (S_{BET}) foram determinadas a partir do método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) utilizando-se isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C .

Os tamanhos dos poros foram calculados pelo método DFT (teoria da densidade funcional) das curvas de N_2 (El-Merraoui et al., 2000). Esta caracterização da textura da superfície de carbono ativado foi obtida utilizando isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (Instrumento Micrometrics, modelo TriStar II 3020). O analisador de área de superfície foi utilizado a -196°C após a secagem da amostra sólida por 8h a 150°C a uma pressão de $<2\text{ mbar}$ (dos Reis et al., 2017).

4.2.6.POTENCIAL ZETA.

As medições foram realizadas para diferentes valores de pH, visando a obtenção do potencial zeta, sendo a carga em que a partícula apresenta o Ponto Isoelétrico. As soluções foram preparadas previamente, na concentração $0,1\text{ mol/L}$ de cada solução ácida (HCl) e básica (NaOH). Foram feitas soluções independentes de $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de HCl e de $0,01\text{ mol L}^{-1}$ de NaOH e para o ajuste de pH: obtido utilizando-se o titulador automático. O valor de potencial zeta registrado representa a média de 2 valores medidos pelo pHmetro o qual o pH da solução é convertido para um valor que será o potencial zeta. Finalmente as curvas de potencial zeta são construídas em função do pH para a determinação do ponto isoelétrico.

4.2.7. ESTUDO DE ADSORÇÃO EM BATELADA.

Uma alíquota de 20,00 mL de solução de captopril com a concentração inicial variando de 120,0 a 2500,0 mg.L⁻¹ foi adicionada a tubos Falcon de polietileno de alta densidade de 50,0mL com 30,0mg de amostras de CFACs em pH de 7,0. Os tubos Falcon foram tampados e dispostos horizontalmente dentro de um agitador recíprocante termoestatizado (Oxy 350, São Leopoldo, Brasil). Os tubos foram agitados em intervalos de tempo entre 1 e 360 min a 10°C a 45°C com uma velocidade de agitação de 120 rotações por minutos.

Posteriormente, os materiais foram centrifugados para separação do líquida da fase sólida. Quando necessário, as alíquotas das soluções do adsorvato foram diluídas de 1-5 mL para 5,0-100,0 mL em balões volumétricos utilizando a solução do branco (solução pH 7).

O captopril não adsorvido após o processo de adsorção, foram determinados, utilizando o Espectrofotômetro *T90+ PG instruments* em um comprimento de onda de absorção máxima de 202,5 nm. A capacidade de sorção (**Equação 15**) e porcentagem de Captopril removida (**Equação 16**).

são dadas abaixo:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \cdot V \quad \text{Equação 15.}$$

$$\% \text{ Remoção} = 100 \cdot \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad \text{Equação 16.}$$

então,

q - é a capacidade de sorção do captopril adsorvido pela CFAC (mg.g^{-1});

C_0 - é a concentração inicial de solução de captopril em contato com o adsorvente sólido (mg.L^{-1});

C_f - é a concentração final de captopril após a adsorção (mg.L^{-1});

m - é a massa de carvão ativado (g);

V - é a alíquota da solução de captopril (L) introduzida no frasco.

4.2.8. CONTROLE ANALÍTICO DAS MEDIÇÕES E AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DE MODELOS NÃO LINEARES.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata para garantir a reprodutibilidade, confiabilidade e precisão dos dados experimentais. Os desvios padrão relativos de todas as medições foram abaixo de 5% (Barbosa-Jr et al., 2000). Os brancos foram executados em paralelo e corrigidos quando necessário (Lima et al., 1998b).

As soluções de captopril foram armazenadas em garrafas de vidro, que foram previamente limpas por imersão em HNO_3 $1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ por 24h (Lima et al., 1999), enxaguadas com água deionizada, secas e armazenadas em um armário adequado. Soluções de captopril padrão ($5,0$ - $70,0 \text{ mg.L}^{-1}$) foram usadas para calibração do método analítico. Todas as medidas foram realizadas em triplicata, e as precisões das soluções padrões foram melhores que 4% ($n = 3$) (Lima et al., 1998a).

O ajuste dos dados cinéticos e de equilíbrio foi realizada por meio de métodos não-lineares, usando o método Simplex, e o algoritmo de Levenberg-Marquardt, funções que estão disponíveis no software *Origin 2018* (Lima et al., 2015). Os ajuste da cinética e os modelos de equilíbrio foram avaliadas usando a soma residual de quadrados (RSS), o coeficiente de determinação (R^2), o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}), o desvio padrão de resíduos (SD) e, o critério de informação Bayesiano, do inglês *Bayesian Information Criterion* (BIC). **Equações 17 a 21** são as expressões matemáticas para os respectivos RSS, R^2 , R^2_{adj} , SD e BIC.

$$RSS = \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,modelo})^2 \quad \text{Equação 17.}$$

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{modelo})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2} \right) \quad \text{Equação 18.}$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad \text{Equação 19.}$$

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p} \right) \cdot \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,modelo})^2} \quad \text{Equação 20.}$$

$$BIC = n \cdot \text{Ln} \left(\frac{RSS}{n} \right) + p \cdot \text{Ln}(n) \quad \text{Equação 21.}$$

Nas equações acima, $q_{i,\text{modelo}}$ é o valor teórico individual q predito pelo modelo; $q_{i,\text{exp}}$ é cada valor experimental medido; \bar{q}_{exp} é a média de todos os valores q experimentais medidos; n é o número de experimentos; p é o número de parâmetros no modelo. Para comparação de diferentes modelos de cinética e equilíbrio apresentados neste trabalho, serão exibidos os valores de R^2_{adj} , SD e BIC. O modelo mais adequado terá valor de R^2_{adj} mais próximo 1,000, menores valores de SD e menores valores de BIC. O modelo cinético e de equilíbrio poderia não apenas ser escolhida com base nos valores de R^2 (Lima et al., 2015) quando esses modelos apresentam um número diferente de parâmetros. Portanto, é necessário verificar se as melhorias dos valores de R^2 são devidos ao aumento do número de parâmetros (Lima et al., 2015) ou se fisicamente o modelo com mais parâmetros explica melhor o processo que está ocorrendo (Lima et al., 2015). No entanto, a diferença de valores BIC entre os modelos pode ser conclusiva, se a diferença de valores de BIC $\leq 2,0$, é preferível usar o modelo com o menor número de parâmetros (Schwarz, 1978). Quando a diferença de valores BIC está dentro de 2-6, há uma perspectiva positiva de que o modelo com menor BIC é o mais adequado (Schwarz, 1978). Para variações de valores BIC de 6-10, existe uma forte possibilidade do modelo com menor BIC valor ser o melhor modelo a ser ajustado (Schwarz, 1978). No entanto, se a diferença de valores BIC $\geq 10,0$, o modelo com o menor valor de BIC é certamente o melhor modelo (Schwarz, 1978).

4.2.9. MODELOS DE EQUILÍBRIO.

As isotermas de adsorção definem como os contaminantes estão ligados a superfície do adsorvente. Eles são essenciais para entender e otimizar a utilização de um determinado adsorvente. Além disso, as isotermas podem ajudar a compreender melhor o mecanismo de adsorção que ocorrerá no processo (Lima et al., 2015). Existem várias equações isotérmicas disponíveis para análise de dados experimentais de equilíbrio de adsorção, entretanto, neste trabalho, os modelos de Langmuir, Freundlich e Liu foram avaliados (Lima et al., 2015).

As **equações 22, 23 e 24** mostram os modelos correspondentes de Langmuir, Freundlich e Liu (Lima et al., 2015).

$$q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 22.}$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad \text{Equação 23.}$$

$$q_e = \frac{Q_{max} (K_g C_e)^{n_L}}{1 + (K_g C_e)^{n_L}} \quad \text{Equação 24.}$$

Nessas equações de equilíbrio, q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg.g^{-1}). C_e é a concentração de adsorvato em equilíbrio (mg.L^{-1}). Q_{max} é a capacidade máxima de sorção do adsorvente (mg.g^{-1}). K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L.mg^{-1}). K_F é o Freundlich constante de equilíbrio mg.g^{-1} .

$(\text{mg.L}^{-1})^{-1/n_F}$. K_g é a constante de equilíbrio de Liu (L.mg^{-1}). n_F e n_L são os expoentes do modelo de Freundlich e Liu, respectivamente, (n_F e n_L são adimensionais).

4.2.10. MODELOS CINÉTICOS.

Os dados cinéticos foram analisados usando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo cinético fracionário de Avrami (Lima et al., 2015). As relações matemáticas do pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelos cinéticos de ordem geral são mostrados em **Equações 25, 26 e 27**.

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_F \cdot t)] \quad \text{Equação 25.}$$

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_S(q_e) \cdot t + 1]} \quad \text{Equação 26.}$$

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_N \cdot (q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{1/(n-1)}} \quad \text{Equação 27.}$$

4.2.11. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO.

Os parâmetros termodinâmicos da adsorção de captopril nos adsorventes foram obtidos nas temperaturas entre 10 a 45°C (283 a 318K). A variação de energia livre de Gibbs (ΔG° , kJ.mol^{-1}), variação de entropia (ΔS° , $\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e variação de

entalpia (ΔH° , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) foram calculados pelas equações 33-36 (Atkins e Paula, 2010).

A ΔG° explica o processo termodinâmico de adsorção em relação à sua espontaneidade; valores negativos para a ΔG° indicam que o processo de adsorção de captopril foi energeticamente favorável para os três AC's nas mesmas faixas de temperatura. (Umpierrez et al., 2018; Thue et al., 2016; Saucier et al., 2015; Prola et al., 2013).

4.2.12. EFLUENTES SIMULADOS.

Os efluentes hospitalares estão representados na **Tabela 12**. A ideia principal de empregar efluentes é avaliar a viabilidade das CFACs no tratamento de efluentes com composições semelhantes aos efluentes reais.

Os efluentes sintéticos são compostos de poluentes emergentes, dois açúcares, além de outros doze compostos orgânicos e inorgânicos que estão tipicamente presentes em águas residuais hospitalares. A **Tabela 6** mostra o conteúdo dos produtos farmacêuticos e outros compostos orgânicos e inorgânicos normalmente encontrados em efluentes hospitalares.

Tabla 5 - Composição química dos efluentes sintéticos.

	Concentração (mg.L ⁻¹)	
	Efluente 1	Efluente 2
Farmacêuticos		
Captopril	25.0	50.0
Diclofenaco de sódio	10.0	20.0
Nimesulida	10.0	20.0
Ácido acetil salicílico	10.0	20.0
Sivastatina	10.0	20.0
Hidrocloridrato de propranolol	10.0	20.0
Maleato de enalapril	10.0	20.0
Paracetamol	10.0	20.0
Amoxicilina	10.0	20.0
AÇUCARES		
Sacarose	30.0	50.0
Glicose	30.0	50.0
Outros compostos orgânicos		
Ureia	10.0	20.0
Ácido cítrico	10.0	20.0
Ácido húmico	10.0	20.0
Dodecil sulfato de sódio	5.0	10.0
Componentes inorgânicos		
Fosfatos de amônio	20.0	30.0
Cloreto de amônio	20.0	30.0
Sulfato de sódio	10.0	20.0
Cloreto de sódio	50.0	70.0
Carbonato de sódio	10.0	20.0
Nitrato de cálcio	10.0	20.0
Cloreto de magnésio	10.0	20.0
Nitrato de potássio	10.0	20.0
pH*	7.0	7.0

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

A análise de FTIR determinou qualitativamente os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais de carbono. A **Figura 7** mostra os espectros de FTIR dos resíduos de sementes de *Caesalpinia ferrea* transformados em carvões ativos preparados ZnCl_2 nas proporções de 0,5, 1,0 e 1,5 em uma temperatura fixa de 600°C . Podem ser vistos que todos os espectros são semelhantes.

Os picos largos observados em 3391 (CFAC.0.5), 3474 (CFAC.1.0) e 3478 (CFAC.1.5) cm^{-1} são atribuídos a grupos hidroxila (estiramento O–H) na superfície (Dotto et al., 2015). Os dois picos em 2946 e 2830 (CFAC.0.5), 2947-2870 (CFAC.1.0), e 2944 e 2873 (CFAC.1.0) cm^{-1} são atribuídos ao estiramento dos grupos C–H (assimétrica e simétrica), respectivamente (Leite et al., 2017). Os pequenos picos em torno de 1842-1774 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento do grupo carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos (Umpierres et al., 2018). As bandas de FTIR em 1638 e 1640 cm^{-1} foram inferidos ao estiramento assimétrico de carboxilatos (O–C=O) (Umpierres et al., 2018). Além disso, para os pequenos picos em 1418 (CFAC.0.5), 1399 (CFAC.1.0) e 1417 (CFAC.1.5) cm^{-1} que poderiam ser atribuídos aos modos vibracionais de anéis aromáticos ou estiramento carboxil-carbonato (Leite et al., 2017; Prola et al., 2013). As bandas com 1079, 1114 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação C-O (Prola et al., 2013; Umpierres et al., 2018). Os picos 558 e 569 cm^{-1} podem ser atribuídos pela deformação C-H fora do plano.

Como o FTIR é usado para identificação qualitativa de grupos funcionais na superfície do carbono, a titulação Boehm fornece informações quantitativas sobre o número total de grupos básicos e ácidos na superfície de carbonos ativados (Goertzen et al., 2010) (veja **Tabela 7** abaixo).

Tabela 6 - Análise elementar e propriedades químicas superficiais do carvão ativado.

Amostras	C (%)	H (%)	N (%)	O* (%)	Acidez total (mmol.g ⁻¹)	Basicidade total (mmol.g ⁻¹)
CFAC.0.5	82.98	4.055	1.585	11.38	0.4931	0.2992
CFAC.1.0	83.85	6.600	1.450	8.10	0.4384	0.2655
CFAC.1.5	86.56	5.728	1.375	6.34	0.4248	0.2155

* obtido %O= 100%- (%C + %H + %N)

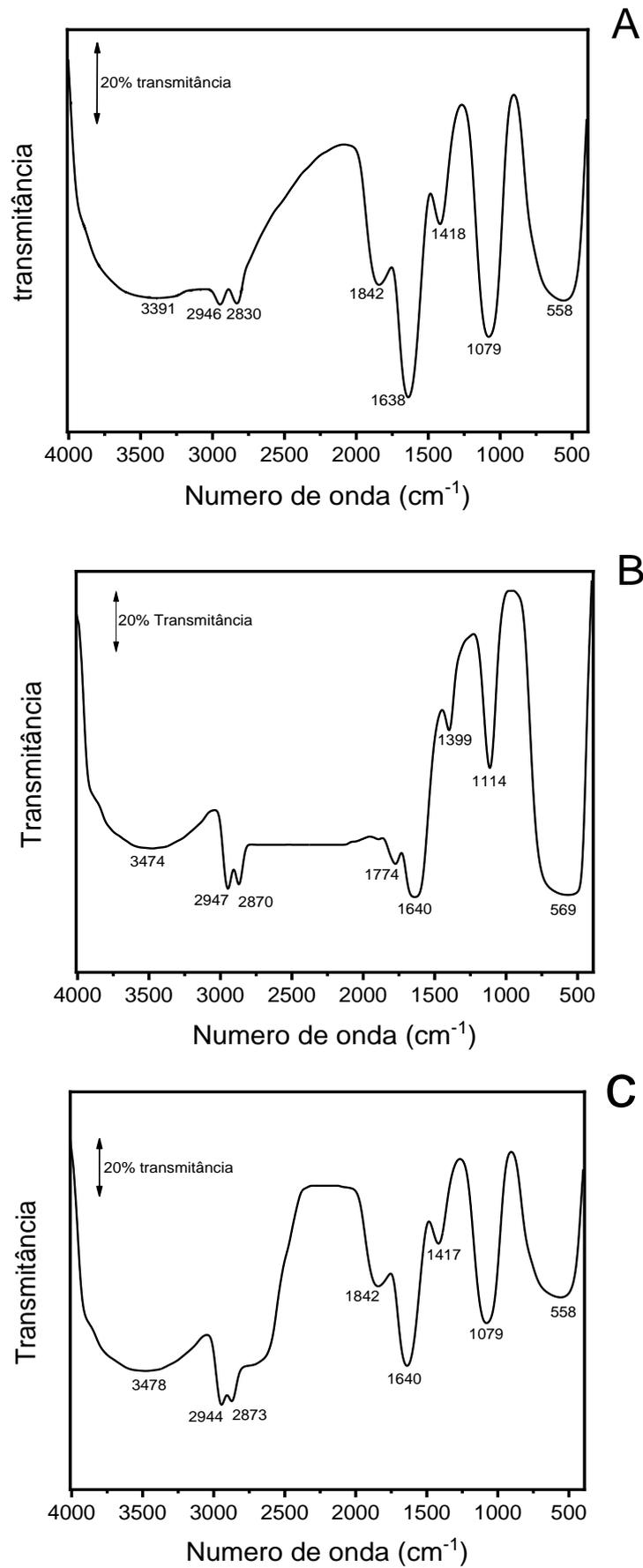


Figura 7 – FTIR espectro de A: CFAC 0,5; B: CFAC 1,0 e C: CFAC.

Logo a quantidade de adsorção de vapores de n-heptano dividido pela adsorção de vapores de água possibilita o cálculo da razão HI (Umpierres et al.; 2018). Pode-se observar que todos os três ACs apresentaram superfícies predominantemente hidrofílicas já que todas as proporções de HI obtidas foram <1,00 (ver Tabela 7).

Tabela 7. Análise elementar e propriedades químicas superficiais do carvão ativado.

Amostras	C (%)	H (%)	N (%)	O* (%)	pH _{pzc}	HI
CFAC.0.5	82.98	4.055	1.585	11.38	5.03	0.7547
CFAC.1.0	83.85	6.600	1.450	8.10	5.44	0.8209
CFAC.1.5	86.56	5.728	1.375	6.34	6.85	0.8788

HI – A quantidade absorvida de vapor de n-heptano (mg.g^{-1}) dividido pela quantidade absorvida de vapor de água (mg.g^{-1}). * obtido $\%O = 100\% - (\%C + \%H + \%N)$.

Os AC's preparados apresentam alto teor de carbono (> 80%) justificando a adequação do uso dos resíduos de sementes das vagens de *Caesalpinia ferrea*. A porcentagem de carbono também concordou com o número de grupos funcionais presentes nos AC's. A CFAC-1.5 apresenta o maior percentual de C (86,56%) e o menor teor de O (6,34%). O CFAC.1.0 apresentou a porcentagem média de carbono (83,85%) e a porcentagem média de O (8,10%). Além disso, finalmente, CFAC-0.5 apresentou o menor percentual de carbono (82,98%) e o maior percentual de O (11,38%). A partir desses resultados, é possível estabelecer as seguintes diretrizes: como a razão de biomassa não varia (usou-se 1,0g de biomassa para 0,5; 1,0 e 1,5g de ZnCl_2), com o aumento de ZnCl_2 eleva-se a porcentagem de carbono fixo presente na amostra (aumentando os valores de HI) tornando a superfície do carvão ativado mais hidrofóbica do que hidrofílica. Além disso, observou-se um aumento no

número de grupos funcionais presentes nos AC's, quando houve uma diminuição do teor $ZnCl_2$ adicionado na etapa de impregnação da biomassa vegetal (ver **Tabela 6**). Considerando que os grupos ácidos e básicos apresentam características polares, quando houver uma diminuição desses grupamentos, mais hidrofóbico será o material.

O número de grupos ácidos é muito maior que os de grupos básicos para todos os AC's o que significa que a preparação AC com $ZnCl_2$ gerou mais grupos funcionais ácidos em superfícies AC do que grupos básicos (ver **Tabela 6**). Os ACs com maior número de grupos ácidos levam a pH_{pzc} com valores mais baixos.

O pH_{pzc} para os materiais é 5,03 (CFAC.0.5), 5,44 (CFAC.1.0) e 6,85 (CFAC.1.5), que está de acordo com as quantidades de grupos ácido e básicos presentes nos CFACs. Considerando a soma de ácidos e básicos grupos ($mmol\ g^{-1}$), os valores foram 0,7923 (CFAC.0.5), 0,7039 (CFAC.1.0) e 0,6403 (CFAC.1.5). O número total de grupos ácidos e básicos também refletem sobre a razão hidrofóbica/hidrofílica (HI) da superfície dos AC's. A maior soma de grupos funcionais (grupos funcionais básicos e ácidos) levaram a um menor valor de HI porque estes grupos funcionais aumentam a hidrofílicidade da superfície adsorvente (Prenzel et al., 2014; Umpierres et al., 2018).

Todos os três AC's apresentaram a mesma tendência da curva isotérmica de adsorção/dessorção de N_2 **Figura 5** denominada isoterma tipo I (isoterma de Langmuir) de acordo com IUPAC, porque está relacionado com a adsorção de uma única ou algumas camadas na superfície sólida. Uma isoterma do tipo I é típica de materiais microporosos, onde os poros têm o diâmetro da largura maior do que o diâmetro do tamanho do adsorvato.

A isoterma do tipo I é descrita para materiais porosos com diâmetro de poros <2 nm e a isoterma pode atingir um valor de patamar ou aumentar se houver poros grandes (Balbuenat e Gubbins, 1993). Pelas curvas mostradas na **Figura 8** observa-se que os volumes de N₂ adsorvidos são bastante diferentes, para os três ACs, e dependem da razão biomassa: ZnCl₂ (ver **tabela 7**). As quantidades totais de N₂ adsorvidos são 303,2 (CFAC.0.5), 503,3 (CFAC.1.0) e 577,4 (CFAC.1.5) cm³.g⁻¹.

A distribuição de microporos e mesoporos tem uma influência essencial na eficiência de adsorção dos adsorvatos em solução. Pequenas moléculas são adsorvidas principalmente nos microporos (Thue et al., 2016). Por outro lado, moléculas grandes são preferencialmente adsorvidas nos mesoporos (Prola et al., 2013).

A **Figura 8B** mostra a distribuição do tamanho dos poros de acordo com o método DFT (El-Merraoui et al., 2000). Comparando os três AC's é possível concluir que embora os três AC's sejam microporosos, eles apresentam diferenças nos tamanhos médios de poros semelhantes. A amostra CFAC.0.5 mostrou ter maior volume de poros no intervalo de 1,2-2,9 nm, para a amostra CFAC.1.0 e os principais tamanhos de poros estão entre 1,2 e 4,7 nm. A amostra CFAC.1.5 apresentou valores de poros nas faixas, 1,9 - 5,9 nm. Essas diferenças no tamanho e distribuição dos poros podem ser interessantes na adsorção do captopril pelos AC's uma vez que a adsorção de adsorvatos é influenciada pelo tamanho da molécula do adsorvato (Leite et al., 2017). As curvas de distribuição de tamanho dos poros são essenciais para conhecer porque eles estão intimamente ligados à capacidade de adsorção do adsorvente (Laaz et al., 2016; Furmaniak, 2015).

Pelos resultados, parece que a razão da biomassa: ZnCl₂ teve um papel vital nas propriedades de textura destes AC's já que todos os três AC's foram

pirolisados na mesma temperatura (600°C), tempo de patamar (30min), taxa de aquecimento (10°C/min) e vazão de nitrogênio (150 mL/min).

Além disso, observou-se que todos os três AC's apresentaram área de superfície $> 1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, e volume de poros $> 0,28 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Estas boas características da textura tornam estes três AC's superiores ao já relatado na literatura (Foo e Hameed, 2011; Gonçalves et al., 2017; Njoku et al., 2014; Pezoti Jr., et al., 2014; Puchana-Rosero et al., 2016; Theydan e Ahmed, 2012). Entre as três amostras, a CFAC.1.5 exibiu o maior valor de S_{BET} ($1480 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) em comparação com outros CFAC.0.5 ($1050 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e CFAC.1.0 ($1459 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Estes resultados estão de acordo com muitos trabalhos que relatam que a quantidade de ZnCl_2 influenciam a S_{BET} e a porosidade dos AC's (dos Reis et al., 2016a; Leite et al., 2017; Qian et al., 2007; Thue et al., 2017b). A maior superfície S_{BET} , ou seja, área superficial é uma indicação da existência de uma quantidade significativa de micro porosidade (que é confirmado pela **Figura 8** - isotermas de nitrogênio) (Qian et al., 2007; Thue et al., 2017b). Além disso, as amostras com maior S_{BET} também apresentaram os maiores volumes totais de poros (**ver Tabela 8**). A contribuição dos microporos na CFAC.1.5 foi a principal razão para seu maior valor do S_{BET} (Laaz et al., 2016; Furmaniak, 2015; El-Merraoui et al., 2000).

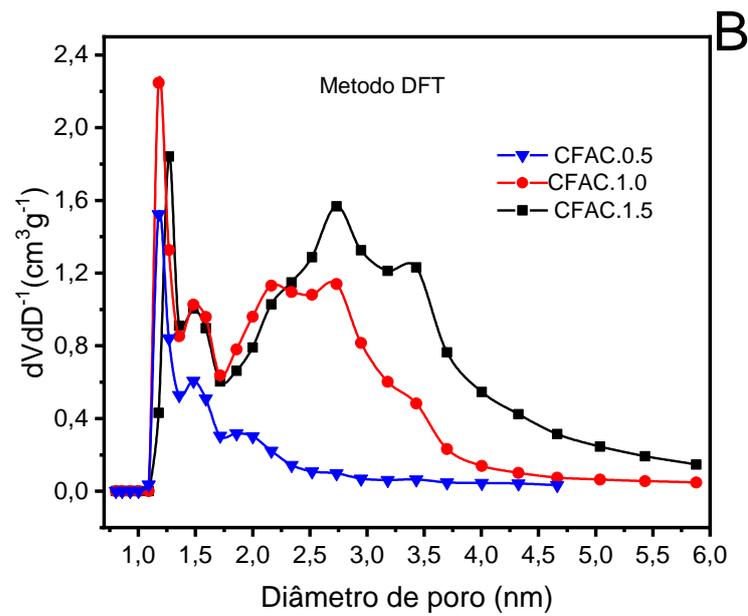
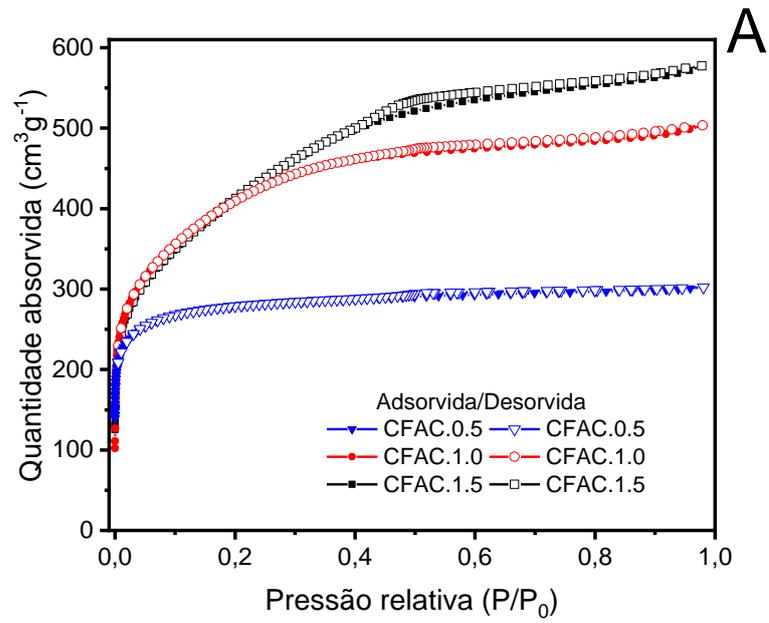


Figura 8 – (A) Isothermas de nitrogênio de CFAC.0.5, CFAC.1.0 e CFAC.1.5 e (B) DFT distribuição de poros CFAC.0.5, CFAC.1.0 e CFAC.1.5.

Tabela 8 - Propriedades da textura de carbonos ativos.

Amostra	Volume adsorvido (cm ³ .g ⁻¹)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)
CFAC.0.5	303,2	1050	0,289
CFAC.1.0	503,3	1469	0,401
CFAC.1.5	577,4	1480	0,572

A adsorção cinética de captopril em ACs de sementes de *Caesalpinia ferrea* de resíduos de vagens foi avaliada usando modelos não-lineares como pseudo-primeira e modelos pseudo-segunda ordem e de ordem geral. A **Figura 9** e a **Tabela 9** mostram as curvas e parâmetros dos três modelos aplicados.

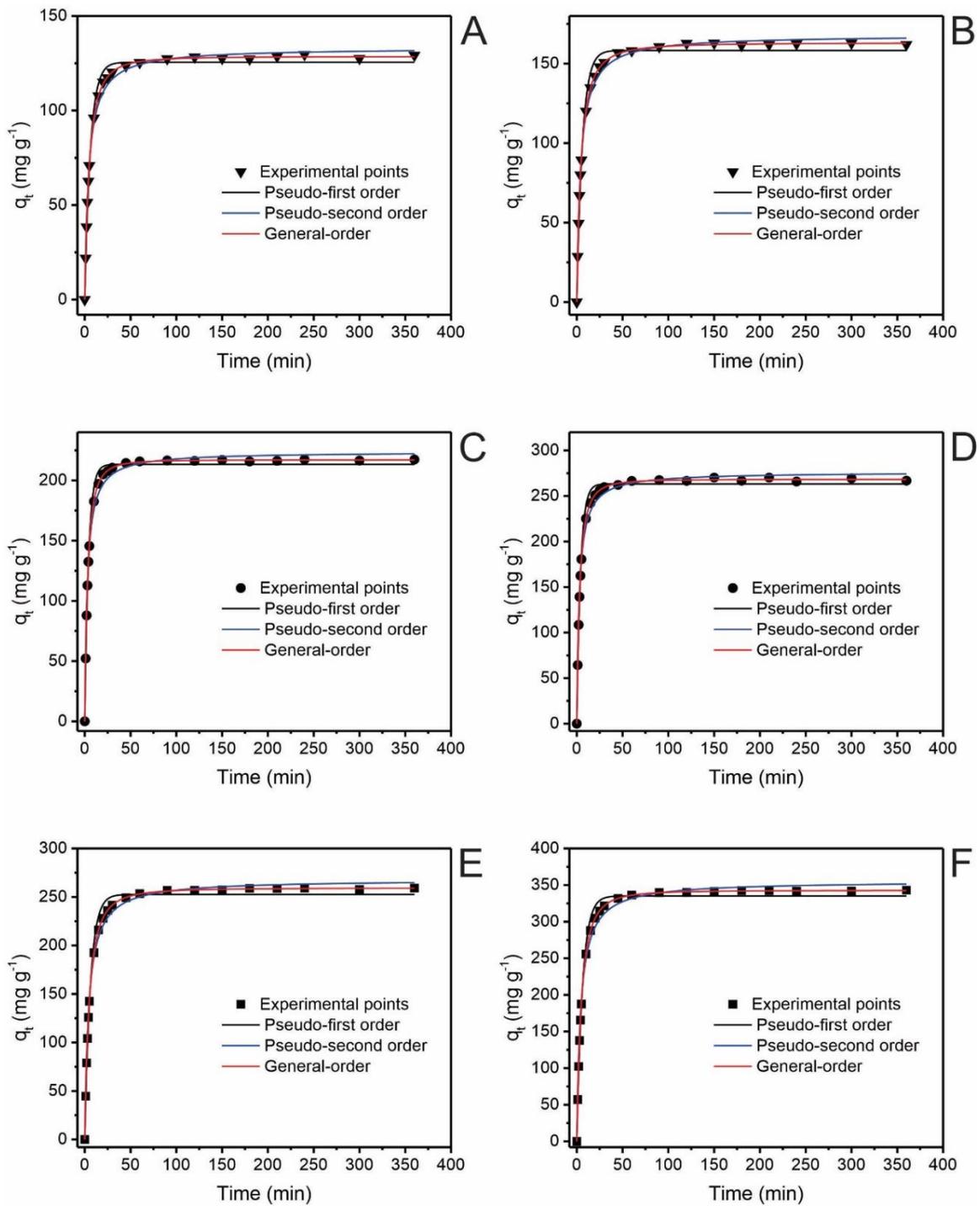


Figura 9 – Parâmetros de adsorção de captopril para o adsorvente CF-0,5. Todos os valores são expressos com quatro valores significativos. Condições de pH 7,0 inicial do adsorvato.

Tabela 9 – Parâmetros cinéticos da adsorção de captopril para CFAC.0.5. Todos os valores são expressos com quatro números significativos. Condição pH inicial do adsorbato 7,0 com concentrações iniciais de 450,0 e 600,0 mg.L⁻¹, massa de adsorbente 30 mg.

C ₀ (mg.L ⁻¹)	CFAC.0.5		CFAC-1.0		CFAC.1.5	
	450,0	600,0	450,0	600,0	450,0	600,0
Pseudo-primeira Ordem						
k_1 (min ⁻¹)	0.1603	0.1610	0.2391	0.2387	0.1601	0.1589
q_e (mg.g ⁻¹)	125.5	158.3	213.3	263.2	252.6	335.2
R^2_{adj}	0.9917	0.9883	0.9931	0.9922	0.9904	0.9923
SD (mg.g ⁻¹)	3.705	5.510	5.257	6.940	7.999	9.508
$t_{1/2}$ (min)	4.324	4.306	2.899	2.904	4.330	4.362
BIC	62.04	78.71	76.74	88.40	94.36	101.6
Pseudo-segunda Ordem						
k_2 (g mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0.001755	0.001397	0.001631	0.001313	0.0008714	0.0006531
q_e (mg.g ⁻¹)	133.2	168.0	223.7	276.3	268.0	355.5
R^2_{adj}	0.9948	0.9967	0.9935	0.9942	0.9958	0.9944
SD (mg.g ⁻¹)	2.931	2.928	5.132	5.958	5.289	8.103
$t_{1/2}$ (min)	4.278	4.260	2.740	2.757	4.283	4.307
BIC	52.19	52.15	75.73	81.99	76.99	94.91
Ordem geral						
k_N [min ⁻¹ (g.mg ⁻¹) ⁿ⁻¹]	0.01779	0.01012	0.02445	0.01853	0.01018	0.01223
q_e (mg.g ⁻¹)	128.5	163.1	217.0	268.3	259.2	342.7
N	1.494	1.590	1.461	1.495	1.535	1.473
R^2_{adj}	0.9999	0.9999	0.9999	0.9998	0.9999	0.9999
SD (mg.g ⁻¹)	0.6085	0.604	0.5350	1.207	0.4830	0.4619
$t_{1/2}$ (min)	4.214	4.194	2.792	2.798	4.217	4.247
$t_{0.95}$ (min)	35.03	40.30	22.11	23.29	37.25	34.19
BIC	-11.92	-12.26	-17.33	16.85	-21.62	-23.50

O ajuste de cada modelo foi avaliado usando os valores de coeficiente de determinação (R^2_{Adj}), desvio padrão dos resíduos (SD) e (BIC) (Wamba et al., 2017; Saucier et al., 2017). Um SD menor e um R^2 próximo a 1,000 significa que os valores experimentais e teóricos q são muito próximos e, o erro é mínimo. Portanto, baseado em SD e R^2_{Adj} , o modelo de ordem geral foi o mais adequado modelo para definir a cinética de adsorção do captopril nos três AC's (ver **Tabela 9**).

Os valores de SD para o modelo de ordem geral foram os mais baixos dos três modelos estudados (variando de 0,4619 a 1,207 mg.g^{-1}) e maior R^2 . Valores de ajuste (0,9999) para todos os três AC's são definitivos (ver **Tabela 9**), o que significa que o q_t previsto pelo modelo cinético de ordem geral é o mais próximo dos valores de q_t medidos experimentalmente.

Além disso, para uma melhor comparação entre os diferentes modelos cinéticos (diferenças nos números de parâmetros), foram utilizados o Critério de Informação Bayesiano (BIC) (Schwarz et al., 1978). Como mostrado na **Tabela 9**, o modelo cinético de ordem geral apresentou os menores valores de BIC em comparação com pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Além disso, a diferença de valores de BIC entre o modelo de ordem geral em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem e, de pseudo segunda ordem foram sempre superiores a 10, indicando claramente que o modelo com menor valor de BIC deve ser o modelo escolhido (Schwarz et al., 1978).

Baseado nesta avaliação estatística de R^2_{adj} , SD e valores de BIC, o melhor modelo de adsorção cinética é o modelo cinético de ordem geral. É bem conhecido que o modelo de ordem geral exibe diferentes valores de n quando a concentração inicial de adsorvato é variada, o que dificulta a comparação entre as constantes das taxas cinéticas (k_N). Portanto, $t_{1/2}$ (o tempo até o adsorvente atingir a

metade da saturação) e $t_{0,95}$ (o tempo até o adsorvente atingir 95% da saturação) são utilizados para complementar os estudos cinéticos do captopril em ACs (Leite et al., 2017; Saucier et al., 2017; Thue et al. 2016).

A este respeito, os valores dos $t_{1/2}$ e $t_{0,95}$ foram obtidos por interpolação na curva cinética de ordem geral (em 450,0 mg.L⁻¹ e 600,0 mg.L⁻¹ de concentração inicial) são 4,214 ($t_{1/2}$) e 35,03 ($t_{0,95}$) min e 4,194 ($t_{1/2}$) e 40,30 min ($t_{0,95}$) para CFAC.0.5. Para CFAC.1.0 o $t_{1/2}$ e $t_{0,95}$, para 450,0 mg.L⁻¹ e 600,0 mg.L⁻¹ de concentração inicial, são 2,792 ($t_{1/2}$) e 22,11 ($t_{0,95}$) min e 2,798 ($t_{1/2}$) e 23,29 ($t_{0,95}$) min. Além disso, finalmente, para CFAC.1.5 o $t_{1/2}$ e $t_{0,95}$, para 450,0 mg.L⁻¹ e 600,0 mg.L⁻¹ de concentração inicial, são 4,214 ($t_{1/2}$) e 35,03 ($t_{0,95}$) e 4,194 ($t_{1/2}$) e 40,30 ($t_{0,95}$).

Para as demais experiências com os estudos de equilíbrio, o tempo de contato de 60 min foi empregado, pois é maior do que $t_{0,95}$ para garantir o tempo suficiente para o sistema atingir o tempo de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato (Leite et al., 2017; Saucier et al., 2017).

As isotermas de adsorção do captopril em três AC's foram realizadas utilizando as seguintes condições experimentais: temperatura variando de 10 °C a 45°C, pH 7,0, e massa adsorvente de 30 mg, e tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato de 60 min. As isotermas de adsorção a 45°C e seus parâmetros (10 a 45°C) são mostrados na **Figura 10** e na **Tabela 10** (CFAC.0.5), **Tabela 11** (CFAC.1.0) e **Tabela 12** (CFAC.1.5). A este respeito, a isoterma de Liu foi o modelo mais adequado para os três adsorventes (CFAC.0.5, CFAC.1.0 e CFAC.1.5). O modelo de Liu apresentou o menor valor de SD e o maior valor de R^2_{Adj} para três AC's aplicados. Este resultado significa que os valores q obtidos experimentalmente estão.

muito próximos daqueles valores q calculados pelo modelo de isoterma (Wamba et al., 2017; Lima et al., 2015; Prola et al., 2013).

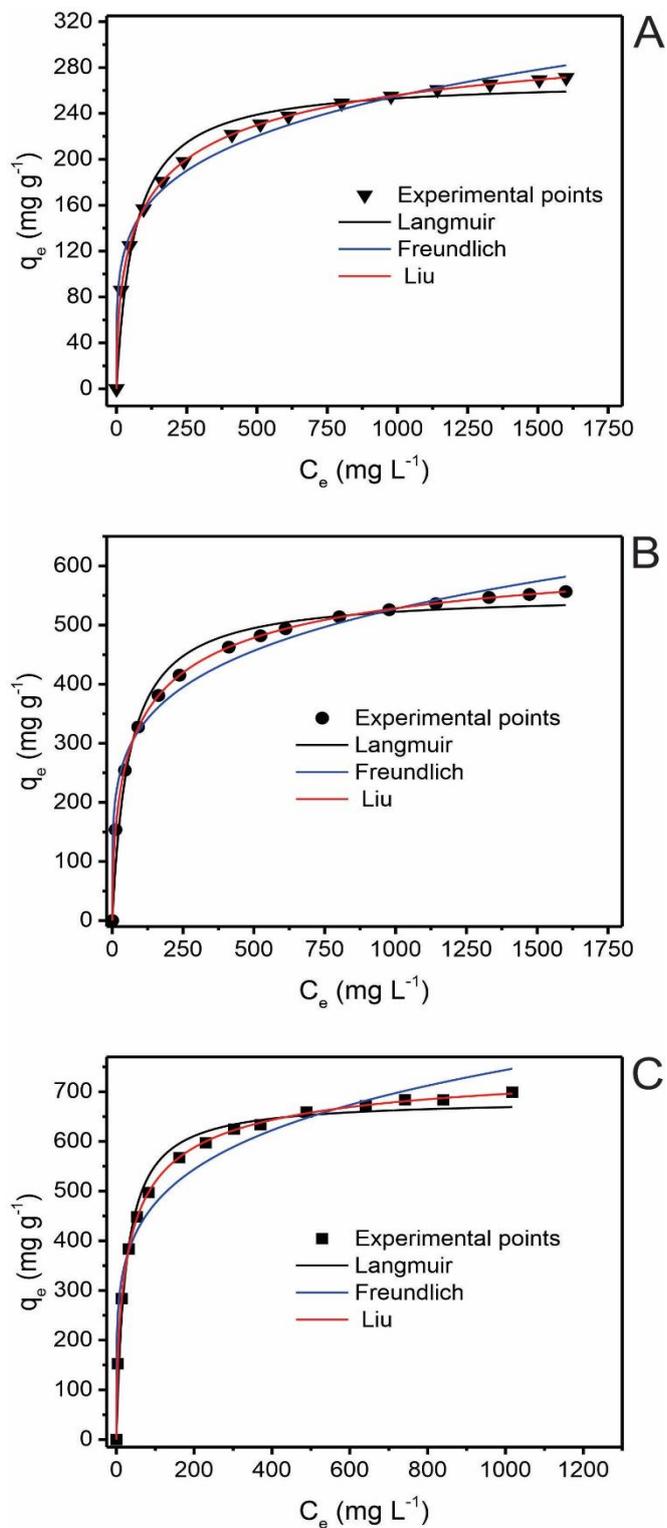


Figura 10- Isotermas de adsorção de captopril para (A) CFAC.0.5 (B) CFAC.1.0; (C) CFAC.1.5

Tabela 10. Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Liu para a adsorção de captopril usando o adsorvente CFAC.0.5. Condições: a solução do adsorvato teve o pH fixado em 7,0, a temperatura de 10 a 45°C, tempo de contato do adsorvente e do adsorvato são fixados em 60 minutos.

	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	45°C
Langmuir						
Q_{max} (mg.g ⁻¹)	309.0	408.2	348.8	304.4	297.5	269.4
K_L (L.mg ⁻¹)	0.001290	0.001517	0.002382	0.004040	0.007836	0.01565
R^2_{adj}	0.9941	0.9276	0.9865	0.9996	0.9965	0.9752
SD (mg.g ⁻¹)	4.961	24.47	9.421	1.760	5.751	12.42
BIC	54.03	101.9	73.26	22.95	58.46	81.56
Freundlich						
K_F (mg.g ⁻¹ (mg.L ⁻¹) ^{-1/n_F})	4.137	6.843	12.02	18.14	32.53	58.81
n_F	1.861	1.943	2.301	2.691	3.296	4.708
R^2_{adj}	0.9671	0.8593	0.9371	0.9571	0.9644	0.9851
SD (mg.g ⁻¹)	11.68	34.12	20.30	19.19	18.47	9.160
BIC	79.72	111.9	96.30	94.61	93.46	73.86
Liu						
Q_{max} mg.g ⁻¹)	241.1	265.5	280.7	295.0	326.8	343.9
K_g (L.mg ⁻¹)	0.002073	0.002975	0.0003526	0.004337	0.006207	0.007432
n_L	1.387	2.617	1.559	1.073	0.7953	0.5329
R^2_{adj}	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
SD (mg.g ⁻¹)	0.4312	0.2855	0.7275	0.5339	0.1719	0.3255
BIC	-17.75	-30.12	-2.059	-11.34	-45.34	-26.19

Tabela 11 - Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Liu para a adsorção de captopril no adsorvente de CFAC.1.0. Condições, pH de solução de captopril são fixados em 7,0, a temperatura de 10 a 45°C, tempo de contato do adsorvente foi fixado em 60 minutos.

	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	45°C
Langmuir						
Q_{max} (mg.g ⁻¹)	703.9	637.4	522.6	575.8	621.5	553.4
K_L (L.mg ⁻¹)	0.001496	0.002893	0.005495	0.005873	0.008618	0.01691
R^2_{adj}	0.9511	0.9825	0.9988	0.9997	0.9993	0.9774
SD (mg.g ⁻¹)	37.09	22.75	4.969	2.698	5.127	24.80
BIC	114.4	99.72	54.08	35.75	55.01	102.3
Freundlich						
K_F (mg.g ⁻¹ (mg.L ⁻¹) ^{1/n_F})	10.28	28.47	50.53	53.19	82.69	124.8
n_F	1.876	2.483	3.198	9.094	3.625	4.792
R^2_{adj}	0.8925	0.9211	0.9687	0.9523	0.9553	0.9800
SD (mg.g ⁻¹)	55.00	48.34	25.72	36.02	39.89	23.34
BIC	126.2	122.3	103.4	113.5	116.6	100.5
Liu						
Q_{max} (mg.g ⁻¹)	472.5	525.4	553.4	581.7	642.8	677.2
K_g (L.mg ⁻¹)	0.002923	0.004099	0.004825	0.005745	0.008014	0.009564
n_L	2.290	1.652	0.8778	0.9758	0.9036	0.5607
R^2_{adj}	0.9999	0.9999	0.9999	0.9998	0.9999	0.9999
SD (mg.g ⁻¹)	1.466	0.2994	0.3569	2.536	0.4326	1.490
BIC	18.96	-28.69	-23.43	35.40	-17.65	19.44

Tabela 12 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Liu para a absorção de captopril no adsorvente de CFAC.1.5. Condições, pH inicial das soluções de captopril são fixados em 7,0, a temperatura de 10 a 45°C, tempo de contato do adsorvente foi fixado em 60 minutos.

	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	45°C
Langmuir						
Q_{max} (mg.g ⁻¹)	508.8	631.7	695.0	728.0	668.7	685.1
K_L (L.mg ⁻¹)	0.009089	0.01078	0.01215	0.01496	0.03030	0.04120
R^2_{adj}	0.9988	0.9971	0.9844	0.9814	0.9899	0.9830
SD (mg.g ⁻¹)	4.942	9.882	25.77	30.42	19.00	27.93
BIC	53.91	74.70	103.5	108.4	95.70	105.9
Freundlich						
K_F (mg.g ⁻¹ (mg.L ⁻¹) ^{-1/nF})	62.75	88.11	104.5	123.2	181.4	194.2
n_F	3.390	3.557	3.662	3.865	5.064	5.144
R^2_{adj}	0.9647	0.9295	0.8922	0.8717	0.9602	0.9622
SD (mg.g ⁻¹)	27.17	48.59	67.77	79.93	39.46	41.64
BIC	105.0	122.5	132.5	137.4	116.2	117.8
Liu						
Q_{max} (mg.g ⁻¹)	535.5	598.3	630.7	663.6	735.2	776.2
K_g (L.mg ⁻¹)	0.002807	0.001188	0.01415	0.01714	0.02517	0.03027
n_L	0.8815	1.209	1.539	1.591	0.7009	0.6321
R^2_{adj}	0.9999	0.9998	0.9997	0.9999	0.9998	0.9999
SD (mg.g ⁻¹)	0.8723	2.387	3.466	2.501	2.815	2.513
BIC	3.385	33.59	44.78	34.99	38.53	35.13

Além disso, o Bayesian Information Criterion (BIC) também foi realizado. Os valores de BIC são utilizados para comparação de diferentes modelos com um número diferente de parâmetros. Se a diferença dos valores BIC for maior que 10, o modelo com o menor valor de BIC é o melhor e deve ser escolhido.

Para um total de 18 conjuntos de experimentos para o adsorvente CFAC.0.5, o valor de BIC do modelo Liu foi mais de 10 vezes inferior aos valores de BIC de Langmuir e modelo isotérmico de Freundlich. Para o CFAC.1.0 a 30°C, a diferença de BIC. Valores dos modelos Langmuir e Liu é inferior a 2. Portanto, apenas para esta situação, o modelo Langmuir, mesmo apresentando um R^2_{adj} maior e um SD menor, é o melhor modelo.

O Q_{max} obtido pelo modelo de Liu (a 45°C) para todos os três AC's apresentou alta capacidade de adsorção do captopril. A capacidades máximas de adsorção de Liu foram de 343,9 (CFAC.0.5), 677,2 (CFAC.1.0) e 776,2 (CFAC.1.5) $mg.g^{-1}$ a 45°C. Para as outras temperaturas, o comportamento semelhante também foi observado. Sendo os valores Q_{max} em ordem decrescente de CFAC.1.5 > CFAC.1.0 > CFAC.0.5. Tais diferenças podem ser reflexo das propriedades de textura dos AC's (como S_{BET} e volume de poros). Como pode ser visto e comparado, a amostra CFAC.0.5 exibiu os menores valores de volume S_{BET} e volume total de poros e, portanto, a menor capacidade de adsorção também. Por outro lado, o CFAC.1.5 apresentou a maior S_{BET} e volume total de poros e alcançou a maior capacidade de adsorção (**ver figura 10 e Tabela 10, Tabela 11 e Tabela 12**).

Estes resultados são compatíveis com muitos outros resultados relatados na literatura que conecta as propriedades de textura do adsorvente, como um dos principais fatores para obtenção de um alto desempenho de adsorção (Umpierrez et al., 2018; Leite et al., 2017).

O valor das variações de entalpia (ΔH°) de captopril para CFAC.0.5, CFAC.1.0, e CFAC.1.5 foram positivos sendo o processo de adsorção endotérmico para todos os três AC's.

Os valores de entalpia são menores que 40 KJ.mol^{-1} , associados à fisissorção processo (Thue et al., 2016; Saucier et al., 2015). Os valores de ΔS° são também positivos (ver **Tabela 13**) o que indica um aumento na aleatoriedade na interface sólido/líquido durante o procedimento de adsorção em batelada (Thue et al., 2016; Saucier et al., 2015).

Tabela 13 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção de poluente emergente captopril CFAC. 0.5; CFAC.1.0 e CFAC.1.5.

Temperatura (K)	283	293	298	303	313	318
CFAC.0.5						
K_g (L.mol ⁻¹)	450.5	646.5	766.1	942.3	1349	1615
ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	-14.38	-15.76	-16.45	-17.25	-18.75	-19.53
ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	27.47	-	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ .mol ⁻¹)	147.6	-	-	-	-	-
R^2_{adj}	0.9976	-	-	-	-	-
CFAC.1.0						
K_g (L.mol ⁻¹)	635.1	890.6	1048	1248	1741	2078
ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	-15.19	-16.55	-17.23	-17.96	-19.42	-20.20
ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	25.35	-	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ .mol ⁻¹)	143.0	-	-	-	-	-
R^2_{adj}	0.9980	-	-	-	-	-
CFAC.1.5						
K_g (L.mol ⁻¹)	1753	2582	3075	3723	5470	6577
ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	-17.57	-19.14	-19.90	-20.71	-22.40	-23.24
ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	28.33	-	-	-	-	-
ΔS° (J K ⁻¹ .mol ⁻¹)	162.0	-	-	-	-	-
R^2_{adj}	0.9982	-	-	-	-	-

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Equação 28.}$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln(K_e) \quad \text{Equação 29.}$$

$$K_e = \frac{(1000.\text{kg.peso molecular do adsorvato.concentração padrão do adsorvato})}{\text{coeficiente de atividade do adsorvato}} \quad \text{Equação 30.}$$

A combinação das equações anteriores:

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Equação 31.}$$

Onde T é a temperatura absoluta (Kelvin), R é a constante universal dos gases ideais (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹), e K_e é a constante de equilíbrio termodinâmico que foi calculada de acordo com a equação 35. K_e é adimensional. Calcula-se convertendo os valores de K_L, a constante de equilíbrio de Langmuir, ou K_g, a constante de equilíbrio de Liu (que são expresso em L.mg⁻¹) em L.mol⁻¹. Isso é feito multiplicando-se o valor de K_g ou K_L por 1000 multiplicado pelo mol do adsorvato (g.mol⁻¹) multiplicado pelo padrão concentração do adsorvente (por definição é 1 mol.L⁻¹) e dividindo-o pelo coeficiente de atividade do adsorvato (adimensional) (Atkins e Paula, 2010). É assumido que a solução é suficientemente diluída para considerar que o coeficiente de atividade é unitário (Atkins e Paula, 2010). Fazendo esses cálculos, K_e se torna adimensional.

Os parâmetros termodinâmicos, como energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) contribuem para determinar a força motriz para a adsorção são dadas na **Tabela 13**.

Os espectros de UV-Vis dos efluentes antes da adsorção e após a adsorção usando CFAC.0.5, CFAC.1.0 e CFAC.1.5 foram realizadas entre 190 e 500 nm (Fig. 5). A integração das áreas sob as bandas de absorção foi usada para medir a porcentagem de remoção de cada efluente pelo adsorvente. Percentagens de remoção do efluente 1 foram 89,63% (CFAC.0.5), 95,96% (CFAC.1.0) e 97,67% (CFAC.1.5) (**ver Figura 11A**). A remoção dos compostos orgânicos para o efluente 2 foi 86,08% (CFAC.0.5), 92,07% (CFAC.1.0) e 94,22% (CFAC.1.5) (**ver Figura 11 B**).

Estes resultados estão de acordo com as propriedades de textura dos materiais a base de carbono e com os valores da capacidade máxima de absorção de Liu (Q_{max}) do captopril adsorção obtida nos estudos de equilíbrio. Portanto, os carbonos ativados com a maior área de superfície (S_{BET}) e maior volume total de poros levarão a valores mais altos de Q_{max} . Esta maior capacidade de adsorção do adsorvente levará a um melhor desempenho.

O tratamento de águas residuais reais contaminadas com CE's emergentes e constituintes. Logo, com base nesses resultados, é possível inferir que carbonos ativados preparados a partir de sementes de vagens de *Caesalpinia ferrea* podem ser empregados com sucesso em tratamento de águas residuais.

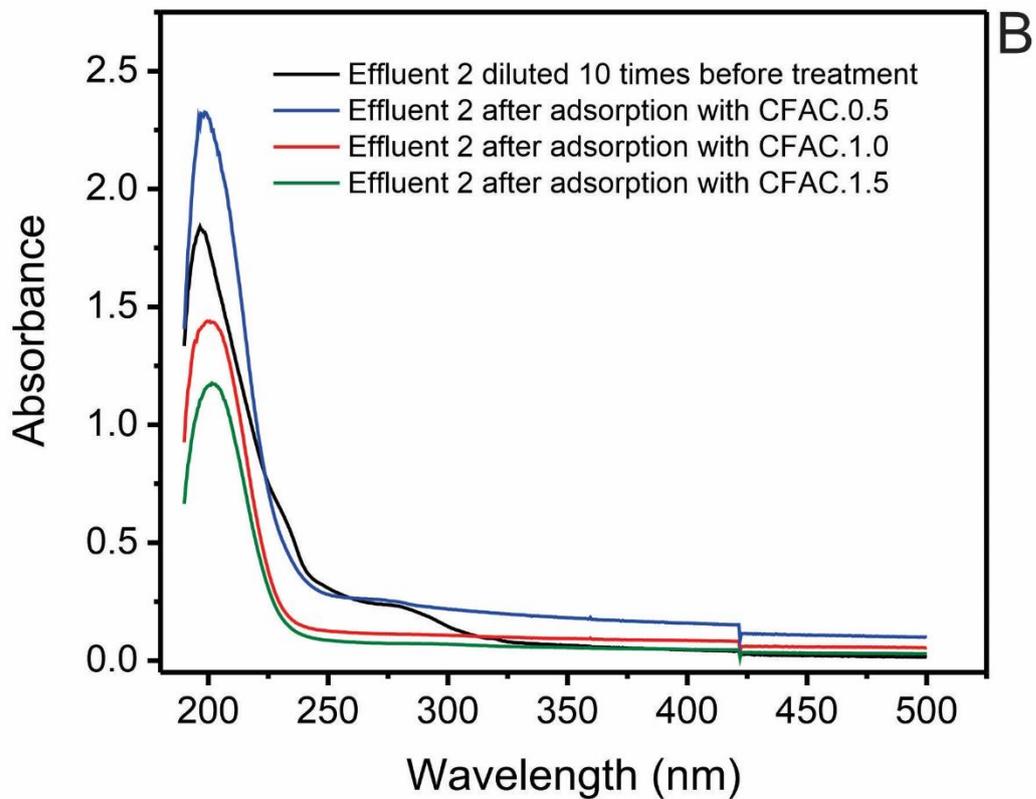
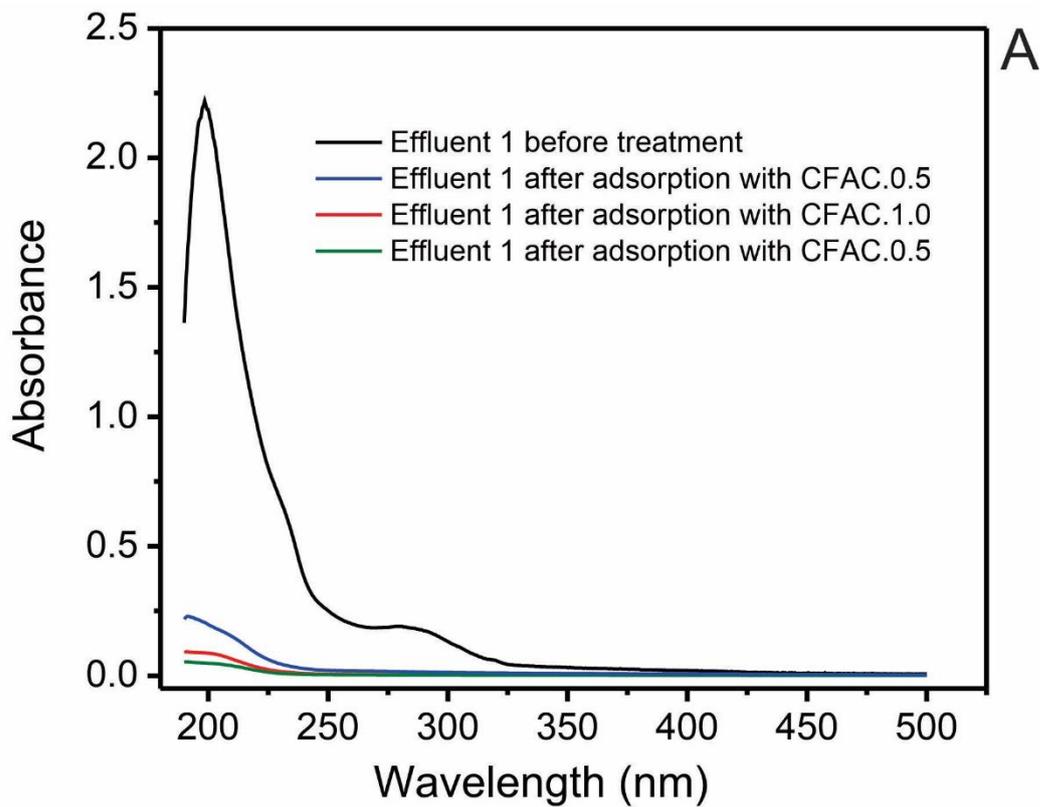


Figura 11 – Efluentes simulados A – Efluente 1 e B – Efluente 2. Para uma composição química de efluentes.

6. CONCLUSÃO.

Neste estudo, as vagens de sementes de *Caesalpinia ferrea* foram utilizadas como matéria-prima para preparação de AC. Os resultados demonstraram que tal precursor forneceu AC's com alta S_{BET} . Os AC's foram utilizados na remoção de captopril a partir de soluções aquosas de efluentes simulados.

Em relação ao processo de adsorção, o modelo de ordem geral e o modelo de Liu foram os que melhor descreveram o processo de adsorção. A capacidade máxima de adsorção de 776,2 mg.g⁻¹ foi obtida a 45°C para CFAC.1.5, que foi o CA mais eficiente.

Os estudos termodinâmicos mostraram que o processo de adsorção do captopril é favorável e espontâneo. O emprego dos AC's no tratamento de simulado de efluentes hospitalares com alto teor de captopril apresentaram excelentes resultados de remoção desse contaminante. Este fato evidencia que os resíduos de sementes de *Caesalpinia ferrea* são altamente eficientes como precursores para a preparação AC e que tais biomassas apresentam potencial para serem empregados no tratamento de efluentes reais contendo contaminantes emergentes.

7. REFERÊNCIAS.

- Ahmed, M.J., 2017. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 50, 1–10.
- Alencar, W. S.; Lima, E. C.; Royer, B.; Santos, B. D.; Calvete, T.; Silva, E. A.; Alves, C. N.; Application of Acai Stalks as Biosorbents for the Removal of the Dye Procion Blue MX-R from Aqueous Solution *Sep. Sci. Technol.* 2012, 47, 513.
- Aljeboree, A.M., Alshirifi, A.N., Alkaim, A.F., 2017. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 3381-3393.
- Atkins, P., and de Paula, J. (2010). *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 9th edition.
- Babaei, A.A., Lima, E.C., Takdastan, A., Alavi, N., Goudarzi, G., Vosoughi, M., Hassani, G., Shirmardi, M., 2016. Removal of tetracycline antibiotic from contaminated water media by multi-walled carbon nanotubes: operational variables, kinetics, and equilibrium studies. *Water Sci. Technol.* 74, 1202-1216.
- Balbuenat, P.B., Gubbins, K.E., 1993. Theoretical interpretation of adsorption behavior of simple fluids in slit pores. *Langmuir* 9, 1801–1814.
- Barbosa-Jr., F., Lima, E.C., Krug, F.J., 2000. Determination of arsenic in sediment and soil slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry using W-Rh permanent modifier. *Analyst* 125, 2079-2083.
- Beltrame, K.K, Cazetta, A.L., de Souza, P.S.C., Spessato, L., Silva, T.L., Almeida, V.C., 2018. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers

- prepared from pineapple plant leaves. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 147, 64-71.
- Calvete, T.; Lima, E. C.; Cardoso, N. F.; Dias, S. L. P.; Pavan, F. A.; Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruitshell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution— Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies *Chem. Eng. J.* 2009, 155, 627.
- Chakraborty, S.; Chowdhury, S.; Das Saha, P.; Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk *Carbohydr. Polym.* 2011, 86, 1533.
- Christou, A., Agüera, A., Bayona, J.M., Cytryn, E., Fotopoulos, V., Lambropoulou, D., Manaia, C.M., Michael, C., Revitt, M., Schröder, P., Fatta-Kassinos, D., 2017. The potential implications of reclaimed wastewater reuse for irrigation on the agricultural environment: The knowns and unknowns of the fate of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria and resistance genes – A review. *Water Res.*, 123, 448-467.
- dos Reis, G.S., Adebayo, M.A., Sampaio C.H., Lima, E.C., Thue, P.S., de Brum, I.A.S., Dias, S.L.P., Pavan, F.A., 2017. Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions Using Sludge-Based Activated Carbons Prepared by Conventional Heating and Microwave-Assisted Pyrolysis, *Water Air Soil Pollut.* 228, article 33, 1-17.
- dos Reis, G.S., Bin Mahbub, M.K., Wilhelm, M., Lima, E.C., Sampaio, C.H., Saucier, C., Dias, S.L.P., 2016a. Activated carbon from sewage sludge for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous solutions. *Korean J. Chem. Eng.* 33, 3149-3161

- dos Reis, G.S., Sampaio, C.H., Lima, E.C., Wilhelm, M., 2016b. Preparation of novel adsorbents based on combinations of polysiloxanes and sewage sludge to remove pharmaceuticals from aqueous solutions. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 497, 304–331.
- Dotto, G.L., Santos, J.M.N., Rodrigues, I.L., Rosa, R., Pavan, F.A., Lima, E.C., 2015. Adsorption of Methylene Blue by Ultrasonic Surface Modified Chitin. *J. Colloid Interf. Sci.* 446, 133-140.
- El-Merraoui, M., Aoshima, M., Kaneko, K., 2000. Micropore Size Distribution of Activated Carbon Fiber Using the Density Functional Theory and Other Methods. *Langmuir* 16 (9), 4300–4304.
- FENG, Z.; CHEN, H.; LI, H.; YUAN, R.; WANG, F.; CHEN, Z.; ZHOU, B. Preparation, characterization, and application of magnetic activated carbon for treatment of biologically treated papermaking wastewater. *Science of The Total Environment*, v. 713, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136423>.
- Fernandez, M.E., Ledesma, B., Roman, S., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L., 2015. Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresour. Technol.* 183, 221–228.
- Fomina, M.; Michael, G.; Gadd Biosorption: current perspectives on concept, definition and application *Bioresour. Technol.* 2014, 160, 3.
- Fomina, M.; Michael, G.; Gadd Biosorption: current perspectives on concept, definition and application *Bioresour. Technol.* 2014, 160, 3.
- Foo, K. Y.; Hameed, B. H.; Insights into the modeling of adsorption isotherm systems *Chem. Eng. J.* 2010, 156, 2.

- Foo, K.Y.; Hameed, B.H., 2011. Preparation of oil palm (*Elaeis*) empty fruit bunch activated carbon by microwave-assisted KOH activation for the adsorption of methylene blue. *Desalination* 275, 302–305.
- Furmaniak, S., 2015. Influence of activated carbon porosity and surface oxygen functionalities' presence on adsorption of acetonitrile as a simple polar volatile organic compound. *Environ. Technol.* 36, 1984–1999.
- Gagnon, E., Lewis, G.P., Sotuyo, J.S., Hughes, C.E., Bruneau, A., 2013. A molecular phylogeny of *Caesalpinia sensu lato*: Increased sampling reveals new insights and more genera than expected. *South African J. Botany* 89 , 111–127.
- Gautam, R. K.; Mudhoo, A.; Lofrano, G.; Chattopadhyaya, M. C.; Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration *J. Environ. Chem. Eng.* 2014, 2, 239.
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., van de Zee, S.E.A.T.M., Ritsema, C.J., 2015. Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. *Int. Soil Water Conserv. Res.* 3, 57–65.
- George, Z.K., Koltsakidou, A., Stavroula, G.N., Dimitrios, N.B., Dimitra, A.L., 2015. Removal of beta-blockers from aqueous media by adsorption onto graphene oxide. *Sci. Total Environ.* 537, 411–420.
- GEREMIAS, R.; LAUS, R.; FÁVERE, V.; PEDROSA, R. Adsorção de íons Cu (II), Mn (II), Zn (II) e Fe (III), utilizando rejeito de mineração de carvão como adsorvente. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, n. 25, p. 48-59, 2012. Disponível em: . Acesso em: 15 outubro 2020.

- Goertzen, S.L., Theriault, K.D., Oickle A.M., Tarasuk, A.C., Andreas, H.A., 2010. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon* 48, 1252–1261.
- Gonçalves, G.C., Nakamura, P.K., Furtado, D.F., Veit, M.T., 2017. Utilization of brewery residues to produce granular activated carbon and bio-oil. *J. Clean Prod.* 168, 908-916.
- Gupta, H., Singh, S. 2018. Kinetics and thermodynamics of phenanthrene adsorption from water on orange rind activated carbon, *Environmental Technology & Innovation*, 10, 208-214.
- Gupta, V. K.; Gupta, B.; Rastogi, A.; Agarwal, S.; Nayak, A.; A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113 *J. Hazard. Mater.* 2011, 186, 891.
- Gupta, V.K.; Ali, I. *Environmental Water Advances in Treatment, Remediation and Recycling*, Elsevier, Oxford, 2013.
- Hassan, H. Z.; Mohamad, A. A.; Alyousef, Y.; Al-Ansary, H. A.; A review on the equations of state for the working pairs used in adsorption cooling systems *Renew. Sustain. Energ. Rev.* 2015, 45, 600.
- Heller, R.; Zoback, M.; Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples *J. Unconv. Oil Gas Resour.* 2014, 8, 14.
- Ho, Y. S.; Review of second-order models for adsorption systems *J. Hazard. Mat.* 2006, B 136, 681.
- Holkar, C. R.; Jadhav, A. J.; Pinjari, D. V.; Mahamuni, N. M.; Pandit, A. B.; A critical review on textile wastewater treatments: Possible Approaches *J. Environ. Manage* 2016, 182, 351.

- Hu, L., Peng, Y., Wu, F., Peng, S., Li, J., Liu, Z., 2017. Tubular activated carbons made from cotton stalk for dynamic adsorption of airborne toluene. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 80, 399-405.
- Huang, J.; Liu, D. Lu, J.; Wang, H.; Wei, X.; Liu, J., Biosorption of reactive black 5 by modified *Aspergillus versicolor* biomass: Kinetics, capacity and mechanism studies, *Colloid Surf. A* 492 (2016) 242-248.
- IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Agropecuária, Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2014-2015.
- Jin, J, Sun,K., Yang, Y., Wang, Z., Han, L., Wang, X., Wu, F., Xing, B. 2018. Comparison between Soil- and Biochar-Derived Humic Acids: Composition, Conformation, and Phenanthrene Sorption. *Environ. Sci. Technol.*, 52, 1880-1888.
- Kumar, K. V.; Sivanesan, S.; Isotherms for Malachite Green onto rubber wood (*Hevea brasiliensis*) sawdust: Comparison of linear and non-linear methods *Dyes Pigm.* 2007, 72, 124.
- Laaz, I., Stébéa, M-J., Benhamouc, A., Zoubir, D., Blin, J-L., 2016. Influence of porosity and surface modification on the adsorption of both cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 490, 30–40.
- Lee L.Y.; Gan, S.; Tan, M.S.Y Tan.; Lim, S.S.; Lee, X.J.; Lam, Y.F. Effective removal of Acid Blue 113 dye using overripe *Cucumis sativus* peel as an eco-friendly biosorbent from agricultural residue *J. Clean. Prod.* 2016, 113, 194.
- Leite, A.B., Saucier, C., Lima, E.C., dos Reis, G.S., Umpierres, C.S., Mello, B.L., Shirmardi, M., Dias, S.L.P., Sampaio, C.H., 2018. Activated carbons from

- avocado seed: Optimization and application for removal several emerging organic compounds, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25, 7647–7661.
- Leite, A.J.B., Sophia, A.C., Thue, P.S., dos Reis, G.S., Dias, S.L.P., Lima, E.C., Vaghetti, J.C.P., Pavan, F.A., de Alencar, W.S., 2017. Activated carbon from avocado seeds for the removal of phenolic compounds from aqueous solutions. *Desalin. Water Treat.* 71, 168–181.
- Lima, E.C., Adebayo, M.A., Machado, F.M., 2015. Chapter 3: Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption, in *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, C.P. Bergmann, F.M. Machado, Eds. Springer International Publishing, pp. 33–69.
- Lima, E.C., Barbosa-Jr., F., Krug, F.J., Guaita, U., 1999. Tungsten-Rhodium Permanent Chemical Modifier for Lead Determination in Digests of Biological Materials and Sediments by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1601-1605.
- Lima, E.C., Fenga, P.G., Romero, J.R., de Giovani, W.F., 1998a. Electrochemical behaviour of $[\text{Ru}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ in Homogeneous Solution and Incorporated into Carbon Paste Electrodes. Application to Oxidation of Benzylic Compounds. *Polyhedron*, 17, 313-318.
- Lima, E.C., Krug, F.J., Nóbrega, J.A., Nogueira, A.R.A., 1998b. *Determination of Ytterbium in Animal Faeces by Tungsten Coil Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*. *Talanta*, 47, 613-623.
- Liu, X.; Lee, J.; Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters *Bioresource Technol.* 2014, 160, 67.

- Liu, X.; Lee, J.; Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters *Bioresour.Technol.* 2014, 160, 67.
- Liu, Y., Liu, Y.J.; Review-Biosorption isotherms, kinetics and Thermodynamics *Sep. Purif. Technol.* 2008, 61, 229.
- Liu, Y., Shen, L., A general rate law equation for biosorption. *Biochem. Eng. J.* 2008, 38, 390.
- Machado, F. M.; Carmalin, S.; Lima, E. C.; Dias, S. L. P.; Prola, L. D. T.; Saucier, C.; Jauris, I. M.; Zanella, I.; Fagan, S. B.; ADSORPTION OF Alizarin Red S Dye By Carbon Nanotubes: An Experimental and Theoretical Investigation. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120,18296.
- Malash, G. F.; El-Khaiary, M.I.; Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models *Chem. Eng. J.* 2010, 163, 256.
- Mezohegyi, G.; van der Zee, F. P.; Font, J.; Fortuny, A.; Fabregat, A.; Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon *J. Environ. Manage.* 2012, 102, 148.
- Natural Tec - Tratamento de Água e Meio Ambiente, disponível em <http://www.naturaltec.com.br/Carvao-Ativado.html> (acesso) em 10/08/2020
- Njoku, V.O., Islam, M.A., Asif, M., Hammed, B.H., 2014. Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 110, 172-180.
- NORMAN, 2021. Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances. www.norman-network.net . Web site visitado em 08/05/2021.

- Oickle, A.M., Goertzen, S.L, Hopper, K.R, Abdalla, Y.O., Andreas, H.A., 2010. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon* 48, 3313-3322.
- Ondetti, M.A., Rubin, B., Cushman, D.W., 1977. Design of specific inhibitors of angiotensin-converting enzyme: new class of orally active antihypertensive agents. *Science* 196, 441–444.
- Ortigara, A.R.C., Connor, R., 2017. Chapter 4- Technical Aspects of Wastewater in The United Nations World Water Development Report - UNESCO.
- Padilha, J.S.; Elarrat, S.A. Rendeiro, G. Avaliação do potencial dos caroços de açaí para geração de energia. *Biomassa & Energia* 3, 2005.
- Pereira, L.P., R.L. Mota., M.R.L., Brizeno, L.A.C., Nogueira, F.C., Ferreira, E.G.M. Pereira, M.G., Assreuy, A.M.S. 2016. Modulator effect of a polysaccharide-rich extract from *Caesalpinia ferrea* stem barks in rat cutaneous wound healing: Role of TNF- α , IL-1 β , NO, TGF- β . *J. Ethnopharmacol.* 187, 213–223.
- Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B., 2017. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Res.* 72, 3–27.
- Pezoti-Jr., O., Cazetta, A.L., Souza, I.P.A.F., Bedin, K.C., Martins, A.C., Silva, T.L., Almeida, V.C., 2014. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 4401–4407.
- Prenzel, T., Döge, K., Motta, R.P.O., Wilhelm, M., Rezwan, K., 2014. Controlled hierarchical porosity of hybrid ceramics by leaching water soluble templates and pyrolysis. *J. Eur. Ceram. Soc.* 34(6), 1501– 1509.

- Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. Relatório do Desenvolvimento Humano 2006. PPAD: Nova Iorque, 2006.
- Prola, L.D.T., Machado, F.M., Bergmann, C.P., de Souza, F.E., Gally, C.R., Lima, E.C., Adebayo, M.A., Dias, S.L.P., Calvete, T., 2013. Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *J. Environ. Manage.* 130, 166-175.
- Puchana-Rosero, M.J., Adebayo, M.A., Lima, E.C., Machado, F.M., Thue, P.S., Vaghetti, J.C.P., Umpierres, C.S., Gutterres, M., 2016. Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects* 504, 105-115
- Qian, Q., Machida, M., Tatsumoto, H., 2007. Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation. *Bioresour. Technol.* 98, 353–360
- Rangabhashiyam, S.; Anu, N.; Nandagopal, M. S. G.; Selvaraju, N.; Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts *J. Environ. Chem. Eng.* 2014, 2, 398.
- Rattanapan, S., Srikram, J., Kongsune, P. 2017. Adsorption of Methyl Orange on Coffee grounds Activated Carbon. *Energy Procedia*, 138, 949-954.
- Remko, M., Bojarska, J., Remková, A., Maniukiewicz, W., 2015. Molecular structure and acidity of captopril, zofenopril and their metabolites captopril disulfide and zofenoprilat. *Comp. Theor. Chem.* 1062, 50–55
- Ribas, M. C.; Adebayo, M. A.; Prola, L. D. T.; Lima, E. C.; Cataluña, R.; Feris, L. A.; Puchana-Rosero, M. J.; Machado, F. M.; Pavan, F. A.; Calvete, T.; Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon

- with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions *Chem. Eng. J.* 2014, 248, 3.
- Rodriguez-Narvaez, O.M., Peralta-Hernandez, J.M., Goonetilleke, A., Bandala, E.R. 2017. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chem. Eng. J.* 323, 361–380.
- Royer, B.; Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Macedo, T. R.; Airoidi, C.; A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal *J. Haz. Mat.* 2010, 181, 366.
- Ruthven, D. M., *Principles of adsorption and adsorption process*, John Wiley e Sons: Nova Iorque, 1984. Lima, E.C.; Adebayo, M.A.; Machado, F.M. *Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption in Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, Bergmann CP, Machado FM, (Edt.); Springer. Brasil, 2015, p.33.
- Safa, Y.; Bhatti, H. N.; Factors Affecting Biosorption of Direct Dyes from Aqueous Solution *Asian J. Chem.* 2010, 22, 6625.
- Salleh, M. A. M.; Mahmoud, D. K.; Karim, W. A. W. A.; Idris, A.; Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review *Desalination* 2011, 280, 1.
- Santana, A.C.; Carvalho, D.F.; Mendes, F.A.T. Organização e competitividade das empresas de polpas de frutas no Estado do Pará: 1995 a 2004. Unama 2006.
- Saucier, C., Karthickeyan, P., Ranjithkumar, V., Lima, E.C., dos Reis, G.S., de Brum, I.A.S., 2017. Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 5918–5932.

- Schwarz, G.E., 1978. Estimating the dimension of a model. *Ann. Stat.*, 6, 461–464.
- Silva I.M.; Santana, A.C.; Reis M.S. Análise dos retornos sociais oriundos de adoção tecnológica na cultura de açaí no estado do Pará. *Amazônia: Ci & Desenv*, v. 2, n.3, 2006.
- Silva M.N.A. O mix de produtos como estratégia competitiva das agroindústrias de polpa de frutas do estado do Pará. Dissertação (Mestrado em Economia rural), Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, 2004.
- Silva, M.C.N. Competitividades das Agroindústrias de polpa de frutas das mesorregiões Metropolitanas de Belém e Nordeste Paraense (1996 a 2003). Dissertação (Mestrado em Economia), Universidade da Amazônia, 2006.
- Silva, M.C.N. Competitividades das Agroindustrias de polpa de frutas das mesorregiões Metropolitana de Belém e Nordeste Paraense (1996 a 2003). Dissertação (Mestrado em Economia) Universidade da Amazônia 2006.
- Soares, L.C.C.; Costa, F. A. Os limites do extrativismo do Baixo Tocantins, 2015.
- Sophia, C.A., Lima, E.C., 2018. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 150 (2018) 1–17.
- Sophia, C.A., Lima, E.C., Allaudeen, N., Rajan, S., 2016. Application of graphene-based materials for adsorption of pharmaceutical traces from water and wastewater- a review, *Desalination and Water Treatment.* 57, 27573–27586.
- Srinivasan, A.; Viraraghavan, T.; Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review *J. Environ. Manage.* 2010, 91, 1915.

- Srivastava, R.; Rupainwar, D. C.; A comparative evaluation for adsorption of dye on Neem bark and Mango bark powder Indian J. Chem. Technol., 2011, 18, 67.
- Theydan, S.K., Ahmed, M.J., 2012. Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl₃ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, J. Anal. Appl. Pyrol 97, 116–122.
- Thue, P.S., Adebayo, M.A., Lima, E.C., Sieliechi, J.M., Machado, F.M., Dotto, G.L., Vaghetti, J.C.P., Dias, S.L.P., 2016. Preparation, characterization and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution. J. Mol. Liq. 223, 1067–1080.
- Thue, P.S., dos Reis, G.S., Lima E.C., Sieliechi J.M., Dotto, G.L., Wamba, A.G.N., Dias S.L.P., Pavan, F.A., 2017a. Activated carbon obtained from Sapelli wood sawdust by microwave heating for *O-cresol* adsorption. Res. Chem. Intermed. 43, 1063-1087.
- Thue, P.S., Lima, E.C., Sieliechi, J.M., Saucier, C., Dias, S.L.P., Vaghetti, J.C.P., Rodembusch, F.S., Pavan, F.A., 2017b. Effects of first row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical Chemical properties of microwaveassisted activated carbons from wood biomass. J. Colloid Interface Sci. 486, 163-175.
- Tsoncheva, T., Mileva, A., Tsyntsarski, B., Paneva, D., Spassova, I., Kovacheva, D., Velinov, N., Karashanova, D., Georgieva, B., Petrov, N., 2018. Activated carbon from Bulgarian peach stones as a support of catalysts for methanol decomposition. Biomass and Bioenergy, 109, 135-146.
- Umpierres, C.S., Thue, P.S., dos Reis, G.S., de Brum, I.A.S., Lima, E.C., de Alencar, W.A., Dias, S.L.P., Dotto, G.L., 2018. Microwave activated carbons from Tucumã

(*Astrocaryum aculeatum*) waste for efficient removal of 2- nitrophenol from aqueous solutions. *Environ. Technol.* 39, 1173-1187

Vagheti, J. C. P.; Lima, E. C.; Royer, B.; Cardoso, N. F.; Martins, B.; Calvete, T.; Pecan nutshell as biosorbent to remove toxic metals from aqueous solution. *Sep. Sci. Technol.* 2009, 44, 615.

Walker, S.R., (2012). Trends and Changes in Drug Research and Development. Springer Science & Business Media. p. 109.

Wamba, A.G.N., Lima, E.C., Ndi, S.K., Thue, P.S., Kayem, J.G., Rodembusch, dos Reis, G.S., de Alencar, W.S., 2017. Synthesis of grafted natural pozzolan with 3-aminopropyltriethoxysilane: preparation, characterization, and application for removal of Brilliant Green 1 and Reactive Black 5 from aqueous solutions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 21807-21820.

World Health Organization. Report on surveillance of antibiotic consumption: 2016 - 2018 early implementation [internet]. Geneva:WHO; 2018. [Acesso em 2020 no dia 20 de outubro.]. Disponível no site: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/277359/9789241514880-eng.pdf>
[»https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/277359/9789241514880-eng.pdf](https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/277359/9789241514880-eng.pdf)

Yu, S., Wang, X., Pang, H., Zhang, R., Song, W., Fu, D., Hayat, T., Wang, X., 2018. Boron nitride-based materials for the removal of pollutants from aqueous solutions: A review. *Chem. Eng. J.* 333, 343-360.