

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

MARIENE ROCHEFORT CUNHA

**CARVÃO ATIVADO DE CAPIM ANNONI (*Eragrostis plana* Nees) PREPARADO
POR PIRÓLISE ASSISTIDA EM FORNO MICRO-ONDAS COM ATIVAÇÃO
QUÍMICA E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS
EMERGENTES DE SOLUÇÃO AQUOSA**

Bagé/RS

2019

MARIENE ROCHEFORT CUNHA

**CARVÃO ATIVADO DE CAPIM ANNONI (*Eragrostis plana* Nees) PREPARADO
POR PIRÓLISE ASSISTIDA EM FORNO MICRO-ONDAS COM ATIVAÇÃO
QUÍMICA E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS
EMERGENTES DE SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentado ao programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Engenharias da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia – Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Flávio André Pavan.

Coorientador: Prof. Dr. Éder C. Lima.

Bagé/RS

2019

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

C972c Cunha, Mariene Rochefort

Carvão ativado de capimannoni (*Eragrostis plana* Nees) preparado por pirólise assistida em forno micro-ondas com ativação química e aplicação na remoção de contaminantes orgânicos emergentes de solução aquosa / Mariene Rochefort Cunha.

98 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Pampa, MESTRADO EM ENGENHARIAS, 2019.

"Orientação: Flávio André Pavan".

1. Carvão Ativado. 2. Pirólise em Forno Micro-ondas. 3. Capim Annoni (*Eragrostis plana* Nees). 4. Remoção de Contaminantes Orgânicos Emergentes (Cafeína e 2-Nitrofenol).
I. Título.

MARIENE ROCHEFORT CUNHA

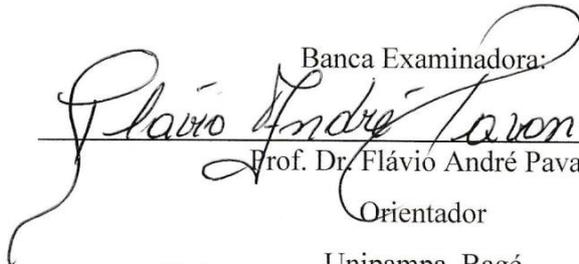
**CARVÃO ATIVADO DE CAPIM ANNONI (*Eragrostis plana* Nees) PREPARADO
POR PIRÓLISE ASSISTIDA EM FORNO MICRO-ONDAS COM ATIVAÇÃO
QUÍMICA E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS
EMERGENTES DE SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentado ao programa de Pós-Graduação Stricto sensu em Engenharias da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia – Tecnologia de Materiais.

Área de concentração: Tecnologia dos Materiais

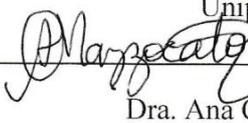
Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em: 22 de fevereiro de 2019.

Banca Examinadora:



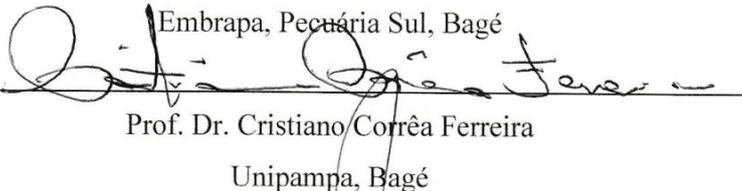
Prof. Dr. Flávio André Pavan
Orientador

Unipampa, Bagé



Dra. Ana Cristina Mazzocato

Embrapa, Pecuária Sul, Bagé



Prof. Dr. Cristiano Corrêa Ferreira
Unipampa, Bagé

Profa. Dra. Vera Lucia Duarte Ferreira

Unipampa, Bagé

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me proporcionar saúde e força para poder vencer todos os desafios ao longo da minha jornada.

Agradeço ao meu orientador Professor Dr. Flávio André Pavan, por ter acreditado em mim, por sua confiança, pela oportunidade única que me foi concedida em ser sua orientada desde a graduação até agora e com isso obtive um enriquecimento tanto pessoal quanto profissional.

Agradeço ao Professor Dr. Eder Lima, por ter aceitado ser o meu coorientador, pelo suporte oferecido na execução do trabalho, pela ajuda na elaboração do artigo e pela paciência nas correções do trabalho.

Agradeço ao Dr. Pascal Silas Thue pelos valiosos ensinamentos transmitidos durante a realização deste trabalho, pela ajuda na pesquisa e elaboração do artigo.

Agradeço aos meus amados pais pelo amor incondicional, educação e oportunidade de estudar. Também agradeço aos meus queridos irmãos pela paciência, compreensão e apoio.

Agradeço aos meus queridos sogros pelo apoio e incentivo aos estudos.

Agradeço ao meu namorado Nilton por estar sempre ao meu lado, em todos os momentos, sempre me ajudando e me apoiando.

Agradeço aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharias PPEng que contribuíram com conhecimentos.

Agradeço aos Professores membros da Banca examinadora pelas valiosas contribuições ao trabalho e por aceitarem o convite.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro que foi de suma importância para manutenção e custeio de viagens.

Agradeço todas aquelas pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

**TRABALHO GERADO A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA
PRESENTE DISSERTAÇÃO**

Cunha, M.R.; Lima, E.C.; Cimirro, N.F.G.M.; Thue, P.S.; Dias, S.L.P.; Gelesky, M. A.; Dotto, G.L.; dos Reis, G. S.; Pavan, F.A. Conversion of Eragrostis plana Nees leaves to activated carbon by microwave-assisted pyrolysis for the removal of organic emerging contaminants from aqueous solutions. Environmental Science and Pollution Research, p. 1-13, 2018, DOI: 10.1007/s11356-018-2439-7

RESUMO

O presente estudo descreve a preparação, caracterização e aplicação do carvão ativado oriundo de Capim Annoni (*Eragrostis plana* Nees) via pirólise em forno micro-ondas e ativação química para remoção de dois contaminantes orgânicos emergentes Cafeína (CAF) e 2-Nitrofenol (2NF) de solução aquosa. O processo de preparação do carvão ativado consistiu das seguintes etapas: ativação química do material precursor com o cloreto de zinco (ZnCl_2), pirólise em forno micro-ondas utilizando uma potência de 1300 watts por 5.30 minutos sob fluxo de nitrogênio e lixiviação dos compostos inorgânicos com HCl 6 mol L^{-1} . O carvão ativado de *Eragrostis plana* Nees (CAEPN) foi caracterizado através das seguintes técnicas analíticas: Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Análise Elementar (CHNO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Isotermas de Adsorção/dessorção de nitrogênio usando os métodos matemáticos (BET) e (BJH), Análise Termogravimétrica (TGA), Titulação de Boehm e Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}). O CAEPN apresenta uma área superficial de 1250 m^2g^{-1} com uma estrutura predominantemente mesoporosa. Os ensaios de adsorção foram realizados pelo procedimento em batelada a temperatura de 25 °C. Foram investigados importantes parâmetros que influenciam na capacidade máxima de adsorção como quantidade de massa de adsorvente, tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, pH da solução e concentração inicial do adsorvato. A capacidade máxima de adsorção para CAF e 2NF foram obtidas em pH 7. A condição de equilíbrio foi atingida em 30 minutos para ambas as moléculas. A quantidade de massa de adsorvente necessária para obtenção das máximas capacidades de adsorção para CAF e 2NF foram de 70,0 mg / 20,0 mL. Os modelos não lineares de equilíbrio Langmuir, Freundlich, Liu foram utilizados para descrever o mecanismo de interação adsorvente-adsorvato. O modelo de Liu é o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Com base no modelo de Liu a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) foi de 235,5 mg g^{-1} para CAF e 255,8 mg g^{-1} para o 2NF. A cinética de adsorção foi obtida a partir dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de ordem fracionária de Avrami. O modelo de ordem fracionária de Avrami foi o modelo que melhor descreveu a cinética de adsorção para ambas as moléculas apresentando os valores mais próximos da unidade R^2 e os menores valores para SD. Os resultados obtidos mostram a viabilidade da aplicação do Capim Annoni como material precursor para produção de carvão ativado e também mostram que CAEPN

pode ser utilizado para eficiente remoção de contaminantes emergentes tais como a CAF e 2NF de solução aquosa.

Palavras-chave: Carvão Ativado; Pirólise em Forno Micro-ondas; Capim Annoni (*Eragrostis plana* Nees); Remoção de Contaminantes Orgânicos Emergentes (Cafeína e 2-Nitrofenol).

ABSTRACT

The present study describes the preparation, characterization and application of activated carbon from Annoni Grass (*Eragrostis plana* Nees) via microwave oven pyrolysis and chemical activation for the removal of two emerging organic contaminants Caffeine (CAF) and 2-Nitrophenol (2NF) from aqueous solution. The process of preparation of the activated carbon consisted of the following steps: chemical activation of the precursor material with zinc chloride (ZnCl_2), microwave oven pyrolysis using a power of 1300 watts for 5.30 minutes under nitrogen flow and leaching of the inorganic compounds with HCl 6 mol L^{-1} . The activated carbon of *Eragrostis plana* Nees (CAEPN) was characterized by the following analytical techniques: Vibrational Spectroscopy in the Infrared Region with Fourier Transform (FT-IR), Elementary Analysis (CHNO), Scanning Electron Microscopy (SEM), Isotherms of Nitrogen adsorption/desorption using the BET and BJH mathematical methods, Thermogravimetric Analysis (TGA), Boehm Titration and Zero Load Point (pHPCZ). The CAEPN has a surface area of $1250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ with a predominantly mesoporous structure. The adsorption tests were performed by the batch procedure at a temperature of $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Important parameters that influence the maximum adsorption capacity as amount of adsorbent mass, contact time between adsorbent and adsorbate, solution pH and initial adsorbate concentration were investigated. The maximum adsorption capacity for CAF and 2NF were obtained at pH 7. The equilibrium condition was reached within 30 minutes for both molecules. The amount of adsorbent mass required to obtain the maximum adsorption capacities for CAF and 2NF was $70.0 \text{ mg} / 20.0 \text{ mL}$. The non-linear equilibrium models Langmuir, Freundlich, Liu were used to describe the mechanism of adsorbent-adsorbate interaction. The Liu model is the one that best fit the experimental data. Based on the Liu model the maximum adsorption capacity (Q_{max}) was 235.5 mg g^{-1} for CAF and 255.8 mg g^{-1} for 2NF. The adsorption kinetics were obtained from the kinetic models of pseudo-first order, pseudo-second order and fractional order of Avrami. The model of fractional order of Avrami was that better describes the kinetics of adsorption for both molecules presenting values closer to the unit R^2 and the lowest values for SD. The results obtained show the viability of Annoni Grass application as a precursor material for the production of activated carbon and also show that activated carbon from Annoni Grass (CAEPN) can be used for efficient removal of emerging contaminants such as CAF and 2NF from aqueous solution.

Keywords: Activated Carbon; Pyrolysis in a Microwave Oven; Annoni Grass (*Eragrostis plana* Nees); Removal of Emerging Organic pollutants (Caffeine and 2-Nitrophenol).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural da molécula de cafeína	10
Figura 2 - Fórmula tridimensional otimizada da molécula de cafeína	11
Figura 3 - Fórmula estrutural da molécula de 2-Nitrofenol.....	12
Figura 4 - Fórmula tridimensional otimizada da molécula de 2-Nitrofenol.....	13
Figura 5- Estrutura tridimensional do carvão ativado	20
Figura 6 – Capimannoni no campo nativo	22
Figura 7 - Os perfis de aquecimento na pirólise em (a) forno convencional e (b) micro-ondas.	25
Figura 8 - Capimannoni (A) antes e (B) após o processo de preparação do material precursor	27
Figura 9 – Equipamentos e Marcha analítica para obtenção do carvão ativado.....	28
Figura 10 - Desenho esquemático dos componentes envolvidos na produção do carvão ativado utilizando forno micro-ondas.....	29
Figura 11- Fluxograma sucinto das atividades desenvolvidas no presente estudo	30
Figura 12 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e distribuição do tamanho de poros do carvão ativado de CAEPN.....	38
Figura 13- Perfil Termogravimétrico (TGA) de CAEPN.....	40
Figura 14 - Fotomicrografia eletrônica do CAEPN (aumento de 1000 x) – 10um	41
Figura 15 - Espectro de FT-IR do Carvão ativado CAEPN	42
Figura 16 – pH _{pzc} do CAEPN	44
Figura 17 - Curva analítica de soluções cafeína	45
Figura 18 - Curva analítica de soluções 2-Nitrofenol	46
Figura 19 - Efeito do pH na capacidade de remoção de 200,0 mg L ⁻¹ dos contaminantes emergentes (CAF) e (2NF) em 30,0 mg de CAEPN durante 60 minutos.	47
Figura 20- Efeito da quantidade de massa de adsorvente para remoção (A) cafeína e (B) 2-Nitrofenol utilizando CAEPN. Condições: C ₀ = 200mg L ⁻¹ ; pH = 7 e T= 25 °C.	49
Figura 21- Efeito do tempo de contato na adsorção (A) cafeína e (B) 2-Nitrofenol utilizando CAEPN. Condições: C ₀ = 50.0mg L ⁻¹ , 100.0mg L ⁻¹ , 200mg L ⁻¹ ; m= 70 mg; pH = 7 e T= 25 °C.	51
Figura 22 - Modelos cinéticos de Pseudo - primeira ordem, Pseudo - segunda ordem e ordem fracionária de Avrami para adsorção cafeína com concentração inicial de (A) 50,0, (B) 100,0 e (C) 200,0 mg L ⁻¹ no CAEPN nas condições: pH = 7,0, massa de adsorvente de 70,0 mg e temperatura 25 °C.	53

Figura 23 - Modelos cinéticos de Pseudo - primeira ordem, Pseudo - segunda ordem e ordem fracionária de Avrami para adsorção 2-Nitrofenol com concentração inicial de (A) 50,0, (B) 100,0 e (C) 200,0 mg L⁻¹ no CAEPN nas condições: pH = 7,0, massa de adsorvente de 70,0 mg e temperatura 25 °C.53

Figura 24 - Isotermas de equilíbrio (A) CAF e (B) 2NF utilizando CAEPN. Condições: pH = 7,0, massa adsorvente de 70,0 mg, tempo de contato de 30 minutos e temperatura 25°C56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição elementar do carvão ativado.....	37
Tabela 2 - Propriedades texturais do CAEPN	39
Tabela 3- Quantificação de grupos totais ácidos e básicos pelo método de titulação de boehm	43
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos de adsorção (CAF) e (2NF) no CAEPN. Condições: $C_0=50,0; 100,0$ e $200,0 \text{ mg L}^{-1}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH } 7,0$, massa de de adsorvente $70,0 \text{ mg}$	54
Tabela 5 - Parâmetros das isotermas de equilíbrio de adsorção (CAF) e (2NF) no CAEPN nas seguintes condições ($\text{pH} = 7,0$; massa de adsorvente de $70,0 \text{ mg}$, tempo de contato 30 minutos e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$).....	57

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

- B.E.T – Método de Brunauer, Emmet e Teller para determinação de área superficial específica
- BIC - Critério de informação bayesiano
- B.J.H – Método de Barret, Joyner e Halenda para determinação de distribuição do volume de poros
- CAEPN - Carvão Ativado de Capim Annoni (*Eragrostis Plana Nees*)
- CAF - Cafeína
- CHN - Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
- C_0 - Concentração inicial do adsorvato em contato com o adsorvente (mg L^{-1})
- C_e - Concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1})
- C_f - Concentração final de adsorvato após estudos de adsorção (mg L^{-1})
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- EPA - Agência de Proteção Ambiental
- EPN - Capim Annoni (*Eragrostis plana Nees*)
- FT-IR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
- K_{AV} - Constante de ordem fracionária de Avrami (min^{-1}),
- K_g - Constante de equilíbrio de adsorção de Liu (L.mg^{-1})
- K_L - Constante de Langmuir (L mg^{-1})
- K_F - Constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção [$\text{mgg}^{-1} (\text{mgL}^{-1})^{-1/n_F}$]
- K_1 - Constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
- K_2 - Constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
- LD – Limites de Detecção
- LQ – Limite de Quantificação
- MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura
- m - Massa do adsorvente (g)
- n_{AV} - Ordem fracionária (Avrami) que está associada as mudanças de ordem de adsorção de acordo com o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato
- n - Número de pontos experimentais
- n_F - Expoente de Freundlich (adimensional).
- n_L - Expoente de Liu (adimensional)

nm – Nanômetro

p - Número de parâmetros do modelo

pH_{PCZ} - pH do Ponto de Carga Zero

pH_i – Valor de pH inicial

pH_f – Valor de pH final

q - Capacidade de adsorção (mg g^{-1})

q_e - Quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1})

$q_{i_{\text{modelo}}}$ - Capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente fornecida pelo modelo pré-definido e ajustado

$q_{i_{\text{experimental}}}$ - Capacidade de adsorção experimental

$\bar{q}_{\text{experimental}}$ - Média de todos os valores de $q_{\text{experimental}}$

q_t - Quantidade de adsorvato adsorvido em tempo t (mg g^{-1})

$Q_{\text{máx}}$ - Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})

R^2 – Coeficiente de determinação

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

rpm – Rotações por minuto

RSS - Soma residual de quadrados

SD - Desvio padrão

t - Tempo de contato (min)

TGA - Análise Termogravimétrica

v - Volume da solução de adsorvato (L)

ΔpH - Variação de pH

σ – Desvio padrão de 10 leituras da concentração do branco analítico

b - Corresponde ao coeficiente angular do gráfico de calibração (sensibilidade do aparelho).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo Geral	5
2.2 Objetivos Específicos	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Contaminação dos recursos hídricos por contaminantes orgânicos emergentes	6
3.1.1 A presença de compostos farmacêuticos no meio ambiente	7
3.1.1.1 Cafeína	9
3.1.2 A contaminação de águas por compostos fenólicos	11
3.1.2.1 2-Nitrofenol	12
3.2 Tratamento de efluentes contaminados por contaminantes orgânicos emergentes ...	13
3.3 Adsorção	13
3.3.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção	14
3.3.1.1 Morfologia do adsorvente	14
3.3.1.2 Quantidade de massa de adsorvente	15
3.3.1.3 Concentração inicial do adsorvato	15
3.3.1.4 pH inicial da solução do adsorvato	15
3.4 Modelos cinéticos de adsorção	16
3.4.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	16
3.4.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	16
3.4.3 Modelo cinético de ordem fracionária de Avrami	17
3.5 Isotermas de adsorção	17
3.5.1 Modelo de Isoterma de Langmuir	18
3.5.2 Modelo de Isoterma de Freundlich	18
3.5.3 Modelo de Isoterma de Liu	19
3.6 Carvão Ativado	19
3.6.1 Carvão ativado de biomassa	20
3.6.2 Capimannoni como material precursor para síntese de carvão ativado	20
3.6.3 Produção de carvão ativado	22
3.6.3.1 Processos de Ativação	22
3.6.3.1.1 Ativação Física	22

3.6.3.1.2 Ativação Química	23
3.6.3.2 Pirólise em forno convencional e micro-ondas.....	24
3.6.4 Vantagens da pirólise em forno micro-ondas	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 Químicos, Reagentes e Soluções	26
4.2 Obtenção e Preparo do Material Precursor	26
4.3 Preparação do Carvão ativado de Capim Annoni.....	27
4.4 Resumo das Atividades Envolvidas no Trabalho	29
4.5 Caracterização do Carvão Ativado de Eragrostis Plana Nees	30
4.5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	30
4.5.2 Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio (CHNO)	31
4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
4.5.4 Isotermas de Adsorção/dessorção de nitrogênio.....	31
4.5.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	32
4.5.6 Titulação de Boehm	32
4.5.6.1 Determinação de grupos ácidos no CAEPN.....	33
4.5.6.2 Determinação de grupos básicos no CAEPN	33
4.5.7 Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}) do CAEPN	33
4.6 Estudos de Adsorção	34
4.7 Avaliação estatística dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1- Caracterização do Carvão Ativado de Eragrostis plana Nees (CAEPN).....	37
5.1.1 Análise elementar CHNO	37
5.1.2 Determinação da área superficial específica, distribuição dos tamanhos de poros e diâmetro médio de poros do CAEPN obtido pelos métodos (B.E.T) e (B.J.H).....	37
5.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	39
5.1.4 Análise morfológica através da tecnica de microscopia eletrônica de varredura ...	41
5.1.5 Análise de FT-IR.....	42
5.1.6 Quantificação dos grupos totais ácidos e básicos através do método de titulação de Boehm	43
5.1.7 Ponto de carga zero (pH _{pcz}).....	43
5.1.8 Estudos de adsorção da cafeína e 2-Nitrofenol no CAEPN	44
5.1.8.1 Análise quantitativa dos contaminantes emergentes cafeína e 2-Nitrofenol.....	45

5.1.8.2	Influência do pH da solução na adsorção de CAF e 2NF.....	47
5.1.8.3	Influência da quantidade de massa de adsorvente na remoção de CAF e 2NF	48
5.1.8.4	Influência do tempo de contato e concentração inicial dos contaminantes emergentes (CAF) e (2NF)	50
5.1.8.5	Estudos cinéticos de adsorção dos contaminantes emergentes CAF e 2NF no CAEPN	52
5.1.8.6	Estudos equilíbrio de adsorção dos contaminantes emergentes CAF e 2NF no CAEPN.....	56
6.	CONCLUSÕES.....	59
7.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	60
8.	REFERENCIAL BIBLIOGRAFICO	61

1 INTRODUÇÃO

A acessibilidade de água potável está propensa a diminuir no futuro devido a aumento de contaminantes antrópicos de origem doméstica, industrial e agrícola (UNESCO, 2017). Segundo dados da Unesco (2017) 80% das águas residuais do mundo, não recebem tratamento adequado e são descartadas em corpos hídricos. Neste contexto, a qualidade da água disponível está diretamente ligada ao fornecimento da mesma à população e à maneira que esta está sendo utilizada pela sociedade.

A composição das águas residuárias pode variar consideravelmente dependendo da quantidade e da diversidade dos contaminantes que são liberados pelas diversas fontes domésticas, industriais e agrícolas. Estas fontes descartam inúmeras substâncias dentre elas, substâncias potencialmente perigosas tais como os contaminantes orgânicos emergentes (BASHEER, 2018; INOSTROZ et al 2017; LEITE et al., 2017).

Os contaminantes orgânicos emergentes são definidos como substância química, de ocorrência naturais ou sintéticos que foram detectados ou há suspeita de estarem presentes no meio ambiente (LOPEZ et al., 2015). Estes contaminantes ainda não foram incluídos em programas de monitoramento nacionais ou internacionais e nem possuem intervenções legislativas para regulamentar a sua presença no ambiente e seus comportamentos adversos e efeitos (eco) toxicológicos não são bem compreendidos (KASPERISKI et al., 2018; SOPHIA e LIMA, 2018; FISCHER et al., 2017; MURGOLO et al., 2017; GEISSEN et al., 2015;). Entre esses contaminantes orgânicos emergentes incluem: fármacos, pesticidas (incluindo alguns fenóis), surfactantes, produtos químicos industriais, produtos para cuidados pessoais, hormônios, retardadores de chama, plastificantes organofosforados, e outros (BARRIOS et al., 2018; KASPERISKI et al., 2018; LOPEZ-ORTIZ et al., 2018; SOPILNIAK et al., 2018; TAHERAN et al., 2018; SOTELO et al., 2014). Esses contaminantes são encontrados em águas poluídas e naturais na faixa de concentrações de $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou ng.L^{-1} (KAPELEWSKA et al., 2018; ZHAO et al., 2018). Apesar de serem encontrados em concentração relativamente baixa, tais compostos representam potenciais riscos para o meio ambiente e para a saúde humana, já que os mesmos possuem potencial de bioacumulação e toxicidade (SOPHIA e LIMA, 2018; FARD e BARKDOLL, 2018; DANALIOĞLU et al 2017).

Cabe salientar que o tratamento convencional que é realizado nas estações de tratamento de água, esgoto e de efluentes industriais não são eficientes na remoção dos contaminantes orgânicos emergentes (GRUHLIK et al., 2018; KAPELEWSKA et al., 2018).

Diferentes métodos de tratamento de efluentes contaminados por contaminantes orgânicos emergentes vem sendo aplicados tais como: tratamento eletroquímico, tratamento biológico, processos oxidativos avançados (POAs), ozonização, filtração por membranas, osmose reversa, fotocatalise e adsorção (BARRERA-DIAZ et al., 2018; SOPHIA e LIMA, 2018; ZHAO et al, 2018; CAI e LIN, 2016). Dentre eles a adsorção tem se destacado como uma excelente técnica de separação devido à sua alta eficiência, seletividade, baixo custo e simplicidade (MARTÍN et al., 2018; PUCHANA-ROSETO et al., 2016).

O carvão ativado é o adsorvente mais comumente utilizado para a remoção de poluentes tóxicos de solução aquosos, devido as suas excelentes propriedades adsorventes (ARENA et al., 2016; HIDAYU e MUDA, 2016; THUE et al., 2016; Saucier et al 2015). A alta capacidade de adsorção do carvão ativado está relacionada à elevada área superficial, alto volume de poros, distribuição do tamanho de poros e superfície química (THUE et al., 2017b; PUCHANA-ROSETO, 2016; LIU et al., 2010). Estas características intrínsecas do carvão ativado são dependentes da fonte de matéria prima empregada para síntese do carvão ativo bem como às condições experimentais aplicadas no processo de produção (THUE et al., 2017b; PUCHANA-ROSETO, 2016; TIMUR et al., 2010).

O carvão ativado pode ser preparado pelo processo de ativação química ou física (AO et al., 2018; CHENG et al., 2018; FU et al., 2017; SUHAS et al 2017; ZANG et al., 2017; HIDAYU e MUDA, 2016; PUCHANA-ROSETO et al., 2016; YAKOUT e EL-DEEN, 2016; SAUCIER et al., 2015; YAHYA et al., 2015; LIU et al., 2010). A ativação física envolve processo de carbonização (pirólise) do material precursor em atmosfera inerte (450–500 °C) e posterior ativação em uma temperatura mais elevada (850–1100 °C) em uma atmosfera de dióxido de carbono, vapor d'água ou mistura deles (CHENG et al., 2018; SUHAS et al 2017; YAKOUT e EL-DEEN, 2016; TIMUR et al., 2010; LIU et al., 2010). Na ativação são utilizados agente ativante químico, tais como o $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $NaOH$, KOH , H_3PO_4 , e outros (FU et al., 2017; SAUCIER et al., 2015; YAHYA et al., 2015; YANG et al., 2010). No processo de ativação química, o material precursor é impregnado com os agentes ativantes (SAUCIER et al., 2015; LIU et al., 2010; YANG et al., 2010). Subseqüentemente a mistura é aquecida temperatura entre 70 e 80 °C para que o agente ativante possa reagir com o material precursor e seguidamente seca a 100 °C para eliminação da água residual (THUE et al., 2017b). Posteriormente, essa pasta é pirolisada entre 500-850 °C sob uma atmosfera de nitrogênio (THUE et al., 2016, 2017b) e o material carbonizado é lixiviado para eliminar os componentes inorgânicos afim de alcançar o carvão ativado com uma excelente estrutura de poros desenvolvidos (LEITE et al., 2017).

Os carvões ativados podem ser produzidos por processo de aquecimento em forno convencional ou por micro-ondas (LAM et al., 2017; THUE et al., 2017b; PUCHANA-ROSETO et al., 2016; YANG et al., 2010). Na pirólise em forno convencional, o processo de aquecimento ocorre de fora para dentro da amostra, e o calor é transferido para a amostra por mecanismo de condução e convecção (LAM et al., 2017; THUE et al., 2017b). Na pirólise em forno micro-ondas, a energia fornecida pelo forno micro-ondas para as partículas da amostra é transformada em calor dentro da própria partícula da amostra por condução iônica e rotação dipolo (THUE et al., 2017b; SAUCIER et al., 2015; LIU et al., 2010; YANG et al., 2010).

A pirólise em forno micro-ondas oferece várias vantagens sobre o método de pirólise em forno convencional, tais como: a temperatura de aquecimento é mais rápida, economia de energia e aumento do rendimento do material carbono (CHENG et al., 2018; UMPIERRES et al., 2018; YAGMUR et al., 2017; THUE et al., 2016, 2017 a, b; SAUCIER et al 2015; LIU et al., 2010).

O carvão ativado pode ser preparado a partir de diversos materiais carbonáceos (TIMUR et al., 2010). Na literatura são encontrados diversos trabalhos envolvendo os mais variados tipos de matéria prima para a síntese de carvão ativado tais como: casca de coco (ALJEBOREE et al., 2017; NJOKU et al., 2014), casca de arroz (MENYA et al 2017; VAN et al 2014), casca de cacau (SAUCIER et al., 2015), talo de tomate (FU et al., 2017), bagaço de cana de açúcar (DALAI et al., 2015), semente de oliva (YAKOUT e EL-DEEN, 2016), semente de goiaba (PEZOTI et al., 2016), resíduo de tomate (SAYĞILI e GÜZEL,2015), resíduo de bambu (WANG et al., 2015; LIU et al., 2010), resíduo de cactus (OUHAMMOU et al., 2017) entre muitos outros precursores.

Neste contexto, um material que poderia ser utilizado como matéria prima para síntese de carvão ativado é o capim *annoni*. O capim *annoni* (*Eragrostis plana* Nees) é uma Poaceae exótica tropical oriunda da África do Sul e que foi inserida acidentalmente no Brasil na década de 1950 (FILHO et al., 2017). Atualmente ele é considerado uma planta invasora dos campos brasileiros e sua presença pode ser percebida em diversos estados do Brasil (BITTENCOURT et al., 2017). No Rio Grande do Sul a área invadida é estimada em cerca de um milhão de hectares (MEDEIROS e FOCHT, 2007). Sendo também considerado inadequado para uso em pastagens devido ao baixo valor nutricional e à alta resistência a tração mecânica (FILHO et al., 2017; BITTENCOURT et al., 2017).

Neste sentido, o presente estudo propõe o preparo, caracterização e aplicação do carvão ativado oriundo de capim *annoni* via ativação química e pirólise em forno micro-ondas para remoção dos contaminantes emergentes cafeína e 2-nitrofenol. Cabe ressaltar que na

literatura mundial contemporânea não se observou relatos do uso do capimannoni (*Eragrostis plana* Nees) como material precursor para síntese de carvão ativado e nem de sua aplicação para remoção de contaminantes emergentes como cafeína e 2-nitrofenol.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é preparar, caracterizar o carvão ativado oriundo de capimannoni (*Eragrostis plana* Nees) via pirólise assistida em forno micro-ondas e ativação química, e aplicar na remoção de contaminantes emergentes, cafeína e 2-nitrofenol de solução aquosa.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Preparar o carvão ativado pelo método de pirólise assistida em forno micro-ondas e ativação química.
- Caracterizar o carvão ativado de capimannoni (CAEPN) através das seguintes técnicas analíticas: Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET), Análise Elementar CHN, Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA), método de Boehm e ponto de carga zero (pH_{PCZ});
- Estudar a influência dos parâmetros de adsorção como: efeito do pH da solução, quantidade de massa de adsorvente, tempo de contato e concentração inicial do adsorvato.
- Realizar estudos cinéticos empregando os modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem fracionária de Avrami.
- Realizar estudos de equilíbrio aplicando os modelos não lineares de equilíbrio Langmuir, Freundlich, Liu e ajustando esses modelos aos resultados experimentais obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção da Dissertação será apresentada uma revisão da literatura sobre contaminação dos recursos hídricos por contaminantes orgânicos emergentes, a presença de compostos farmacêuticos no meio ambiente, a contaminação das águas por compostos fenólicos, tratamento de efluentes contaminados por contaminantes orgânicos emergentes, adsorção, fatores que influenciam no processo de adsorção, carvão ativado, carvão ativado de biomassa, processos de ativação, pirólise em forno convencional e micro-ondas.

3.1 Contaminação dos recursos hídricos por contaminantes orgânicos emergentes

A contaminação dos recursos hídricos causada pelos contaminantes orgânicos emergentes representa, atualmente, sérios riscos tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana (KASPERISKI et al., 2018; SOPHIA e LIMA, 2018).

Os contaminantes orgânicos emergentes são definidos como substâncias químicas de ocorrência natural ou sintética, que ainda não foram incluídas em programas de monitoramento nacionais ou internacionais e nem possuem intervenções legislativas para regulamentar a sua presença no ambiente e seus comportamentos adversos e efeitos (eco) toxicológicos não são bem compreendidos (CHANG et al., 2018; GEISSEN et al., 2015; LAMASTRA et al., 2016; LOPEZ et al., 2015). Além disso, estes contaminantes podem se tornar candidatos para futuras regulamentações, dependendo dos resultados dos estudos sobre a sua ecotoxicidade e/ ou efeito nefasto sobre o meio ambiente e na saúde humana e de dados de monitorização relativos à sua ocorrência no meio ambiente (MONTAGNER et al., 2017; GAFFNEY et al., 2014). Dentre estes contaminantes estão os: fármacos, pesticidas (incluindo alguns fenóis), surfactantes, produtos químicos industriais, produtos para cuidados pessoais, hormônios, retardadores de chama, plastificantes organofosforados, e outros (ALVES et al 2018; KAPELEWSKA et al., 2018; KASPERISKI et al., 2018; SOPHIA e LIMA, 2018; MONTAGNER et al., 2017; GEISSEN et al., 2015).

Vários estudos têm demonstrado que o tratamento convencional que é realizado nas estações de tratamento de esgoto não são eficientes na remoção dos contaminantes orgânicos emergentes, portanto, muitos desses contaminantes podem passar pelo processo de tratamento e chegar no meio ambiente (FARD e BARKDOLL., 2018; KAPELEWSKA et al., 2018; KASPERISKI et al., 2018; LEITE et al., 2018; TAHERAN et al., 2018).

A ocorrência dos contaminantes orgânicos emergentes em corpos hídricos vem sendo relatada por diversos autores, sendo inclusive reportada a presença destes contaminantes em

águas potáveis (FARD e BARKDOLL, 2018; ZHAO et al., 2018; FISCHER et al., 2017; LOPEZ et al 2015). Esses contaminantes são encontrados em águas naturais e poluídas na faixa de concentrações de $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou ng.L^{-1} (FARD e BARKDOLL, 2018; KAPELEWSKA et al., 2018; TAHERAN et al.,2018; ZHAO et al 2018). Apesar de serem encontrados em concentração relativamente baixa, tais compostos representam potenciais riscos para o meio ambiente e para a saúde humana (CHAUKURA et al., 2018; FARD e BARKDOLL, 2018; ZHAO et al 2018; TAHERAN et al.,2018; FISCHER et al., 2017).

Os contaminantes orgânicos emergentes possuem potencial de bioacumulação e podem causar efeitos adversos ao meio ambiente e saúde humana (SOPHIA e LIMA, 2018). Em alguns casos os contaminantes orgânicos emergentes, podem interferir no sistema endócrino de humanos e de outros animais, afetando a saúde, o crescimento e a reprodução dos mesmos (SILVA, 2015). Alguns efeitos adversos citados na literatura, tais como, diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; feminização de peixes machos; problemas no sistema reprodutivo de peixes, répteis, pássaros e mamíferos e, alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos, têm sido associados à exposição de diversas espécies aos interferentes endócrinos (FERNANDES et al., 2011).

Os contaminantes orgânicos emergentes não são regulamentados em todo o mundo, mas há algumas tentativas na União Europeia e na América do Norte de fazer um lista prioritária e reduzir a sua liberação no meio ambiente (TAHERAN et al.,2018).

Segundo NORMAN (Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances) (2018), mais de 1036 compostos foram classificados como substâncias emergentes. Assim, explica-se a falta de conhecimento sobre o seu comportamento no meio ambiente.

3.1.1 A presença de compostos farmacêuticos no meio ambiente

A presença de compostos farmacêuticos no ambiente aquático tem sido reportada há mais de 30 anos. Na década de 1970, nos Estados Unidos da América (EUA) foi encontrado ácido salicílico e metabólitos em efluentes de esgoto (HIGNITE e AZARNOFF, 1977). Na década de 1980, foi reportada a presença de compostos farmacêuticos em águas de rios do Reino Unido na concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ (RICHARDSON e BOWRON, 1985), e também no Canadá foram encontrado dois anti-inflamatórios, ibuprofeno e naproxeno em amostras de efluentes de esgoto (ROGERS et al., 1986). Na década de 1990, no Brasil foram detectados

antilipêmicos, anti-inflamatórios e alguns metabólitos em efluente de esgoto, efluente de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) e em águas de rios (BILA e DEZOTTI, 2003).

Nos últimos anos, principalmente a partir do ano de 2000, diversos trabalhos foram publicados sobre a ocorrência de compostos farmacêuticos em águas residuárias, águas superficiais, águas subterrânea e até mesmo em águas potáveis, estes compostos têm sido considerados como contaminantes orgânicos emergentes (ZWIENER e FRIMMEL, 2000; HEBERER et al., 2002; BILA e DEZOTTI, 2003; THOMAS e HILTON, 2004; BENDZ et al., 2005; CARLSSON et al., 2006; JONES et al., 2007; ROSAL et al., 2008; LIN et al., 2009; TAMBOSI et al., 2010; RIGOBELLO et al., 2013; RAKÍČ et al., 2014; SOTELO et al., 2014; SAUCIER et al., 2015; CAI e LIN, 2016; CZECH e HOJAMBERDIEV, 2016; ALVES et al., 2018; BASHER, 2018; FEIER et al., 2018; KANAKARAJU et al., 2018; KASPERISKI et al., 2018; LIU et al., 2018; SOPHIA e LIMA, 2018; SHARMA et al., 2019)

A preocupação ambiental com relação à presença dos compostos farmacêuticos no meio ambiente está relacionada com algumas propriedades intrínsecas dos fármacos tais como: alta polaridade, alta solubilidade em água e frequentemente apresentando baixa biodegradabilidade (SAUCIER et al., 2015). Essas propriedades conferem um grande potencial para a bioacumulação e alta persistência dessa classe de compostos no meio ambiente.

A classe de compostos farmacêuticos encontrados no meio ambiente são provenientes do uso humano e veterinário, como os antibióticos, anti-inflamatórios, analgésicos, antidepressivos, anti-epiléticos, anti-histamínicos, gastrointestinais, hormônios, reguladores lipídicos e outros (BASHER, 2018; FEIER et al., 2018; KANAKARAJU et al., 2018).

Os fármacos, após serem administrados, são total ou parcialmente metabolizados e excretados pelo organismo, principalmente pelas fezes e urina, em concentrações variadas (TOROPOVA et al., 2018). Segundo Mulroy (2001), cerca de 50% a 90% da dosagem de um determinado fármaco é excretada de forma inalterada e persiste no meio ambiente, sendo que apenas alguns são degradados quimicamente ou biologicamente.

A presença de compostos farmacêuticos nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) é também devido ao descarte incorreto dos medicamentos não utilizados, resíduos industriais, esgotos domésticos e hospitalares (FEIER et al., 2018; KANAKARAJU et al., 2018). Entretanto, há diversos trabalhos publicados reportando que alguns fármacos não são completamente removidos nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) (ALVES et al., 2018; FEIER et al 2018; CAI e LIN, 2016; CZECH e HOJAMBERDIEV, 2016; SAUCIER et al.,

2015; RIGOBELLO et al., 2013). Consequentemente, muitos dos compostos farmacêuticos e seus metabólitos acabam passando pelo tratamento convencional e podem ser encontrados em águas superficiais, subterrâneas e até mesmo água potável.

Embora a maioria dos compostos farmacêuticos presentes no meio ambiente estejam em baixas concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$ ou ng.L^{-1}), diversos estudos têm demonstrado que muitos desses compostos podem ser bioacumuláveis e causar efeitos adversos aos organismos aquáticos e terrestres. Alguns efeitos adversos citados na literatura tais como: interferência no sistema endócrina de humanos e de outros animais, feminização de peixes machos, problemas no sistema reprodutivo de peixes, répteis, pássaros e mamíferos; resistência microbiana (ALVES et al., 2018). Em seres humanos, esses efeitos podem incluir a infertilidade masculina, o aumento da incidência de câncer de mama e de testículo (FEIER et al., 2018).

Cabe resaltar que no Brasil ainda não existe regulamentação que estabeleçam os limites máximos de compostos farmacêuticos presentes águas subterrâneas, residual e potável.

3.1.1.1 Cafeína

A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) é um alcalóide da família das metilxantinas, presente em mais de 60 espécies de plantas, como por exemplo, em sementes de café, no cacau e em folhas de chá (ARROYO-GÓMEZ et al., 2018; CHEN et al., 2018; TORRELLAS et al., 2015). Esta droga é utilizada como estimulante cardíaco, cerebral e respiratório, sendo também empregada como aditivo em medicamentos para aumentar o efeito analgésico no combate a gripes, tosses e dores de cabeça e como diurético (BURGE et al., 2003 apud BELTRAME et al., 2018). Além disso é encontrada em uma grande variedade de bebidas como chás, cafés, refrigerantes, e muitos produtos alimentícios como chocolates e doces (PORTINHO et al., 2017; WANG et al., 2017). Sendo, uma das substâncias mais consumidas no mundo, com consumo mundial médio por pessoa é de 70 mg por dia mas varia em diferentes países (PORTINHO et al., 2017; WANG et al., 2017; TORRELLAS et al., 2015). Quando consumida em grandes quantidades a cafeína pode causar vários efeitos adversos, como insônia, risco de doenças cardiovasculares, redução das taxas de fertilidade e aumento de abortos espontâneos (SOTELO et al., 2014). O consumo moderado de cafeína não representa risco a saúde (GANZENKO et al., 2015).

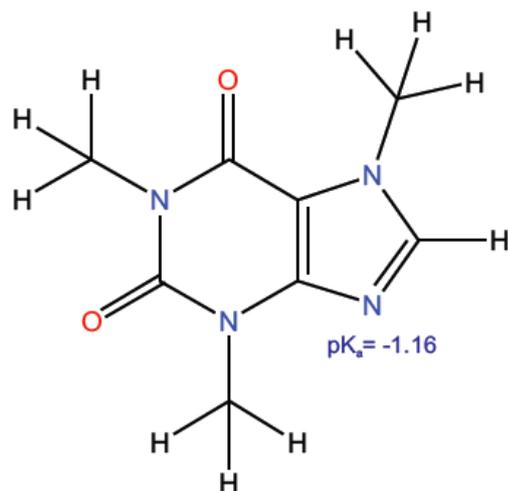
A cafeína, quando ingerida, é altamente metabolizada pelo corpo humano, e menos de 5% é excretada de forma não-metabolizada pela urina (RODRÍGUEZ-GIL et al., 2018). Outra origem significativa da presença da cafeína em águas residuárias, além da parcela

excretada pela urina e do descarte de medicamentos que não foram utilizados, é do descarte de grandes quantidades de chá e café não consumidos em esgotos domiciliares (PTASZKOWSKA-KONIARZ et al., 2018) e assim uma quantidade significativa de cafeína entra nas ETE sendo reportados concentrações de 3 a 391µg/L (RICHARDS et al., 2017). Onde cerca de 80% da cafeína é removida pelo tratamento convencional realizados nas ETE (SOTELO et al., 2014).

Diversos estudos tem reportado a presença da cafeína e seus metabolitos em águas superficiais e subterrâneas, em águas do mar e até em amostras de água potável (CHEN et al., 2018; PORTINHO et al., 2017; ALVAREZ et al., 2015). Devido à ampla presença de cafeína no meio ambiente, ela vem sendo utilizada como um indicador da presença de efluentes domésticos (poluente antrópico) em águas superficiais e subterrâneas, ou seja, é um indicativo da presença de outros contaminantes, que não foram monitorados, mas podem apresentar potencial risco para meio ambiente e para saúde humana (BELTRAME et al., 2018, PORTINHO et al., 2017; ALVAREZ et al., 2015, SOTELO et al., 2014). Tais metabolitos de liberação ou produtos de degradação da cafeína podem ser mais prejudiciais do que a própria cafeína (THUE, 2017).

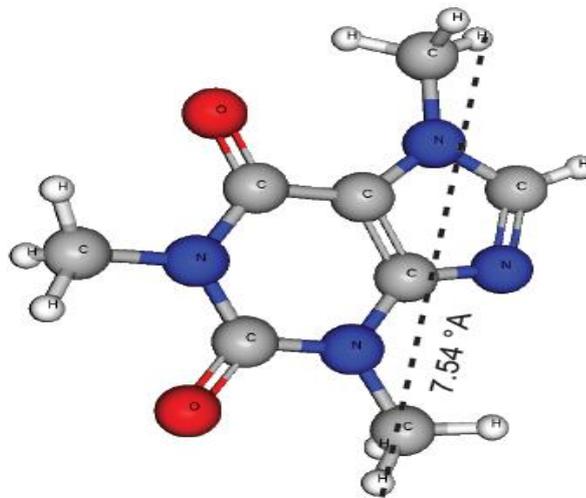
A fórmula estrutural da molécula de cafeína, bem como a fórmula tridimensional otimizada, são apresentadas nas Figuras 1 e 2.

Figura 1 - Fórmula estrutural da molécula de cafeína



Fonte: Cunha et al., 2018

Figura 2 - Fórmula tridimensional otimizada da molécula de cafeína



Fonte: Cunha et al., 2018

3.1.2 A contaminação de águas por compostos fenólicos

Nas últimas décadas, a contaminação de águas causadas por compostos fenólicos tem causado grande preocupação tanto por parte da comunidade científica quanto órgãos governamentais (LEITE et al., 2017). Essa preocupação se dá principalmente devido a sua alta persistência no meio ambiente, elevada toxicidade aos organismos vivos e por possuir potencial carcinogênico e mutagênico (SONI et al., 2017; UMPIERRES et al., 2017). Por estes motivos, os compostos fenólicos e seus derivados foram incluídos na lista dos poluentes de prioritários pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) (DOLAKSIZ et al., 2018).

Os compostos fenólicos são amplamente utilizados como matéria-prima em várias indústrias e são comumente encontrados em efluentes de diversas indústrias, tais como: polímeros, produção de nylon, surfactantes, resinas poliméricas, corantes, aditivos de óleo lubrificante, pesticidas, explosivos, produtos farmacêuticos, petroquímica, borracha, siderurgia, entre outros (THUE et al., 2016; 2016b; UMPIERRES et al., 2017).

Os compostos fenólicos são contaminantes perigosos para o meio ambiente e seres vivos, mesmo em baixas concentrações (DOLAKSIZ et al., 2018; THUE et al., 2016). A exposição a longo prazo aos compostos fenólicos pode levar a doenças cardiovasculares (THUE et al., 2016 b). A ingestão de água contaminada com alto teor de compostos fenólicos pode causar sérios danos gastrointestinais, tremores musculares, dificuldade em andar, e morte em animais (LEITE et al., 2017; THUE et al., 2016; 2016b). Devido a sua elevada toxicidade, os efluentes contendo compostos fenólicos devem ser tratado antes de serem descartados no meio ambiente (THUE et al., 2016; UMPIERRES et al., 2017). Cabe ressaltar

que o tratamento convencional que é realizado nas estações de tratamento de águas e esgotos não são eficientes na remoção dos compostos fenólicos (THUE et al., 2016).

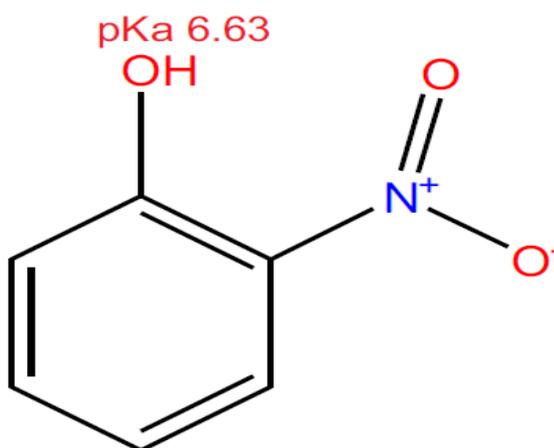
De acordo com a Agência de Proteção Ambiental (EPA), o limite admissível para a concentração de compostos fenólicos em águas residuais é $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ (THUE et al., 2016). No Brasil, de acordo com Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da resolução nº 357 de 17 de março de 2005, estabelece o valor de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ como nível máximo de concentração de fenóis totais a ser lançado por qualquer tipo de efluente.

3.1.2.1 2-Nitrofenol

O 2-Nitrofenol é um composto orgânico sob o grupo nitroaromático amplamente utilizado como intermediários químicos na produção de diversos produtos e sendo comumente encontrados em efluentes de diversas indústrias tais como, farmacêuticos, pesticidas, pigmentos, corantes sintéticos, produtos químicos de borracha e madeira (KHAN et al., 2017). O 2-Nitrofenol é altamente persistente no meio ambiente, apresenta elevada toxicidade ou mutagenicidade aos organismos vivos (KHAN et al., 2017). Por este motivo, ele foi listado como poluente prioritário pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) (UMAR et al., 2016).

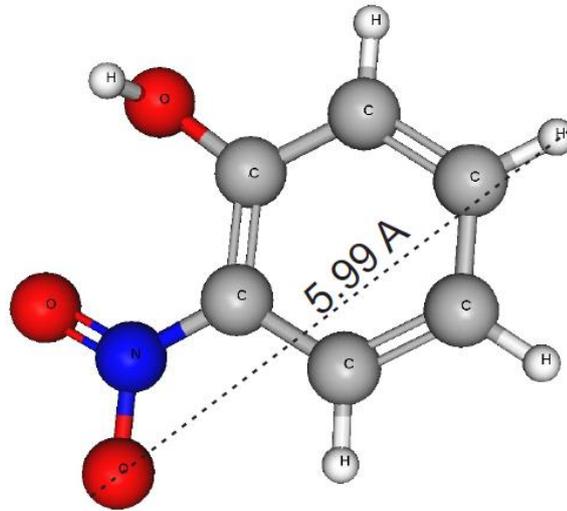
A estrutura, bem como a fórmula tridimensional otimizada da molécula de 2-Nitrofenol, são apresentadas nas Figuras 3 e 4.

Figura 3 - Fórmula estrutural da molécula de 2-Nitrofenol



Fonte: Cunha et al., 2018

Figura 4 - Fórmula tridimensional otimizada da molécula de 2-Nitrofenol



Fonte: Cunha et al., 2018

3.2 Tratamento de efluentes contaminados por contaminantes orgânicos emergentes

O desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento de efluentes contaminados por contaminantes orgânicos emergentes tem sido alvo de grande interesse de diversos pesquisadores, já que estes não são regulamentados e seus efeitos ecotoxicológicos são desconhecidos. Vários métodos para a remoção dos contaminantes orgânicos emergentes dos efluentes vêm sendo aplicado tais como: processos oxidativos avançados (POAs), ozonização, filtração por membrana, osmose reversa e adsorção (PI et al., 2018; BHATNAGAR e ANASTOPOULOS, 2016).

Dentre os diversos métodos de tratamento de efluentes contaminados, a adsorção tem se destacado como uma excelente técnica de separação devido à sua alta eficiência, seletividade, baixo custo e simplicidade (BASHEER, 2018; SOPHIA e LIMA, 2018; UMPIERRES et al., 2017).

Neste trabalho, será abordado o processo de adsorção como tratamento para remoção de contaminantes orgânicos emergentes de efluentes contaminados.

3.3 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos demais componentes desses fluidos (DO NASCIMENTO et al., 2014). A espécie que se acumula na interface do material é denominado de adsorvato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula é chamado de

adsorvente (DO NASCIMENTO et al., 2014). Devido às diferentes forças de interação envolvidas entre adsorvente e adsorvato, adsorção pode ser classificada em: física (fisissorção) e química (quimissorção).

Na adsorção física (fisissorção) há uma interação entre adsorvente e adsorvato e essa interação ocorre por meio das forças de Van der Waals, sendo tal interação relativamente fraca na ordem de 20 kJ mol^{-1} (ATKINS e DE PAULA, 2006). Nesse modo há a sobreposição de monocamadas e de acordo com o aumento do número de monocamadas as forças de adsorção diminuem (BIRON, 2016).

Na adsorção química (quimissorção) há a formação de uma ligação química (geralmente covalente) entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente. A entalpia envolvida na quimissorção é muito maior do que a entalpia envolvida na fisissorção, e valores típicos encontram-se em torno de 200 kJ mol^{-1} (ATKINS e DE PAULA, 2006 apud FILHO, 2017). A quimissorção se dá em uma única camada, podendo haver a formação de outras camadas apenas pelo processo da fisissorção (BAZZO, 2015). Além disso, na quimissorção as forças de interação entre adsorvato e adsorvente são relativamente superiores quando comparadas às forças presentes na fisissorção (ROYER, 2008).

3.3.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção

O processo de adsorção depende de vários fatores dentre os quais podemos destacar: morfologia do adsorvente, dosagem de adsorvente, tempo de contato, concentração inicial do adsorvato e pH da solução.

3.3.1.1 Morfologia do adsorvente

A escolha correta de um adsorvente é fator determinante na eficiência do processo de adsorção. Para isso, deve-se levar em consideração a capacidade de adsorção, seletividade do adsorvente, disponibilidade e custo (CARDOSO, 2012).

As propriedades texturais intrínsecas dos adsorventes tais como: área superficial específica, volume, tamanho e distribuição do tamanho dos poros são fatores extremamente importantes no processo de adsorção, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície (MACHADO, 2012). De maneira geral podemos dizer que quanto maior for a área superficial específica e a porosidade do adsorvente e quanto menor for o tamanho da molécula do adsorvato, maior será a eficiência no processo de adsorção (BORTOLUZZI, 2015).

Cabe salientar que a eficiência no processo de adsorção depende do tamanho da molécula de adsorvato com que se trabalha. Moléculas de adsorvato de tamanho pequenas são eficientemente removidas por microporos, enquanto que grandes moléculas de adsorvato são facilmente adsorvidas por mesoporos (BAZZO, 2015 apud BIRON, 2016).

A porosidade total do adsorvente pode ser classificada através do diâmetro médio dos poros. De acordo com a classificação da IUPAC, material microporoso são aqueles que possuem diâmetro inferior a 2 nm, os mesoporos possuem diâmetro que varia entre 2 e 50 nm e os macroporos apresentam diâmetro de poros superiores a 50 nm.

3.3.1.2 Quantidade de massa de adsorvente

A quantidade de massa de adsorvente utilizada durante o processo de adsorção influencia na quantidade de sítios ativos disponíveis, e, portanto na influência na eficiência da adsorção. Assim, à medida que aumentarmos a massa de adsorvente utilizada consequentemente estaremos aumentando a quantidade de sítios ativos disponíveis para interação entre adsorvente e adsorvato, por consequência favorecendo a eficiência do processo adsorção, até um determinado limite.

3.3.1.3 Concentração inicial do adsorvato

À medida que aumentarmos a concentração inicial do adsorvato, a capacidade de adsorção também aumenta (q). Este comportamento pode ser explicado devido ao surgimento de uma força motriz gerada quando aumenta a concentração inicial do adsorvato, sendo essa força capaz de superar a resistência de transferência de massa do adsorvato entre a fase aquosa e fase sólida (BORTOLUZZI, 2015). No entanto, quando ocorrer a saturação dos sítios ativos disponíveis do adsorvente a porcentagem de remoção pode diminuir (BAZZO, 2015).

3.3.1.4 pH inicial da solução do adsorvato

O pH da solução é um fator extremamente importante no processo de adsorção. Dependendo das características do adsorvente e do adsorvato a variação no pH do meio pode influenciar a capacidade de adsorção (SILVEIRA, 2014). Ao variarmos o pH do meio, os sítios ativos do adsorvente podem ser ativados ou desativados, podendo afetar o mecanismo de interação entre adsorvente e adsorvato e assim podendo influenciar na sua capacidade de adsorção (BORTOLUZZI, 2015).

3.4 Modelos cinéticos de adsorção

O estudo cinético de adsorção é uma ferramenta importante no tratamento de efluentes aquosos, pois fornece informações valiosas a respeito do mecanismo de adsorção. Neste estudo foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem fracionária de Avrami.

3.4.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren (1898) é baseado na capacidade de adsorção do sólido, sendo extensamente utilizado para descrever adsorção de líquidos em sólidos (LAGERGREN,1898). Este modelo pode ser expresso na sua forma não linear conforme representado na Equação 1.

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-K_1 \cdot t)] \quad (1)$$

Onde t é o tempo de contato (min), q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido em tempo t (mg g^{-1}), q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), K_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1}). Em muitos casos, o modelo cinético pseudo-primeira ordem não se ajusta a toda a faixa de tempo de contato, sendo geralmente aplicado para adsorção que ocorra entre 20 a 30 min iniciais do tempo de contato.

3.4.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem proposto por (BLANACHARD et al., 1984), prediz que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no adsorvente e que o comportamento da adsorção ocorre sobre toda faixa de tempo de contato. O modelo pseudo segunda ordem pode ser descrito na sua forma não linear conforme expresso na Equação 2.

$$q_t = \frac{K_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{[1 + q_e \cdot k_2 \cdot t]} \quad (2)$$

Onde q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido em tempo t (mg g^{-1}), k_2 é a constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), t é o tempo de contato (min).

3.4.3 Modelo cinético de ordem fracionária de Avrami

O modelo cinético de ordem fracionária de Avrami foi proposto inicialmente por Lopes e colaboradores (ano), na qual se fez uma adaptação da função exponencial de Avrami, comumente utilizada para estudar cinética de decomposição térmica (LOPES et al., 2003). O modelo cinético de ordem fracionária de Avrami pode ser expresso através da Equação 3.

$$q_t = q_e \cdot \{1 - \exp[-(K_{AV} \cdot t)]^{n_{AV}}\} \quad (3)$$

Onde q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido em tempo t (mg g^{-1}), q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), t é o tempo de contato (min), K_{AV} é a constante de ordem fracionária de Avrami (min^{-1}), n_{AV} é uma ordem fracionária (Avrami) que está associada as mudanças de ordem de adsorção de acordo com o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato.

3.5 Isotermas de adsorção

As Isotermas de adsorção expressam a relação entre a quantidade de adsorvato (mg) adsorvida da fase aquosa por unidade de massa do adsorvente (g) em uma temperatura constante (CARDOSO, 2012). Através das isotermas de adsorção podemos estimar a quantidade de adsorvato que o adsorvente consegue adsorver.

As isotermas de adsorção são caracterizadas pela relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração na fase fluida a uma temperatura constante (HARO, 2017). Através das isotermas de adsorção é possível calcular parâmetros que descrevem o comportamento de adsorção para diferentes sistemas adsorção ou para várias condições dentro de um mesmo sistema (ROYER, 2008). Os parâmetros das isotermas de equilíbrio são importantes, pois podem fornecer informações sobre o mecanismo de adsorção e propriedades superficiais bem como a afinidade do adsorvente (BAZZO, 2015).

Existem diferentes modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de equilíbrio de adsorção. Neste trabalho foram utilizando os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Liu.

3.5.1 Modelo de Isoterma de Langmuir

O modelo de isotermas de Langmuir é baseado nas seguintes proposições, os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios bem definidos sendo que cada sítio pode reter uma única espécie adsorvente; todos os sítios são energeticamente equivalentes e não ocorrem interação entre as espécies de adsorventes (LAGMUIR et al., 1918).

A isoterma de Langmuir é expressa pela equação 4:

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot KL \cdot C_e}{1 + KL \cdot C_e} \quad (4)$$

Onde q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}), KL é a constante de Langmuir (L mg^{-1}), $Q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1}) assumindo uma monocamada do adsorvato sobre o adsorvente.

3.5.2 Modelo de Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich assume que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta infinitamente com a concentração do adsorvato. Trata-se de um modelo empírico que é amplamente aplicado a sistemas heterogêneos (FREUNDLICH, 1906).

Esse modelo segue um comportamento exponencial e é representado pela Equação 5:

$$q_e = KF \cdot C_e^{1/nF} \quad (5)$$

Onde q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), KF é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção [$\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/nF}$], C_e é a concentração do adsorvato em solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}) e nF é o expoente de Freundlich (adimensional).

3.5.3 Modelo de Isotherma de Liu

O modelo de isoterma de Liu (LIU et al., 2003) corresponde à combinação dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Hill, mas as suposições de adsorção em monocamada de Langmuir e de adsorção infinita de Freundlich são descartadas neste modelo. Este modelo prevê que os sítios ativos do adsorvente não podem possuir mesma energia, portanto as moléculas do adsorvato podem ocupar sítios ativos preferenciais e pode ocorrer saturação desses ativos ao contrario do modelo de isotermas Freundlich (THUE, 2017).

O modelo de Liu é expresso segundo a equação 6:

$$qe = \frac{Q_{max} \cdot (Kg \cdot Ce)^{nL}}{1 + (Kg \cdot Ce)^{nL}} \quad (6)$$

Onde qe é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ($mg \cdot g^{-1}$), Kg é a constante de equilíbrio de adsorção de Liu ($L \cdot mg^{-1}$), nL é o expoente de Liu (adimensional) e Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção ($mg \cdot g^{-1}$).

3.6 Carvão Ativado

O Carvão ativado é um dos adsorventes mais comumente utilizados para remoção de poluentes tóxicos em solução aquosa, devido, principalmente, as suas excelentes propriedades adsorventes (PUCHANA-ROSETO et al., 2016; SAUCIER et al., 2015). O carvão ativado é um material carbonáceo altamente poroso, que apresenta uma forma microcristalina, não grafítica, composto de quantidade considerável de heteroátomos, como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, fósforo e enxofre, ligado aos átomos de carbono, dentre eles o principal heteroátomo é o oxigênio, que pode estar ligado na forma de vários grupos funcionais, os quais podem afetar as propriedades químicas do carvão ativado (YAHYA et al., 2015). Além disso, é constituído de lâminas carbônicas de cadeia curta e distorcido, empilhado de forma irregular e unido entre si para formar uma rede tridimensional, os espaços ociosos entre essas lâminas formam os poros do carvão (DOS REIS, 2016). Também possuindo uma estrutura porosa bem desenvolvida e sua alta capacidade de adsorção é devido a sua elevada área superficial, alto volume de poros, distribuição de tamanho de poros, e grupos químicos de superfície (KASPERISKI et al., 2018; LEITE et al., 2018; THUE et al., 2017b). A representação esquemática da estrutura tridimensional carvões ativados são apresentados na Figura 5.

Figura 5- Estrutura tridimensional do carvão ativado



Fonte: dos Reis, 2016

3.6.1 Carvão ativado de biomassa

Nas últimas décadas, diversos estudos foram realizados sobre o desenvolvimento de carvão ativado de baixo custo a partir de vários subprodutos, como alternativa carvão ativado caros à base de carvão e madeira (THUE, 2016). As biomassas são materiais renováveis, de baixo custo, e abundantemente disponível. Na literatura são encontrados diversos trabalhos envolvendo o uso de biomassa como material precursor para a síntese de carvão ativado tais como: casca de coco, casca de arroz, casca de cacau, talo de tomate, bagaço de cana de açúcar, semente de oliva, semente de goiaba, residuo de tomate, resíduo de bambu, resíduo de cactus (KASPERISKI et al., 2018; ALJEBOREE et al., 2017; FU et al., 2017; OUHAMMOU et al., 2017; THUE et al 2017b; YAKOUT e EL-DEEN, 2016; PEZOTI et al., 2016; SAUCIER et al., 2015). Neste sentido, um material que poderia ser utilizado como material precursor para obtenção de carvão ativado é o capim annoni. Cabe ressaltar que na literatura mundial não se observou relatos do uso da planta como material precursor para síntese de carvão ativado.

3.6.2 Capim annoni como material precursor para síntese de carvão ativado

O capim annoni (*Eragrostis plana* Nees) é uma gramínea perene estival nativa da África do Sul, que foi inserida acidentalmente no Brasil em 1950, como contaminante de sementes de outras espécies forrageiras (BITTENCOURT et al., 2017; GUIDO et al., 2017; 2016; FILHO et al., 2017; ABICHEQUER et al., 2009; FERREIRA et al., 2008). Apesar do capim annoni, ter chegado como impureza em lotes de sementes outras espécies forrageiras tais como Capim-de-rhodes (*Chloris gayana* Kunth) e o Capim-chorão (*Eragrostis curvula*

(Schrader) Nees), o Grupo Rural Annoni passou a produzir e comercializar suas sementes no RS e em outros Estados do Brasil, divulgando a espécie como uma excelente forrageira, devido seu porte vigoroso e boa produção de massa verde e de sementes (REIS et al., 2008; MEDEIROS e FOCHT, 2007). Este fato motivou diversos pecuaristas a semeá-la em seus campos, contribuindo para sua disseminação. No entanto, após avaliação agrônômica, essa espécie se mostrou inadequado para uso em pastagens devido à baixa qualidade nutricional e à elevada resistência à tração mecânica, resultando em baixa produção animal (BITTENCOURT et al., 2017; FILHO et al., 2017; ALFAYA et al., 2002 apud GOULART et al., 2009). Atualmente é considerado uma espécie invasora dos campos brasileiros sendo encontrado em diversos estados do Brasil (BITTENCOURT et al., 2017; FILHO et al., 2017; GUIDO et al., 2017). No Rio Grande do Sul, estima-se que a área atual invadida ultrapasse um milhão de hectares (MEDEIROS e FOCHT., 2007). Diversos fatores contribuem para a sua característica invasiva tais como a rejeição pelos animais, rápida proliferação, rápido crescimento, longa fase reprodutiva, presença de alelopatia, banco de sementes do solo persistente, competição e eliminação de outras espécies (FERREIRA et al., 2008). Além disso, efeitos alelopáticos do capim-annoni podem influenciar na germinação ou limitar o crescimento das demais espécies de forrageiras nativas (COELHO, 1986 apud GOULART et al., 2009)

A rápida expansão e dominância do capimannoni também é decorrente de sua rejeição pelos animais durante a época de maior crescimento do campo natural e, em consequência, a espécie se expande rapidamente na vegetação campestre (MEDEIROS et al., 2014). Nesta condição, o capimannoni cresce em baixa competição com outras espécies forrageiras, obtendo maior biomassa aérea e subterrânea, capturando mais recursos do ambiente (nutrientes, luz, água, etc.) do que as outras espécies forrageiras nativas, desenvolvendo-se e produzindo fluxo intenso de panículas. Durante períodos de baixa disponibilidade de espécies forrageiras nativas, os animais pastam as panículas de capimannoni, ajudando a disseminar as sementes (FOCHT e MEDEIROS, 2012). Parte das sementes produzidas nas panículas se acumulam no solo formando os bancos de sementes. Estes podem permanecer viáveis por muitos anos e outra parte que é ingerida pelo animais e distribuídos localmente pelas fezes ou, no caso transporte de animais, pode invadir outras áreas não afetadas (MEDEIROS et al., 2014).

O controle e/ou a erradicação do capimannoni é muito difícil após o seu estabelecimento em campo nativo (ALFAYA et al., 2002). O capimannoni permanece na

área invadida, mesmo após a aplicação de produtos químicos como herbicidas, devido ao longo período de permanência dos bancos de sementes de existentes no solo (FILHO, 2017).

Os impactos causados pela infestação do capimannoni em campos nativos resumem-se, na total substituição da vegetação campestre nativa, implicando perda de diversidade biológica de flora e fauna, assim como impactos econômicos e sociais decorrentes da redução da capacidade produtiva de áreas rurais e dos custos de controle desta planta invasora. (REIS et al., 2008). A Figura 6 mostra a presença do capimannoni em campo nativo.

Figura 6 – Capimannoni no campo nativo



Fonte: Autor, 2019

3.6.3 Produção de carvão ativado

Os carvões ativados podem ser preparados através de dois processos: ativação física ou química e a carbonização (pirólise) pode ser realizada em forno convencional (tubular) ou forno micro-ondas.

3.6.3.1 Processos de Ativação

3.6.3.1.1 Ativação Física

O processo de ativação física ocorre em duas etapas: a primeira é a carbonização (pirólise) do material precursor em atmosfera inerte (450–500 °C). Nesta etapa, ocorre a

preparação do material, onde são removidos componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂, CH₄), produzindo um resíduo sólido (carvão) com alta porcentagem de carbono, devido ao bloqueio dos poros pelo alcatrão a área superficial interna é muito baixa e não possuem estrutura porosa desenvolvida (THUE, 2017). A segunda etapa é a ativação, em temperaturas superiores à pirólise, na faixa de 850 a 1100 °C, na presença de um gás oxidante como o vapor d'água, o dióxido de carbono, ou mistura de ambos (ROVANI, 2015). Nesta etapa, é promovido o aumento da porosidade do carvão devido à penetração do agente oxidante na estrutura interna do carvão e remoção de átomos de carbono por reação que resulta na abertura e alargamento dos poros inacessíveis (THUE, 2017).

As reações endotérmicas envolvidas no processo de ativação física utilizando-se vapor de água (1) e gás carbônico (2) são basicamente as seguintes:



3.6.3.1.2 Ativação Química

No processo de ativação química, o material precursor é impregnado com os agentes ativantes químicos (desidratantes) tais como o ZnCl₂, FeCl₃, NaOH, KOH, H₃PO₄, e outros, antes da pirólise (THUE et al., 2017a; UMPIERRES et al., 2018). É aconselhável que nesta etapa, que essa mistura seja aquecida com temperatura entre 70 e 80 °C para que o agente ativante possa reagir com o material precursor (THUE et al., 2017b). Nesta etapa, ocorre ação desidratante do agente ativante sobre o material precursor ainda não pirolisado, causando a degradação da celulose, juntamente de outros componentes presentes (BEZERRA, 2012). Após a etapa de impregnação do material precursor com o agente ativante, essa pasta é seca a 100 °C para remoção da água residual e seguidamente pirolisado entre 500-850 °C sob uma atmosfera de nitrogênio (THUE et al., 2016, 2017b). Após a etapa de pirólise, o material carbonizado é lixiviado para eliminação dos componentes inorgânicos. Nesta etapa, a parte do agente ativante não volatilizada é removida por meio de solução ácida ou básica, expondo a estrutura porosa do carvão ativado.

O processo de ativação química apresenta algumas vantagens quando comparada ao processo de ativação física, dentre elas estão: menor temperatura na pirólise, alto rendimento, maior área específica e controle de porosidade (CHENG et al., 2018). De maneira geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões

mais apropriados para o uso em adsorção de gases; enquanto a ativação química gera carvões com elevado número de poros, sendo mais adequada para aplicação em adsorção em fase aquosa (ROVANI, 2015).

3.6.3.2 Pirólise em forno convencional e micro-ondas

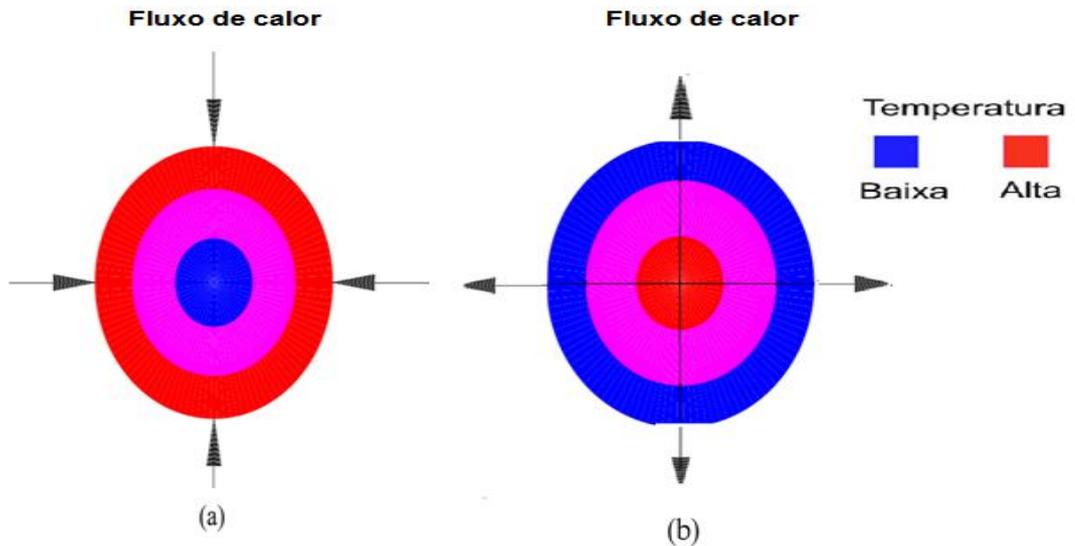
A pirólise de um determinado material pode ser realizada em forno convencional ou forno micro-ondas, no primeiro processo de aquecimento ocorre de fora para dentro da amostra, e o calor é transferido para a amostra por mecanismo de condução e convecção. O segundo processo de aquecimento ocorre por ondas eletromagnéticas, onde a energia eletromagnética fornecida pelo forno micro-ondas para as partículas da amostra é transformada em calor dentro da própria partículas da amostra por mecanismo de condução iônica e rotação dipolo (THUE et al., 2017b; HUNG et al., 2016; SAUCIER et al., 2015).

No mecanismo de condução iônica, o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. Estas perdas dependem do tamanho, carga, condutividade dos íons dissolvidos e interação dos íons dissolvidos com o solvente (DOS REIS, 2016).

No mecanismo de rotação de dipolo, relaciona-se o alinhamento das moléculas (que possuem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Quando o campo elétrico é removido as moléculas voltam a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida para esta orientação nestes dipolos é dissipada na forma de calor (DOS REIS, 2016).

Em relação ao processo de aquecimento em forno convencional e micro-ondas, o aquecimento por forno convencional é baseado por condução e convecção onde o calor é transferido da superfície do material em direção ao centro. Diferentemente do processo de aquecimento em forno micro-ondas que está relacionado com o aquecimento interno do material, onde a energia eletromagnética é transformação em energia térmica. A Figura 7 mostra os perfis de aquecimento na pirólise em forno convencionais e micro-ondas.

Figura 7 - Os perfis de aquecimento na pirólise em (a) forno convencional e (b) micro-ondas.



Fonte: Figura adaptada de Ao et al., 2018

3.6.4 Vantagens da pirólise em forno micro-ondas

As vantagens da pirólise em forno micro-ondas em relação à pirólise em forno convencional estão relacionadas ao fato de que o forno micro-ondas proporciona o aquecimento do material na ausência de contato direto entre a fonte de aquecimento e amostra, havendo transferência de energia com rapidez e uniformidade, aquecimento volumétrico, iniciando-se no interior do material, além do alto nível de segurança e potencial de automação (AO et al., 2018; CHENG et al 2018; HUNG et al., 2016). Adicionalmente tal sistema oferece uma série de vantagens como agilidade de início e menor tempo de processamento, economia de energia e precisão no controle dos parâmetros durante o processo (AO et al., 2018; CHENG et al., 2018; HESAS et al., 2013).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção da Dissertação serão abordadas as metodologias e os materiais utilizados na preparação, caracterização e aplicação do carvão ativado de capimannoni para remoção de poluentes emergentes, cafeína e 2-Nitrofenol de meio aquoso.

4.1 Químicos, Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados neste estudo são de padrão analítico (P.A.) e foram utilizados sem nenhum tipo de purificação prévia. A água destilada foi utilizada para o preparo de todas as soluções desejadas. A cafeína (CAS 58-08-2, fórmula molecular $C_8H_{10}N_4O_2$, $194.194 \text{ g mol}^{-1}$) e o 2-nitrofenol (CAS 88-75-5, $C_6H_5O_3N$) utilizados nos experimentos foram obtidos comercialmente pela empresa Acros Organics (Geel, Belgium). O cloreto de Zinco ($ZnCl_2$) foi adquirido da empresa Neon (São Paulo, Brasil) e o ácido clorídrico (HCl) foi fabricado pela empresa Merck (Brasil). O brometo de potássio foi obtido pela empresa.

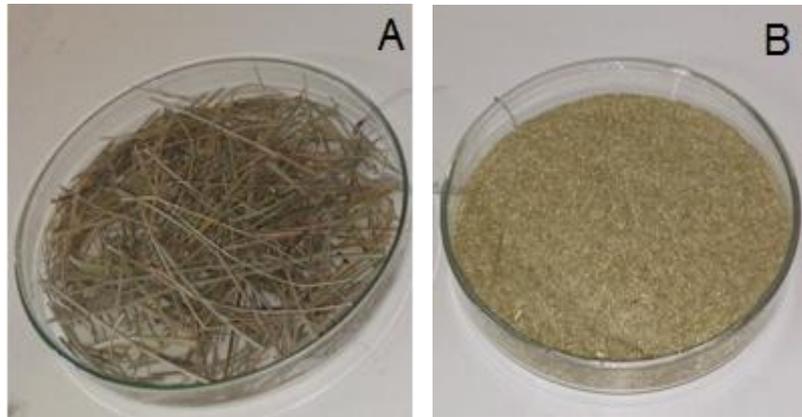
As soluções de trabalho foram preparadas a partir de uma solução de estoque com concentração 2000 mg L^{-1} dos analitos de interesse mediante sucessivas diluições conforme a necessidade. As aferições de pH das soluções foram feitas com alíquotas de soluções de HCl e NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando um pHmêtro portátil (DELLAB, DLA pH, Brasil) provido de um eletrodo combinado de vidro.

4.2 Obtenção e Preparo do Material Precursor

O capimannoni (*Eragrostis plana* Nees) foi coletado na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária -Embrapa Pecuária Sul, Bagé-RS. Em seguida, as amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Materiais e Meio Ambiente (LMM) da Universidade Federal do Pampa, campus Bagé, para serem utilizadas como material precursor do carvão ativado. Após a coleta, as amostras foram lavadas com água corrente e subsequentemente lavadas com água destilada para remoção de sujeira e impurezas. Em seguida, a biomassa foi seca em uma estufa (SOLAB, SL100/150, Brasil) com temperatura controlada de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 72 horas. Subsequentemente, o material precursor foi triturado em um moinho analítico (IKA, A11B, Brasil) até a obtenção de um pó do referido material que foi denominado de EPN e posteriormente foi utilizado como material precursor para a síntese do carvão ativado. Na

Figura 8 podemos observar o Capimannoni (A) antes e (B) após o processo de preparação do material precursor.

Figura 8 - Capimannoni (A) antes e (B) após o processo de preparação do material precursor



Fonte: Autor, 2019

4.3 Preparação do Carvão ativado de Capimannoni

O procedimento de preparação do carvão ativado consistiu em três etapas principais e seguiu as metodologias de Thue et al (2017), Umpierres et al (2017), Puchana-Rosero et al (2016), Saucier et al (2015).

A primeira etapa consiste no processo de ativação química por impregnação do material precursor com agente ativante químico. O processo de impregnação foi realizado utilizando capimannoni como material precursor e cloreto de zinco ($ZnCl_2$) como agente ativador químico, com taxa de impregnação de 1:1 (m:m) (biomassa: $ZnCl_2$). O processo de ativação química foi realizado pesando dentro de um béquer aproximadamente 100 g da planta (limpa, seca e triturada), 100 g de $ZnCl_2$ e 50 mL água destilada. Em seguida essa mistura foi aquecida em uma chapa de aquecimento com temperatura controlada de 80 °C até formar uma pasta homogênea de coloração verde escuro. Posteriormente, essa pasta foi seca em uma estufa (SOLAB, SL100/150, Brasil) com temperatura controlada de 100 °C durante 24 horas.

A segunda etapa consiste no processo de pirólise da pasta em forno micro-ondas. A pasta foi inserida para dentro de um reator de quartzo. Subsequentemente este reator de quartzo contendo a pasta foi inserido dentro do forno micro-ondas e aquecido por 320 segundos (5.30 minutos) com potência de 1300 watts sobre fluxo de nitrogênio de 150 mL

min^{-1} . Após o processo de pirólise, o reator foi retirado de dentro do forno micro-ondas e resfriado a temperatura ambiente e posteriormente o material pirolisado foi retirado de dentro do reator.

A terceira etapa consiste no processo de lixiviação ácida do material pirolisado para remoção de excesso de ZnCl_2 e compostos inorgânicos. O material carbonizado foi lavado com HCl 6 mol L^{-1} sob refluxo. Primeiramente, aproximadamente cerca de 50g do material pirolisado foram adicionadas a 500 mL de HCl 6 mol L^{-1} dentro de um balão de fundo chato de capacidade de 1000 mL. Em seguida, essa mistura foi agitada em um agitador magnético sob refluxo durante 2h a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, o material sólido foi resfriado e lavado com água destilada pelo método de filtração a vácuo até obter um pH neutro. Após extensa lavagem com água destilada, o carvão ativado foi seco em estufa por um período de tempo overnight sob uma temperatura controlada de $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Logo em seguida, o carvão ativado foi moído e peneirado até um tamanho de partícula inferior a $53 \mu\text{m}$. Posteriormente foi denominado de CAEPN e aplicado nos experimentos de adsorção do 2-Nitrofenol e da cafeína. Na Figura 9 são mostrados os equipamentos e a marca analítica que foram utilizados para obtenção do carvão ativado. Na Figura 10 é mostrado um desenho esquemático dos componentes envolvidos na produção do carvão ativado utilizando forno micro-ondas

Figura 9 – Equipamentos e Marcha analítica para obtenção do carvão ativado

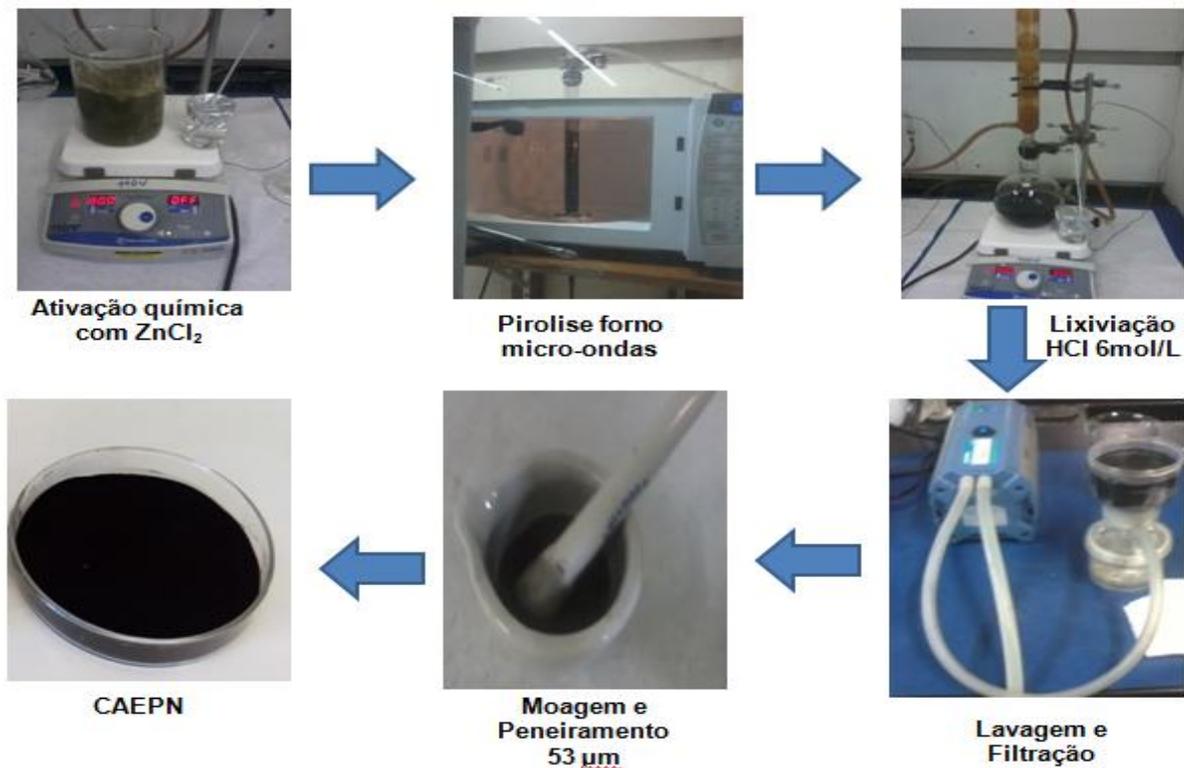
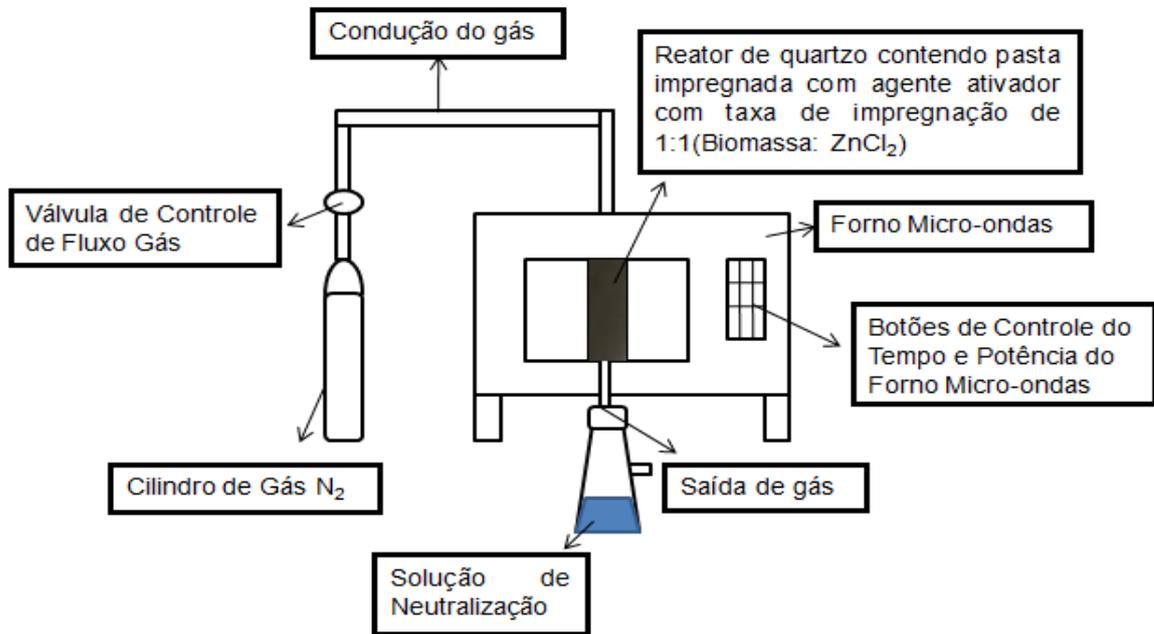


Figura 10 - Desenho esquemático dos componentes envolvidos na produção do carvão ativado utilizando forno micro-ondas

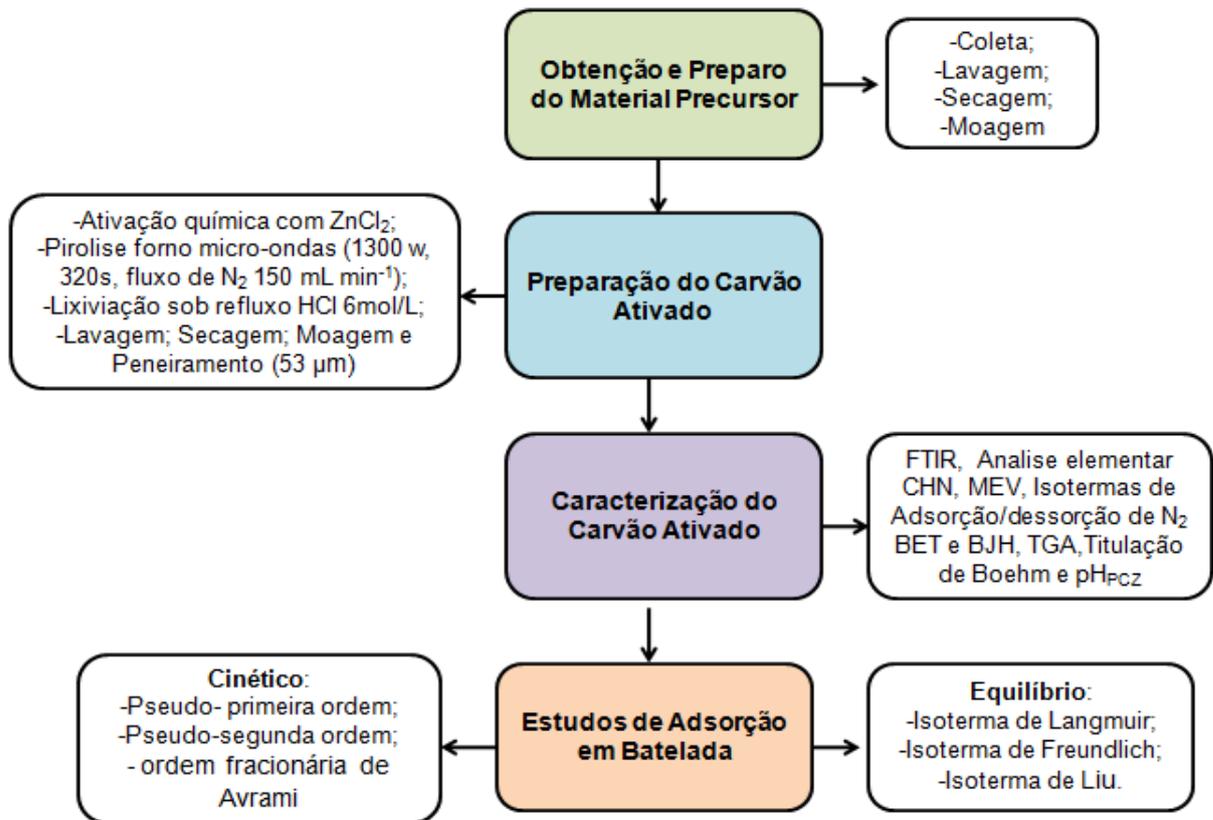


Fonte: Autor, 2019

4.4 Resumo das Atividades Envolvidas no Trabalho

Na Figura 11, é mostrado de forma sucinta as etapas envolvidas neste trabalho, que consiste em: obtenção e preparo do material precursor, preparação e caracterização do carvão ativado e aplicação do carvão ativado nos experimentos de adsorção.

Figura 11- Fluxograma sucinto das atividades desenvolvidas no presente estudo



Fonte: Autor, 2019

4.5 Caracterização do Carvão Ativado de *Eragrostis Plana Nees*

O carvão ativado de *Eragrostis plana Nees* (CAEPN) foi caracterizado através das seguintes técnicas analíticas : Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Análise Elementar CHN, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Isotermas de Adsorção/dessorção de nitrogênio usando os métodos BET e BJH, Análise Termogravimétrica (TGA), Titulação de Boehm e Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}).

4.5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A identificação dos principais grupos funcionais presentes na superfície do Carvão ativado (CAEPN) deu-se através da técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), utilizando o espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu, modelo FTIR-8400S (Kyoto, Japan) com faixa espectral de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e tempo de varredura de 60s (BRETANHA et al., 2014). Para a análise dos espectros de FT-IR, foram preparadas pastilhas contendo 0,01 g de amostra e 0,2 de KBr. Os sólidos foram previamente secos em estufa e foram misturados em

gral até obtenção de um material homogêneo e seguidamente prensados até obtenção de uma pastilha fina e homogênea. As pastilhas foram inseridas no porta-amostra do espectrofotômetro e foram analisadas na região do infravermelho à temperatura ambiente (Calvete, 2011).

4.5.2 Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio (CHNO)

O percentual de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) presente no carvão ativado (CAEPN) foi obtida através da técnica de análise elementar utilizando um analisador elementar (Perkin Elmer Waltham, MA, USA). O percentual de oxigênio (O) foi determinada pela subtração da porcentagem de cinza, C,N e H da massa total da amostra (LEITE et al., 2017 a,b).

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura consiste em utilizar um feixe fino de elétrons com pequeno diâmetro e de alta energia que incide na superfície da amostra. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a superfície da amostra, vão ocorrendo interações que vão gerando diferentes sinais tais como elétrons secundários e elétrons retroespalhados e estes sinais vão sendo captados por diferentes detectores. Os elétrons secundários fornecem imagem da topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Os elétrons retroespalhados fornecem imagens características de variação da composição química da amostra estando fortemente relacionado ao número atômico (Z) (MALISKA et al., 2004).

A análise morfológica do carvão ativado CAEPN foi realizada em um Microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca JEOL, Modelo JSM – 6610LV (Tokio, Japan) utilizando uma voltagem de 10 kV e magnificação 1000x (DOTTO et al., 2015).

4.5.4 Isotermas de Adsorção/dessorção de nitrogênio

A área superficial e distribuição do tamanho de poros do CAEPN foram obtidas através das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, utilizando um analisador volumétrico de adsorção (ASAP 2020 Micromeritics Instrument), a 77K. As amostras foram pré-aquecidas a 150 °C por 2 horas sob atmosfera de nitrogênio para eliminar a umidade presente no material. Em seguida, as amostras foram submetidas a 100 °C sob vácuo. Os resultados de área superficial e distribuição do tamanho de poros CAEPN foram determinados pelos modelos

matemáticos de B.E.T (Brunauer, Emmet e Teller) e B.J.H (Barret, Joyner e Halenda) respectivamente (BRETANHA et al., 2014).

4.5.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise na qual a massa de uma substância é monitorada em função de uma programação de temperatura e tempo. Ou seja, a TGA permite registrar a perda de peso proveniente da decomposição ou da desidratação em função do tempo e /ou temperatura (BEZERRA, 2012).

A análise termogravimétrica (TGA) foi obtida em um equipamento da TA Instruments, modelo SDT Q600 (New Castle, EUA). A taxa de aquecimento foi de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com uma vazão de ar sintético de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura variou entre 20 a 1000°C para carvão ativado, sendo coletado um ponto a cada 5s e a massa de amostra utilizada foi de 10-15 mg. (LEITE et al., 2017a, b; RIBAS, 2016)

4.5.6 Titulação de Boehm

A determinação dos grupos totais ácidos e básicos presentes na superfície do CAEPN foi determinada através da metodologia de titulação de Boehm modificado, descrito por Goertzen et al (2010), Oickle et al. (2010). Inicialmente, foram preparadas soluções de NaOH ($0,05\text{ mol L}^{-1}$) e HCl ($0,05\text{ mol L}^{-1}$). As soluções de Na_2CO_3 e de NaHCO_3 não foram utilizadas neste estudo como recomenda o método de titulação de Boehm, pois estas soluções sofrem alta influência do CO_2 atmosférico dissolvido mesmo após o processo de degaseificação (OICKLE et al., 2010). Em seguida, 50 mL de cada solução foi transferida para dentro de frascos Erlenmeyers de 250 mL contendo 1,5 g CAEPN, em triplicata. Os frascos de erlenmeyer foram fechados com filme plástico e submetidos à agitação (150 rpm) a 25°C por 24 h. Após esse tempo, a suspensão foi centrifugada (3600 rpm) e aquecida por cerca de 10 min para remover o CO_2 atmosférico dissolvido. Em seguida, foi retirada uma alíquota de 10 mL de cada solução. Para prosseguir os testes de titulação de Boehm, esta técnica foi dividida em duas partes: determinação de grupos ácidos e determinação de grupos básicos.

A quantificação dos grupos ácidos e básicos presentes na superfície CAEPN foram determinados pela Equação 7 e os resultados foram expressos em mmol g^{-1} .

$$m_{Eq(grupos)} = \frac{V_t \cdot N_b \cdot (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (7)$$

em que m_{eq} fornece a quantidade de grupos (mmol g^{-1}), V_t é o volume de solução padrão de HCl usado nos experimentos (mL), N_b a concentração da solução de NaOH (mol/L), V_b e V_{am} os volumes de soluções padrões de NaOH (mL) gastos nas titulações do branco e da amostra, respectivamente e V_{al} é o volume da alíquota do centrifugado usado para a titulação (mL).

4.5.6.1 Determinação de grupos ácidos no CAEPN

Para a alíquota de 10 mL de NaOH, foi adicionado 15mL da solução de HCl ($0,0475 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida, a solução foi titulada por retorno com solução de NaOH ($0,049 \text{ mol L}^{-1}$) utilizando bureta digital Digirate Pro modelo 182-026 e verificando o pH da solução enquanto estava em agitação. O ponto final foi determinando quando o pH da solução atingiu a sete (7). O branco analítico (sem adição do CAEPN) foi realizado seguindo a mesma metodologia.

A quantificação dos grupos ácidos totais presentes na superfície da amostra foi calculada sob o pressuposto de que o NaOH reage com grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos.

4.5.6.2 Determinação de grupos básicos no CAEPN

A alíquota de 10 mL da HCl, foi titulada com solução padrão de NaOH ($0,049 \text{ mol L}^{-1}$) utilizando bureta digital Digirate Pro modelo 182-026 e verificando o pH da solução enquanto estava em agitação. O ponto final foi encontrado quando o pH atingiu a sete (7). O branco analítico da solução de HCl (sem adição do CAEPN) foi realizado seguindo o mesmo procedimento metodológico.

A quantidade de grupos totais básicos presentes na superfície da CAEPN foi calculada a partir da quantidade de ácido clorídrico que reagiu com amostra e foi obtida através da Equação 7.

4.5.7 Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) do CAEPN

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) do CAEPN foi determinado pela variação do pH de solução em contato com o sólido adsorvente, usando o seguinte procedimento: 25mL de solução NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ foi transferido para uma série de frascos de Erlenmeyer; O pH inicial da solução foi ajustado de 2 a 10 pela adição de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Em seguida, foram adicionados 0,2 g de CAEPN para cada um dos Erlenmeyer. Posteriormente, os frascos de Erlenmeyer foram agitados por 48 horas em mesa agitadora atuando na frequência de 150 rpm com temperatura controlada de 25 °C para que atingissem o equilíbrio. Após esse tempo, as soluções foram centrifugadas a 3000 rpm durante 20 minutos e os valores de pH (pH_{final}) foram medidos. O valor do ponto de carga zero (pH_{pzc}) é o ponto em que a curva de ΔpH (pH_f - pH_i) em função do pH_i intercepta a linha correspondente ao número zero (SILVEIRA et al., 2014; PROLA et al., 2013; KHORMAEI et al., 2007).

4.6 Estudos de Adsorção

Os estudos de adsorção dos contaminantes emergentes cafeína e do 2-Nitrofenol no CAEPN foram realizados em triplicata à temperatura de 25 °C, utilizando o processo de adsorção em batelada. Para tal, investigaram-se os efeitos dos seguintes parâmetros: quantidade de massa de adsorvente, tempo de contato, pH, e concentração inicial do cafeína ou 2-Nitrofenol.

Para os estudos de adsorção, foram utilizados diferentes quantidade de massa de adsorvente (10 mg – 200 mg) que foram adicionadas em frasco de erlenmeyer de 125 mL contendo 20,0 mL de soluções de cafeína ou 2-Nitrofenol (com concentrações iniciais variando de 100,0- 2000,0 mg L⁻¹), em diferentes valores de pHs (2 a 10). Em seguida, os frascos de Erlenmeyer foram agitados em uma mesa agitadora por um período de tempo variando entre 5,0 e 60,0 minutos, com velocidade de agitação de 150 rpm e temperatura controlada de 25 °C. Posteriormente, o adsorvente foi separado da fase líquida através de centrifugação a 3000 rpm por 20,0 minutos. A concentração remanescente da cafeína e do 2-Nitrofenol em solução foi determinada utilizando o espectrofotômetro UV- Vis (Agilent, Cary 50 Bio, Santa Clara, EUA) com célula de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm de comprimento. As medidas de absorvância foram obtidas no comprimento de onda de máxima absorção da cafeína em 273 nm e para 2-Nitrofenol em 278 nm. A capacidade de adsorção da cafeína e 2-nitrofenol no CAEPN e a porcentagem de remoção são expressos na equação 8 e 9:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \cdot V \quad (8)$$

$$\% \text{Removal} = 100 \cdot \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (9)$$

onde q é a capacidade de adsorção (mg g^{-1}); C_0 é a concentração inicial do adsorvato em contato com o adsorvente (mg L^{-1}); C_f é a concentração final de adsorvato após estudos de adsorção; V é o volume da solução de adsorvato (L) e m é a massa do adsorvente (g).

Para assegurar a confiabilidade dos resultados, todos os experimentos foram realizados em triplicatas.

No propósito de avaliar a confirmação quantitativa da análise determinou-se o Limite de Detecção e Limite de quantificação (LQ) do método.

O Limite de Detecção (LD) de um método analítico representa a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada com exatidão. Segundo critérios da RDC N° 166 de 24 de julho de 2017, o limite de detecção pode ser obtido por meio de método visual, da razão sinal-ruído, e baseado na determinação do branco ou em parâmetros da curva de calibração.

Neste trabalho optou-se em determinar o limite de detecção por meio da curva de calibração e foi determinado segundo a equação 10:

$$LD = \frac{3,3.\sigma}{b} \quad (10)$$

Limite de quantificação (LQ) de um método analítico consiste na menor quantidade de um analito que pode ser detectada com exatidão e precisão. O limite de quantificação foi obtido com base na curva de calibração e foi determinado segundo a Equação 11:

$$LQ = \frac{10 \sigma}{b} \quad (11)$$

Onde, σ corresponde ao desvio padrão de 10 leituras da concentração do branco analítico *versus* absorvância e "b" corresponde ao coeficiente angular do gráfico de calibração (sensibilidade do aparelho).

4.7 Avaliação estatística dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio

Os modelos cinéticos e de equilíbrio de adsorção foram ajustados empregando o método de ajuste não-linear com interações sucessivas calculadas pelo método de Levenberg – Marquardt e também interações calculada pelo método Simplex através do software Microcal Origin 2015 (LIMA et al 2015; BORTOLUZZI, 2015). Para a utilização do método de Levenberg- Marquardt utilizou-se o software Microcal Origin 2015.

A avaliação dos modelos de cinética e equilíbrio de adsorção foi realizada pela soma residual de quadrados (RSS), coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}), desvio padrão (SD) e critério de informação bayesiano (BIC). As expressões matemáticas para RSS, R^2 , R^2_{adj} , SD e BIC são representadas nas eq. 12, 13, 14, 15 e 16 respectivamente.

$$RSS = \sum_i^n (q_{i_{\text{experimental}}} - q_{i_{\text{modelo}}})^2 \quad (12)$$

$$R^2 = \frac{\sum_i^n (q_{i_{\text{experimental}}} - \bar{q}_{\text{experimental}})^2 - \sum_i^n (q_{i_{\text{experimental}}} - q_{i_{\text{modelo}}})^2}{\sum_i^n (q_{i_{\text{experimental}}} - \bar{q}_{\text{experimental}})^2} \quad (13)$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad (14)$$

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p} \right) \cdot \sum_i^n (q_{i_{\text{experimental}}} - q_{i_{\text{modelo}}})^2} \quad (15)$$

$$BIC = n \ln \left(\frac{RSS}{n} \right) + p \ln(n) \quad (16)$$

Onde $q_{i_{\text{modelo}}}$ representa a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente fornecida pelo modelo pré-definido e ajustado, $q_{i_{\text{experimental}}}$ é a capacidade de adsorção experimental, p é o número de parâmetros do modelo, n é o número de pontos experimentais e $\bar{q}_{\text{experimental}}$ é a média de todos os valores de $q_{\text{experimental}}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção do estudo destina-se a exposição dos resultados obtidos a partir das metodologias que foram empregadas para o estudo de adsorção dos contaminantes emergentes CAF e 2NF utilizando CAEPN como adsorvente.

5.1- Caracterização do Carvão Ativado de *Eragrostis plana* Nees (CAEPN)

5.1.1 Análise elementar CHNO

Análise elementar CHNO foi utilizada para determinar percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio presente na amostra de CAEPN. O percentual de oxigênio (O) foi determinado pela subtração da porcentagem de cinza, C, N e H da massa total da amostra. Os valores percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e cinza presente no CAEPN são demonstrados na Tabela 1. Estes resultados estão em concordância com os valores citados na literatura (GUO et al., 2017; KAUSHIK et al.,2017; SUHAS et al.,2017)

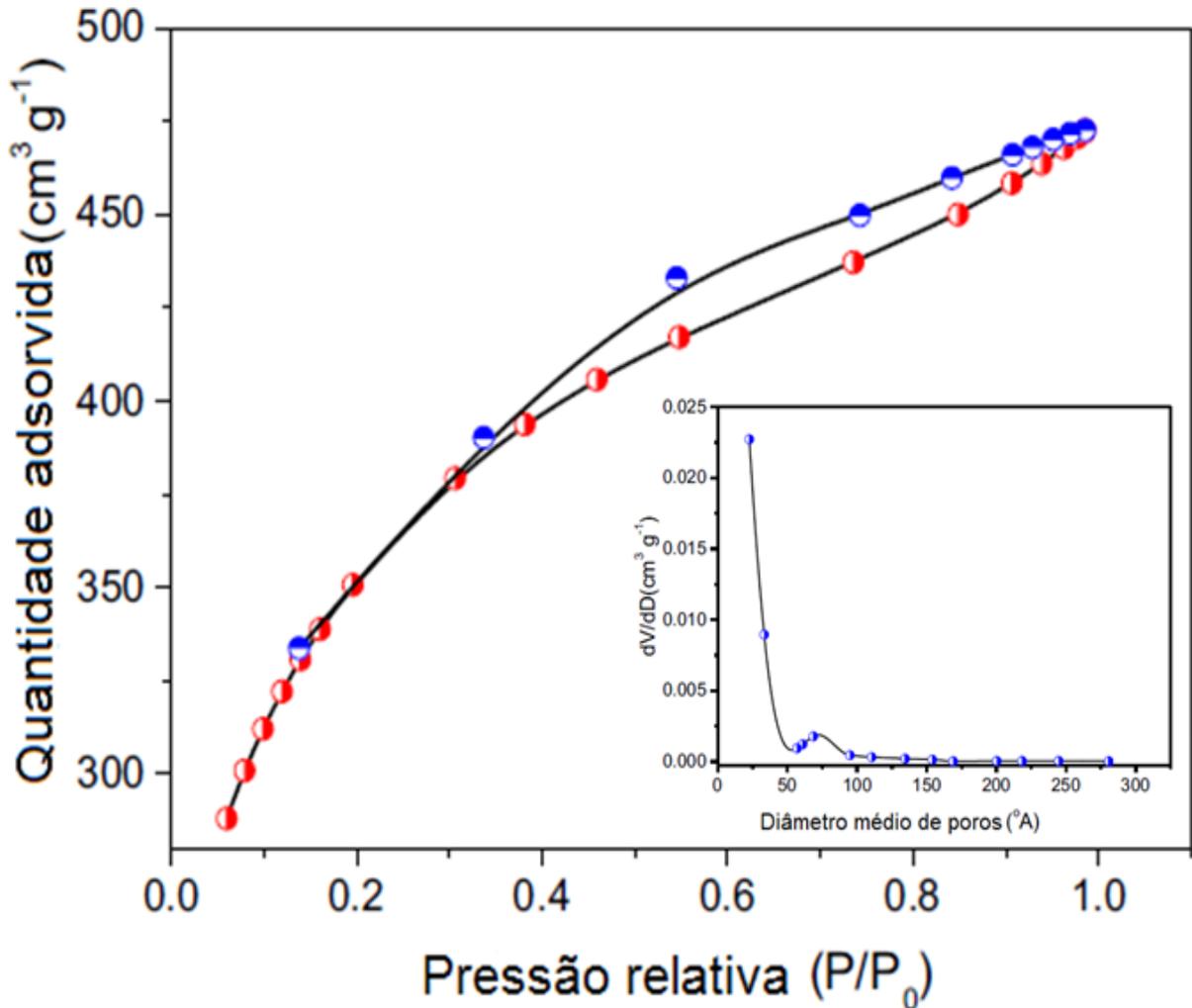
Tabela 1- Composição elementar do carvão ativado

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Teor de cinza (%)
CAEPN	66,10	3,70	1,95	25,45	3,8

5.1.2 Determinação da área superficial específica, distribuição dos tamanhos de poros e diâmetro médio de poros do CAEPN obtido pelos métodos (B.E.T) e (B.J.H)

A área superficial do CAEPN foi obtida pelas isotermas de adsorção/dessorção de N₂ através do método BET (Brunauer, Emmet, Teller) e o diâmetro médio de poros foram determinados pelo método BJH (Barret, Joyner and Halenda). As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição do tamanho de poros são apresentadas na figura 12.

Figura 12 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição do tamanho de poros do carvão ativado de CAEPN.



Fonte: Autor, 2019

Analisando a curva de distribuição de tamanho de poros obtida através do método BJH na Figura 12, podemos perceber que CAEPN apresenta uma distribuição de tamanho de poros variando entre 23 e 280 °A (2,3 nm a 28,0 nm), sendo classificado de acordo com União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como material mesoporoso. Analisando o perfil da isoterma de adsorção/dessorção N₂ apresentado na Figura 12 podemos classificá-la de acordo com IUPAC como isotermas do tipo IV (histerese). Este tipo de isoterma é típica de materiais mesoporosos (THOMMES et al., 2015). A presença de mesoporos na estrutura da CAEPN é essencial porque estes mesoporos agem como um canal de transporte para adsorção do adsorbato que pode melhorar a capacidade de adsorção do material especialmente para moléculas de tamanho grande (LIU et al., 2018; YANG et al., 2017).

A presença de mesoporos na estrutura da CAEPN auxiliaram no processo de adsorção dos contaminantes emergentes (CAF) e (2NF) nos poros uma vez que os contaminantes emergentes (CAF) e (2NF) apresentam comprimentos longitudinais de 7,54 Å (0,754 nm) e 5,99 Å (0,599 nm), respectivamente.

Tabela 2 - Propriedades texturais do CAEPN

Características	Valores
Área superficial específica (S_{BET} ($m^2 g^{-1}$))	1251
Área superficial microporos ($m^2 g^{-1}$)	323,8
Área superficial externa ($m^2 g^{-1}$)	927,2
Área superficial microporos/ S_{BET} (%)	25,88
Área superficial externa/ S_{BET} (%)	74,12
Volume total de poros ($Cm^3 g^{-1}$)	0,7296
Volume de microporos ($Cm^3 g^{-1}$)	0,1423
Volume de mesoporos ($Cm^3 g^{-1}$)	0,5873
Volume de microporos/volume total de poros (%)	19,51
Volume de mesoporos/volume total de poros (%)	80,49
Diâmetro médio de poros (nm)	2,3-28,0

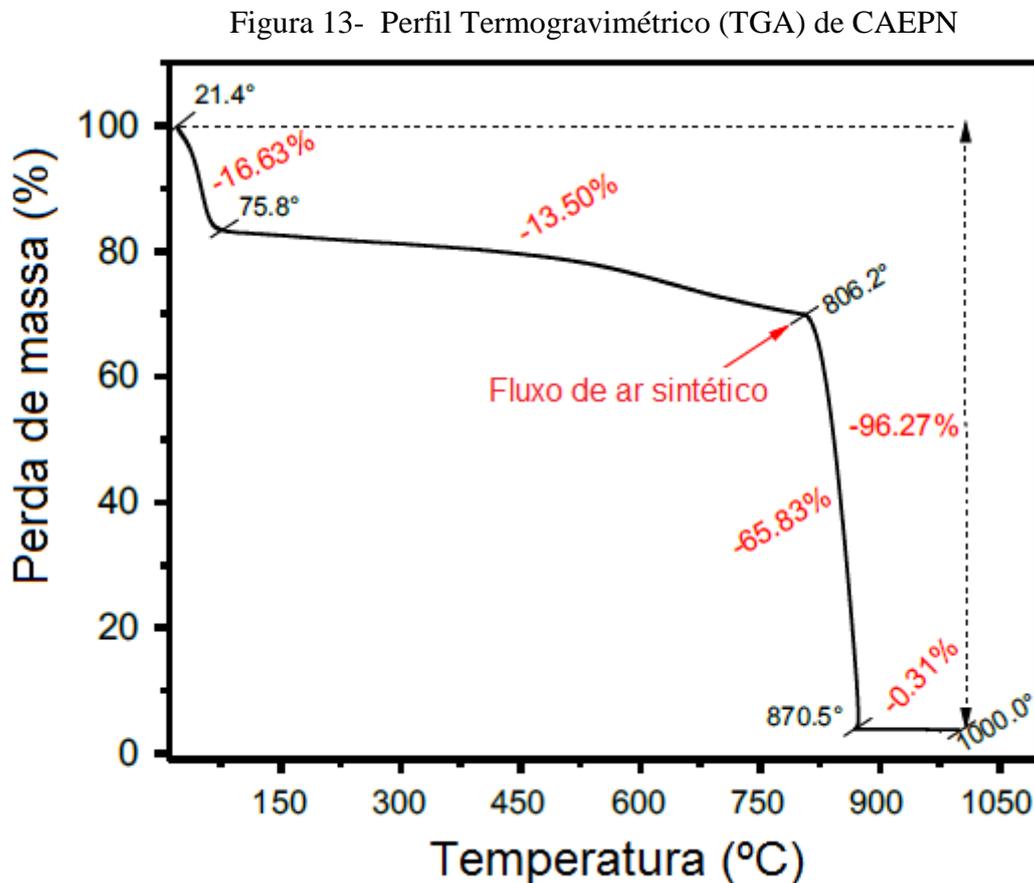
Na Tabela 2 temos CAEPN com uma área superficial de $1251 m^2 g^{-1}$, o que o torna competitivo em comparação a outros carvões ativados presentes na literatura. O CAEPN uma área superficial externa de $927,2 m^2 g^{-1}$ que corresponde a 74,12% e área superficial microporosa de $323,8 m^2 g^{-1}$ que corresponde a 25,88%. Também podemos perceber que 80,49% do volume de poros de CAEPN é devido aos mesoporos, e apenas 19,51% são devidos a microporos. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos pela curva de distribuição de tamanhos de poros e pelas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 .

5.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do CAEPN foi investigada através da técnica de Análise Termogravimétrica (TGA). O perfil Termogravimétrico do CAEPN foi efetuado em atmosfera de N_2 até a perda de peso permanecer constante até 800 °C. Após esta temperatura uma atmosfera oxidante foi imposta com ar sintético de 800 a 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de $10 °C min^{-1}$. Esta estratégia de usar um fluxo de ar sintético para a

temperatura mais alta tem como objetivo obter o conteúdo de cinza das amostras durante a análise TGA, como relatados na literatura (LEITE et al., 2017; THUE et al., 2016, 2017b).

O perfil Termogravimétrico do CAEPN é apresentado na Figura 13.



Fonte: Autor, 2019

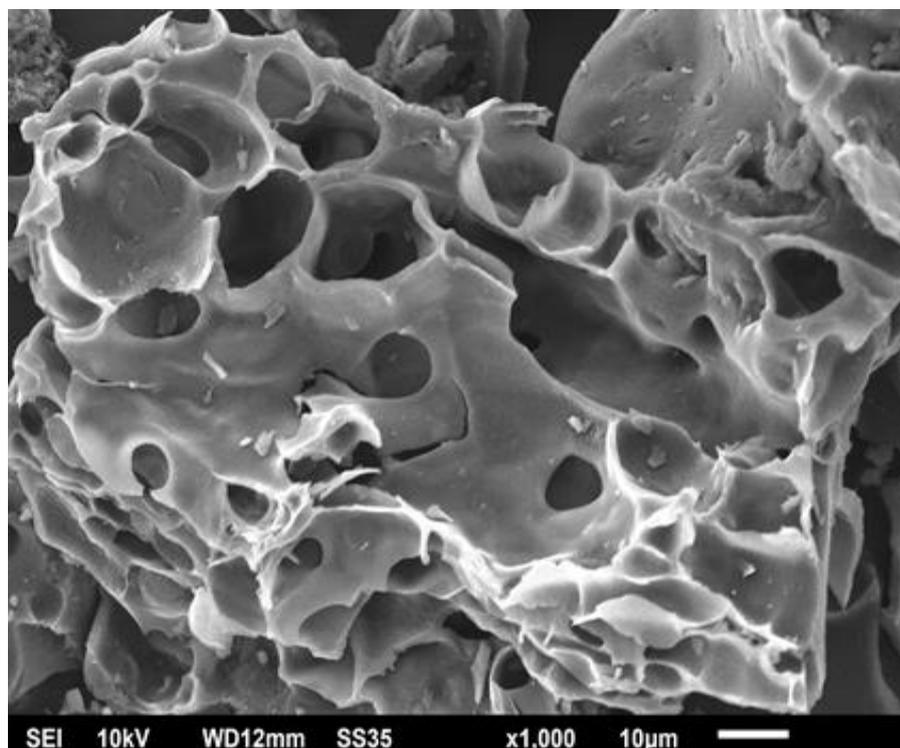
Ao Analisarmos a Figura 13 podemos observar o perfil termogravimétrico, ou seja, a perda de massa do CAEPN, faixa de temperatura de 0-1000 °C. A curva TGA apresenta quatro regiões distintas de perda de massa. A primeira região varia entre 21,4 a 75,8 °C com uma perda de massa de 16,63 % pode ser atribuído a perda de água adsorvida (ZHANG et al., 2012; ELIZALDE-GONZALES e HERNÁNDEZ-MONTOYA, 2009;). A segunda região de 75,8 a 806,2 °C apresenta 13,50% de perda de peso que pode ser atribuída à decomposição da estrutura de carbono do carvão ativado sob Fluxo de N₂. Quando a atmosfera foi alterada para ar sintético, ocorreu um aumento na perda de peso de 65,83% (806,2 a 870,5 °C) que é a combustão completa da matriz carbonácea pelo o ar. Além disso, a última perda de peso (870,5 a 1000,0 °C) foi uma perda de peso mínima (0,31%) que corresponde a liberação de carbono. A perda de peso total de carvão ativado foi de 96,27% que corresponde a um teor de

cinzas de 3,73%. O baixo teor de cinza encontrado no CAEPN (3,73%) é um fator positivo para produção de carvão ativado, visto que elevado teor de cinza causa um efeito dielétrico sobre o processo de adsorção adsorvendo, preferencialmente á água devido ao caráter hidrofílico e competindo com outros compostos de interesse. (Ramos et al., 2009; Brum et al., 2008). Além disso, a porcentagem de teor de cinza encontrado no CAEPN está dentro da faixa do teor de cinza encontrado nos carvões ativados comercialmente (Aznar, 2011). A porcentagem de teor de cinza contido nos carvões ativados comerciais está geralmente na faixa entre 2 a 10% de teor cinza (Aznar, 2011).

5.1.4 Análise morfológica através da tecnica de microscopia eletrônica de varredura

A análise morfológica do CAEPN foi obtida através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 14 mostra a fotomicrografia eletrônica do CAEPN com aumento de 1000x e com energia de 10 kV. (melhorar)

Figura 14 - Fotomicrografia eletrônica do CAEPN (aumento de 1000 x) – 10um



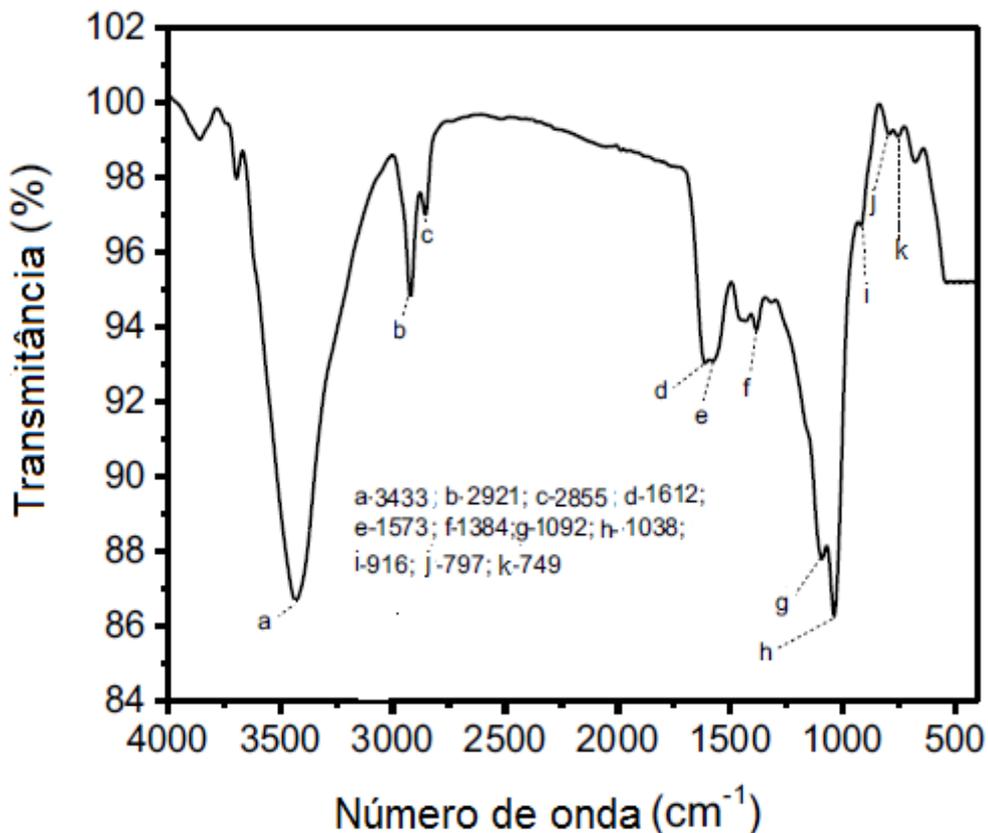
Fonte: Autor, 2019

Ao analisarmos a figura 14, podemos observar que o CAEPN apresenta uma superfície heterogênea irregular e alta rugosidade com presença de cavidades. (Portanto...)

5.1.5 Análise de FT-IR

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para caracterizar os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado CAEPN. O espectro de FT-IR do carvão ativado CAEPN está representado na Figura 15.

Figura 15 - Espectro de FT-IR do Carvão ativado CAEPN



Fonte: Autor, 2019

A banda de absorção em 3433 cm^{-1} é devido ao estiramento (O-H). As bandas em 2921 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico (C-H) da ligação metil. A banda observada em 1612 cm^{-1} é devido ao estiramento assimétrico do carboxilato (C=O)O. A banda em 1573 cm^{-1} confirmam a presença de C=C do anel aromático. As bandas em 1384 cm^{-1} é devido a deformação (C-H). As bandas de absorção em 1090 cm^{-1} e 1035 cm^{-1} pode ser atribuídas ao estiramento (C-O) de álcoois secundários e primários. As bandas de absorção em 917 cm^{-1} e 797 cm^{-1} foram atribuída deformação (C-H) fora do plano de anéis aromáticos.

O espectro de FT-IR do carvão ativado CAEPN revelou a presença dos seguintes grupos funcionais: álcoois alifáticos, aromáticos e carboxilato. Outros grupos como amins

poderiam estar presente no CAEPN, mas não foram prontamente detectados devido à banda muito intensa em 1038 cm^{-1} . Esses dados corroboram com os resultados obtidos pelo método de Boehm que confirmam a presença de grupos ácidos.

5.1.6 Quantificação dos grupos totais ácidos e básicos através do método de titulação de Boehm

A quantificação dos grupos totais ácidos e básicos presentes na amostra foi obtida através do método de titulação de Boehm modificado seguindo a metodologia de Goertzen et al. (2010) e Oickle et al. (2010). As frações de ácido carboxílico, fenólicos e lactona não foram determinadas neste trabalho como recomenda o método de Boehm, pois as soluções de carbonato e bicarbonato que neutralizam estes grupos funcionais, sofrem alta influência do CO_2 atmosférico dissolvido mesmo após o processo de desgaseificação. Portanto, a acidez total foi determinada com soluções de NaOH e a basicidade total com soluções de HCl. A Tabela 3 apresenta a relação de valores encontrados para acidez total e basicidade total presentes na superfície do CAEPN.

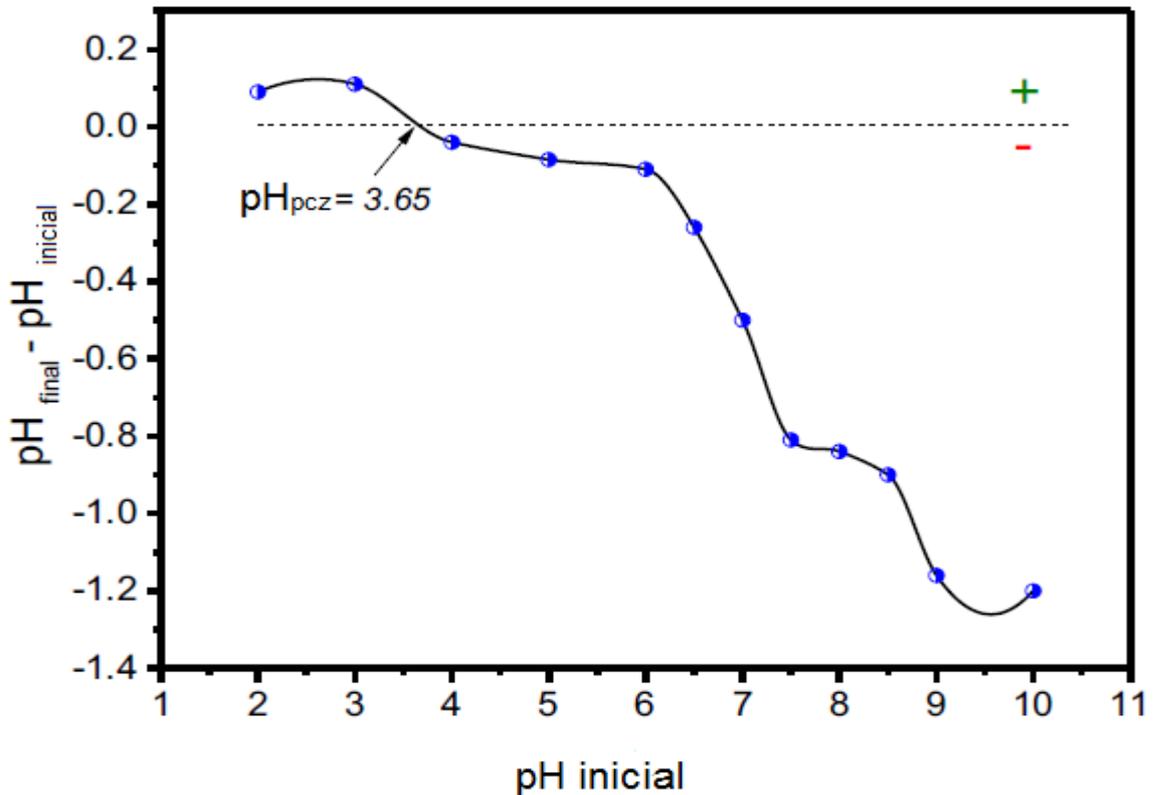
Tabela 3- Quantificação de grupos totais ácidos e básicos pelo método de titulação de boehm

Amostra	Grupos totais ácidos (mmol g^{-1})	Grupos totais básicos (mmol g^{-1})
CAEPN	1,040	0,115

Ao analisarmos a Tabela 3 podemos detectar uma maior predominância dos grupos totais ácidos em comparação ao montante dos grupos totais básicos. Essa maior concentração de grupos ácidos presentes na superfície do carvão ativado, são responsáveis por conferir um caráter de superfície ácido ao material, o que confirma o valor encontrado para pH_{pcz} do CAEPN.

5.1.7 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) é definido como o pH em que a carga superficial líquida total de um dado material é nula, ou seja, o pH em que não exista desequilíbrio de cargas sobre a superfície do sólido. Quando o pH da solução é menor que o pH_{pcz} , sua carga líquida superficial é carregada positivamente e quando o pH da solução for maior que o pH_{pcz} o adsorvente apresenta carga líquida superficial negativa. O pH_{pcz} do CAEPN é demonstrado na Figura 16.

Figura 16 – pH_{pzc} do CAEPN

Fonte: Autor, 2019

Conforme pode ser visto na Figura 16, o valor de pH_{pzc} para a CAEPN é 3,65. Indicando o caráter ácido da superfície do carvão ativado. De acordo com Castilla (2004) *apud* da Silva (2012) carvões ácidos tem pH_{pzc} menor do que sete (7), enquanto que os carvões básicos apresentam pH_{pzc} maior que 7.

O valor de pH_{pzc} encontrado para o CAEPN nesse estudo corroboram com os resultados obtidos pela análise de FTIR e método de Boehm apresentados nas secções 5.1.5 e 5.1.6, respectivamente.

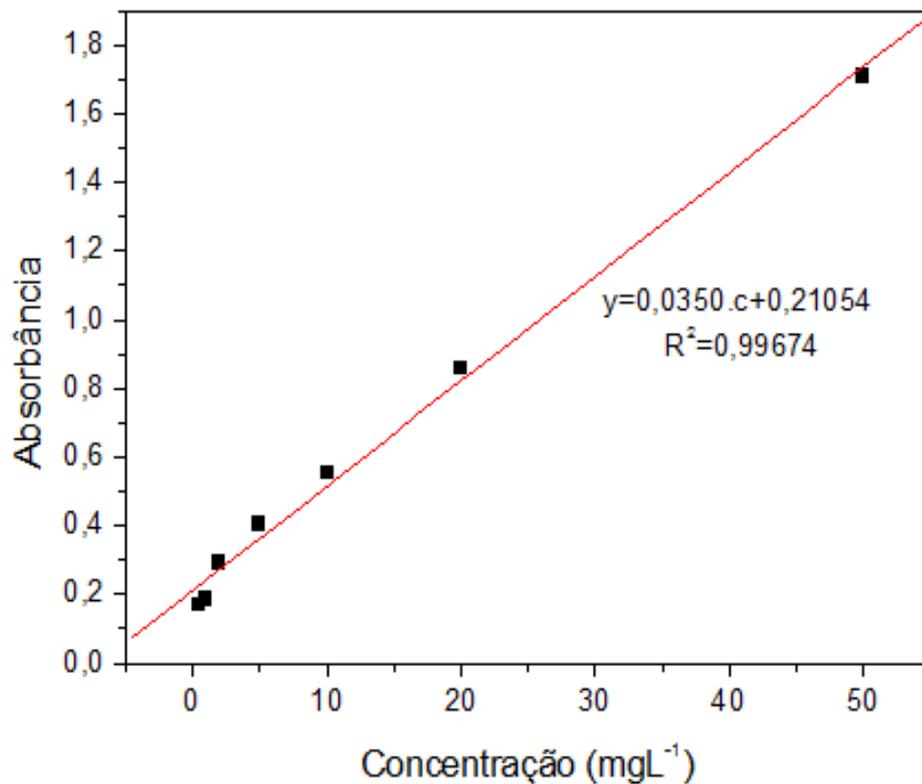
5.1.8 Estudos de adsorção da cafeína e 2-Nitrofenol no CAEPN

Os ensaios de adsorção foram realizados em triplicata, para o qual foram avaliados os seguintes parâmetros: pH da solução, quantidade massa de adsorvente, tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato e concentração inicial do adsorvato.

5.1.8.1 Análise quantitativa dos contaminantes emergentes cafeína e 2-Nitrofenol

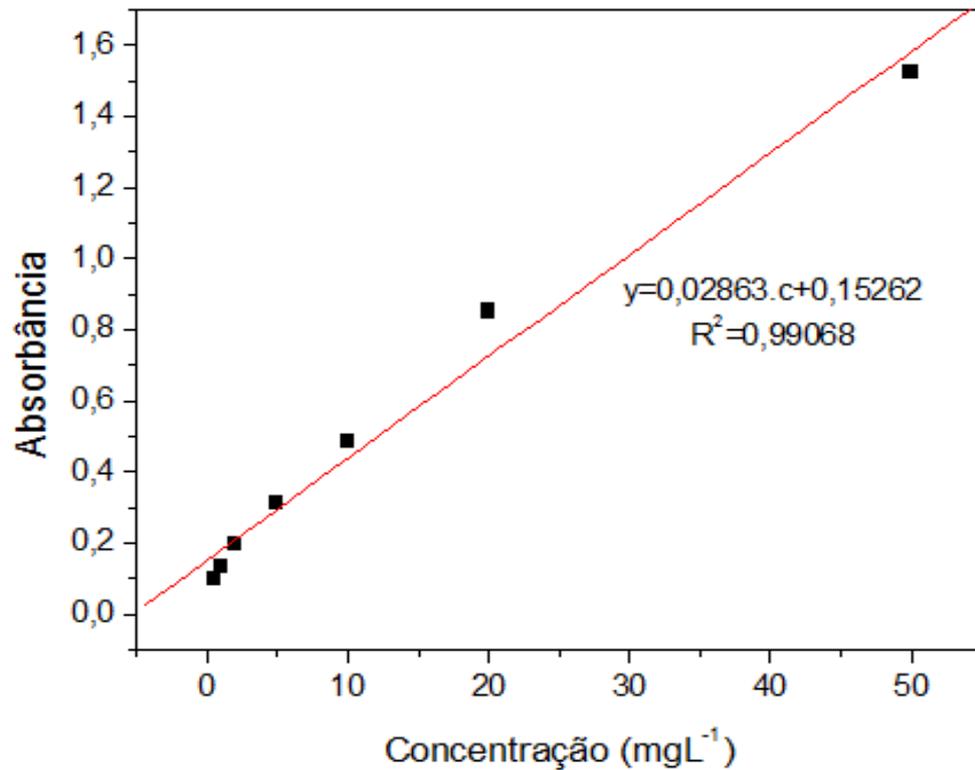
A análise quantitativa dos contaminantes emergentes cafeína e 2-nitrofenol em solução aquosa foi realizada mediante a construção de uma Curva Analítica com soluções padrões de (CAF) e (2NF) em diferentes concentrações (mg L^{-1}) obedecendo a linearidade da lei de Beer-Lambert. As concentrações de (CAF) e (2NF) em solução foi determinada através da espectrometria na região do UV- Visível com base considerando o comprimento de onda de máxima absorção da cafeína em 273 nm e para 2-nitrofenol em 278 nm. As Figuras 17 e 18 mostram as curvas de analíticas obtidas para os contaminantes emergentes CAF e 2NF com os seus respectivos valores de coeficiente de determinação (R^2).

Figura 17 - Curva analítica de soluções cafeína



Fonte: Autor, 2019

Figura 18 - Curva analítica de soluções 2-Nitrofenol



Fonte: Autor, 2019

As curvas de análíticas dos contaminantes emergentes estudados (CAF) e (2NF) apresentam um coeficiente de determinação (R^2) de 0,99674 e 0,99068 respectivamente. Com base na curvas analíticas estimou-se o limite de detecção (LD) e limite de Quantificação (LQ) para a (CAF) e (2NF). O Limite de Detecção (LD) representa a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada com exatidão. Os limites de detecção encontrados foram $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ para (CAF) e $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ para (2NF) e foram determinados pela equação a equação 17:

$$LD = \frac{3,3 \cdot \sigma}{b} \quad (17)$$

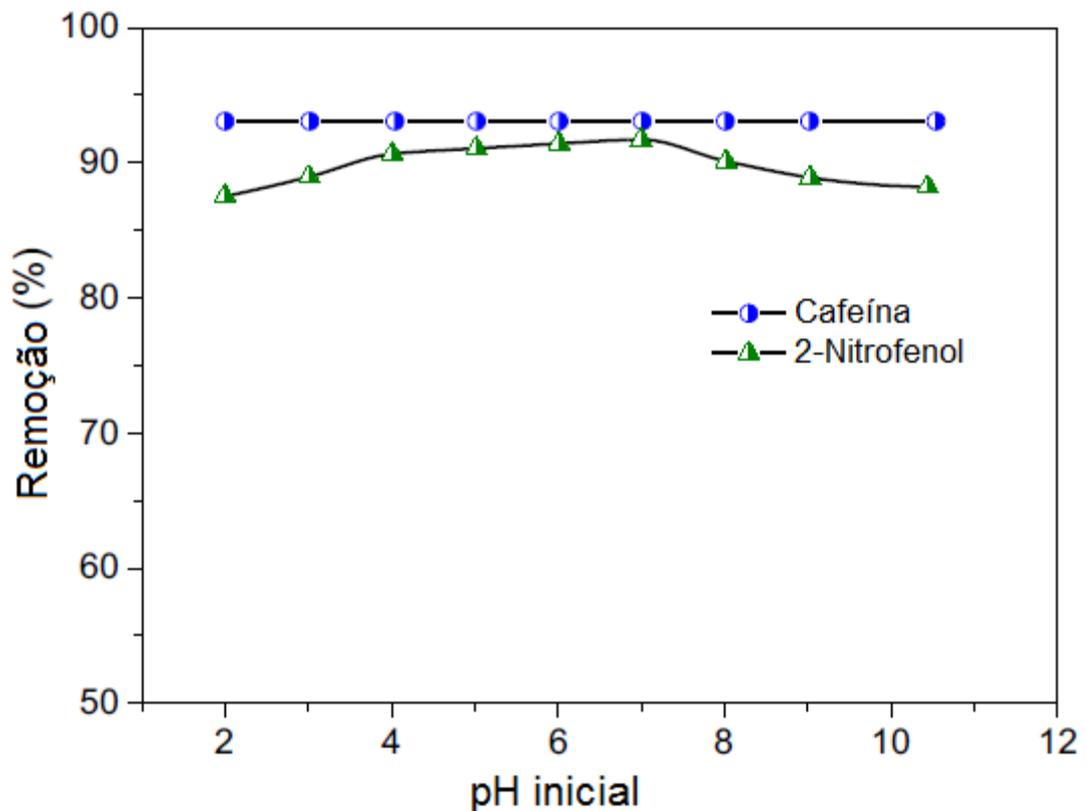
Limite de quantificação (LQ) consiste na menor quantidade de um analito que pode ser detectada com exatidão e precisão. Os limites de quantificação encontrados (CAF) e (2NF) foram $0,30 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente e foram determinados segundo a Equação 18:

$$LQ = \frac{10 \cdot \sigma}{b} \quad (18)$$

5.1.8.2 Influência do pH da solução na adsorção de CAF e 2NF

O pH da solução de adsorvato é um dos principais fatores que pode influenciar no processo de adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos (ROVANI, 2015). O efeito do pH inicial da solução na porcentagem de remoção dos contaminantes emergentes cafeína (CAF) e 2-Nitrofenol (2NF) ($200,0 \text{ mg L}^{-1}$) utilizando o carvão CAEPN foi investigado dentro faixa de pH da solução de (2,0 -10,5), concentração de $200,0 \text{ mg L}^{-1}$ de (CAF) e (2NF), massa de adsorvente de 30,0 mg, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de contato de 60 minutos. Os resultados são apresentados na figura 19.

Figura 19 - Efeito do pH na capacidade de remoção de $200,0 \text{ mg L}^{-1}$ dos contaminantes emergentes (CAF) e (2NF) em 30,0 mg de CAEPN durante 60 minutos.



Fonte: Autor, 2019

Analisando os resultados da Figura 19, fica evidente que a adsorção da CAF no CAEPN não é influenciado pelo pH da solução. Observa-se também que adsorção do 2 NF no CAEPN é levemente afeta com pH da solução quando comparado com adsorção da cafeína. Quando o pH inicial da solução aumenta de 2,0 para 7,0, a porcentagem de remoção do (2NF) aumenta de 87 % para 91,0% ou seja praticamente constante (variação ~4%). No

intervalo de pH de 8,0 para 10,5 a porcentagem de remoção do (2NF) diminui de 90% para 88% ou seja praticamente constante (variação ~2%). Portanto, podemos assumir que pH não influencia no processo de adsorção da CAF e 2NF no CAEPN. Este resultado nos mostra que o efeito eletrostático não serve para explicar o mecanismo de adsorção de cafeína e 2-nitrofenol no CAEPN.

Os prováveis mecanismos de adsorção de contaminantes emergentes que pode ocorrer no carvão ativado CAEPN são forças van der Waals (interações de dispersão, forças de London), ligações hidrogênio e interações π - π (DOS REIS et al., 2017; SAUCIER et al., 2017). A adsorção de contaminantes orgânicos emergentes em carvão ativado pode ocorrer devido a interações π - π (o elétrons π dos anéis aromáticos de cafeína e 2-nitrofenol com os elétrons π dos aromáticos presentes na superfície do CAEPN), formação de complexo doador receptor com a superfície grupos carbonilo (doadores de elétrons) presentes no superfície carvão e o anel aromático dos compostos orgânicos emergentes que atua como acceptor de elétrons (DOS REIS et al., 2017; SAUCIER et al., 2017).

5.1.8.3 Influência da quantidade de massa de adsorvente na remoção de CAF e 2NF

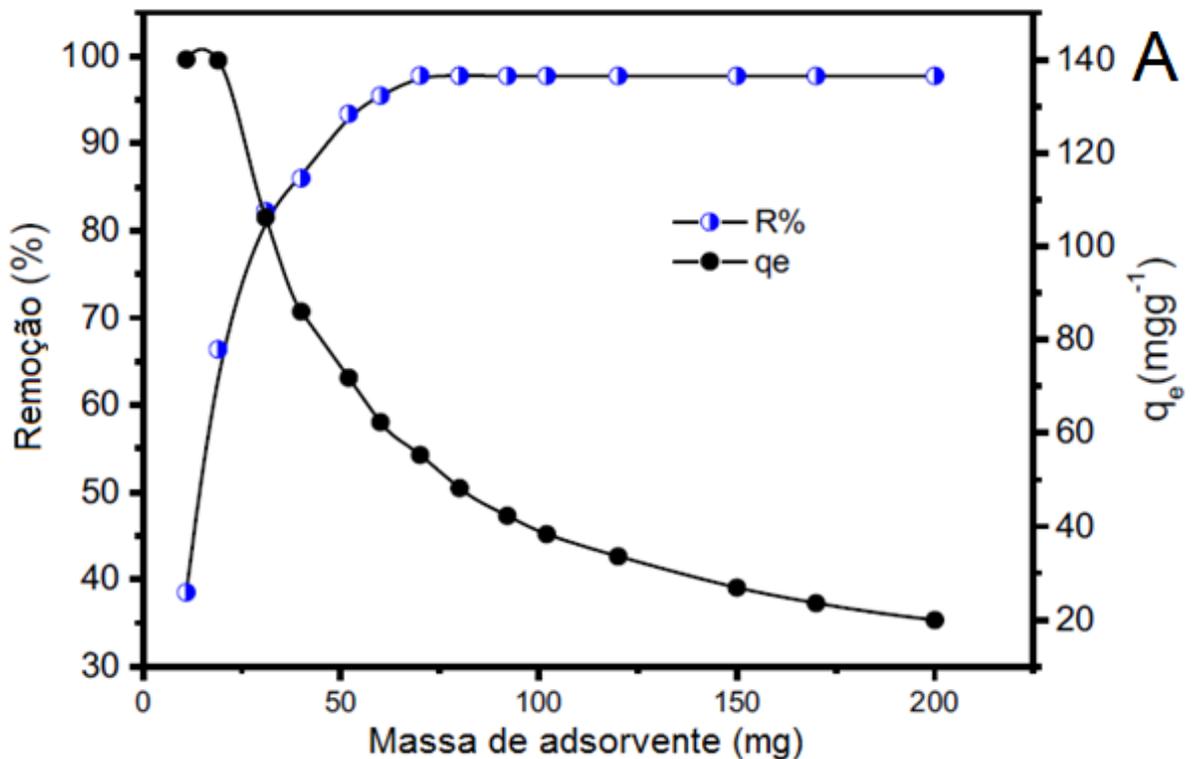
O efeito da quantidade de massa de adsorvente para remoção dos contaminantes emergentes (CAF) e (2NF) foi investigada utilizando variadas quantidade de massas de adsorvente CAEPN entre (10,0 mg e 200,0 mg) e fixando outros parâmetros: 20 mL de solução de (CAF) e (2NF) com concentração inicial (200 mg/L), pH (7), tempo de contato (60min) e velocidade de agitação (150 rpm).

O efeito da quantidade de massa de adsorvente CAEPN na capacidade de adsorção dos contaminantes emergentes (CAF) e (2NF) é demonstrada nas Figuras 20 A e 20 B, respectivamente. Quando a massa de adsorvente foi aumentada de 10,0 para 70,0 mg, observou-se um aumento na porcentagem de remoção de 38,5 para 97,8% e 40,9 para 98,9% para cafeína e 2-nitrofenol, respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento na área superficial de adsorvente, onde há o aumento de sítios de adsorção disponíveis para adsorção do adsorvato (ALENCAR et al., 2012). Acima de 70 mg, a porcentagem de remoção permaneceu praticamente constante. Ao analisarmos a diminuição na capacidade de adsorção à medida que a aumentamos a massa do adsorvente pode-se inferir duas coisas. Em primeiro lugar, a redução nos valores q pode ser atribuída a agregação de partículas, devido a grande massa de adsorvente utilizada a adicionada. Esta agregação acarreta uma diminuição na área total da superfície do carvão ativado e um aumento no

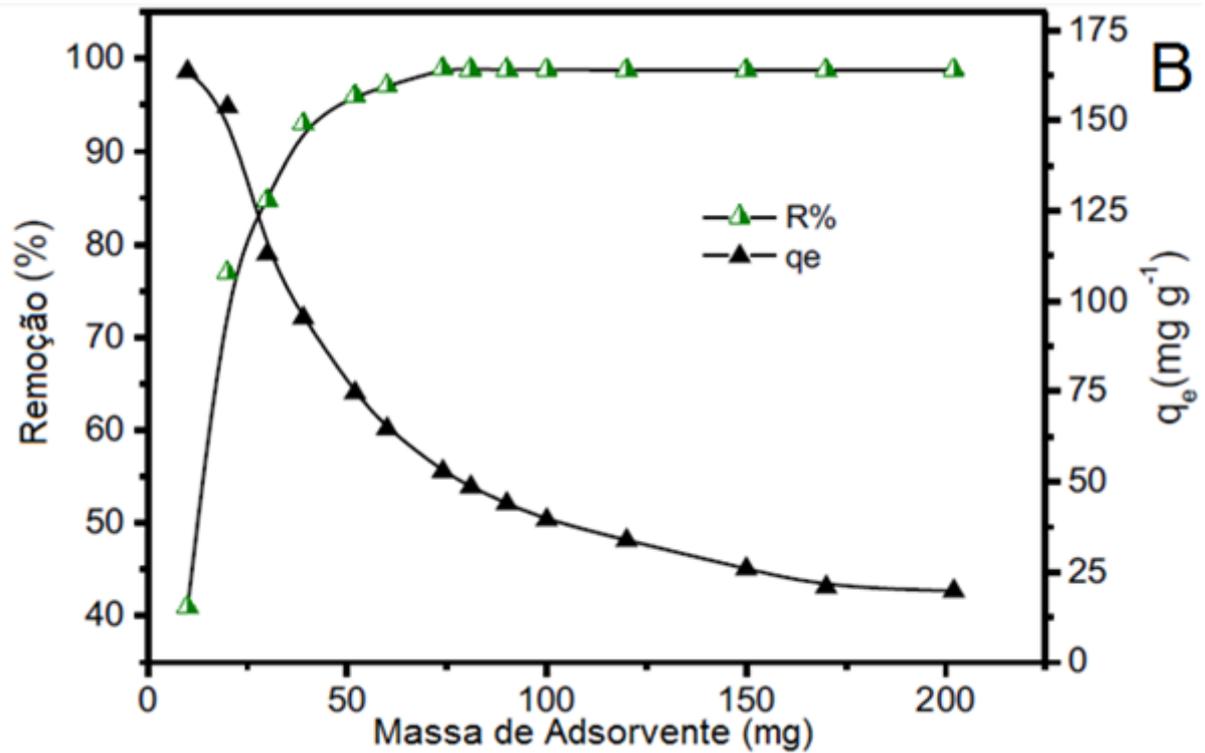
comprimento do caminho difusional (ALENCAR et al., 2012). Em segundo lugar, pode ocorrer insaturações de sítios de adsorção durante o contato do adsorvente com o adsorbato, visto que tanto volume quanto a concentração do adsorbato são mantidas constantes (ALENCAR et al., 2012).

Foi observado que a quantidade mínima de 70,0 mg de CAEPN se obtém maior porcentagem de remoção e maior capacidade de adsorção que foram 97,8% e 55,31 mg g⁻¹ para CAF e 98,9% e 52,86 mg g⁻¹ para 2NF.

Figura 20- Efeito da quantidade de massa de adsorvente para remoção (A) cafeina e (B) 2-Nitrofenol utilizando CAEPN. Condições: $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 7$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor, 2019

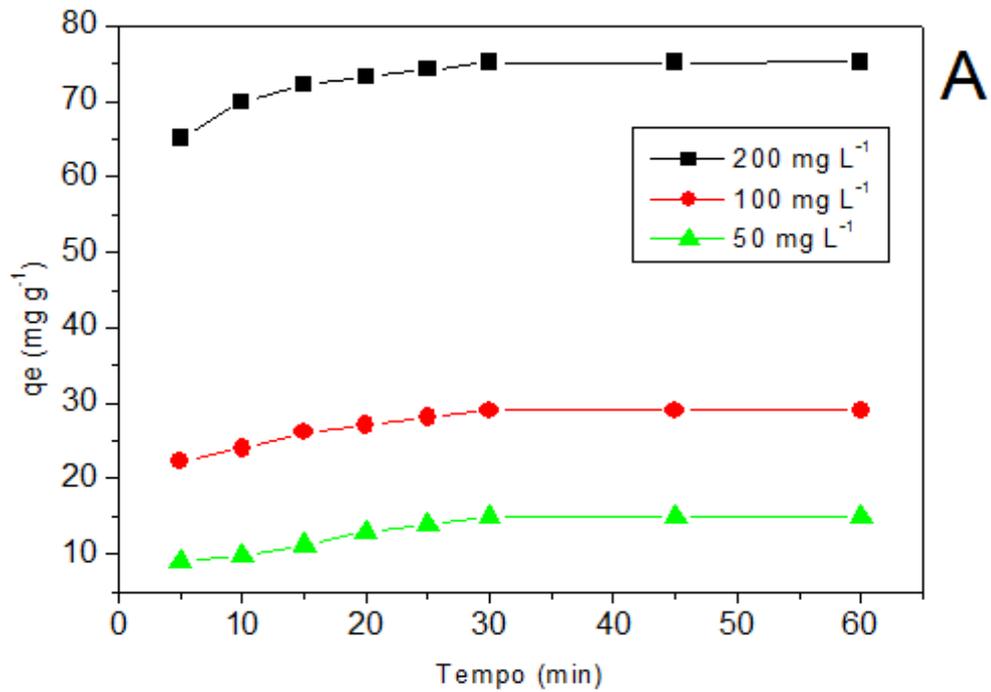


Fonte: Autor, 2019

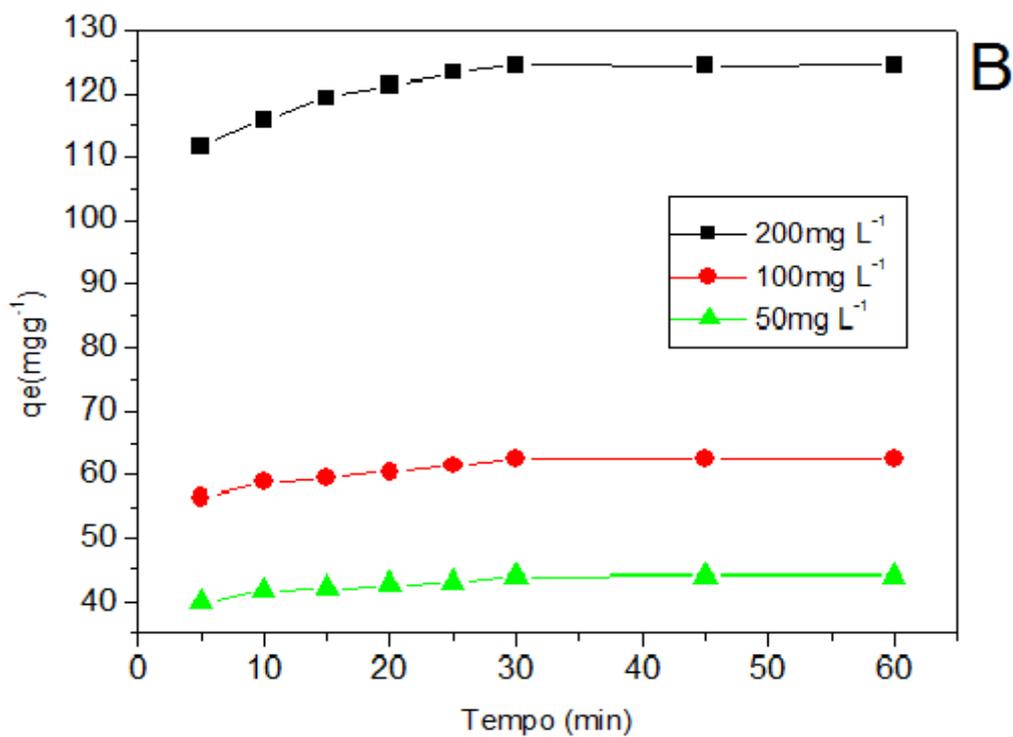
5.1.8.4 Influência do tempo de contato e concentração inicial dos contaminantes emergentes (CAF) e (2NF)

O efeito do tempo de contato na adsorção dos contaminantes emergentes (CAF) e (2NF) foram estudados utilizando uma quantidade fixa de CAEPN (70mg) com diferentes concentração inicial de (CAF) e (2NF) variando de 50 a 200 mg L^{-1} , com diferentes tempo de contato variando de 5 a 60min, $\text{pH} = 7$. A capacidade adsorptiva de CAEPN para remoção dos contaminantes emergentes (CAF) e (2NF) em função do tempo é demonstrada nas Figuras 21A e 21B.

Figura 21- Efeito do tempo de contato na adsorção (A) cafeína e (B) 2-Nitrofenol utilizando CAEPN. Condições: $C_0= 50.0\text{mg L}^{-1}$, 100.0mg L^{-1} , 200mg L^{-1} ; $m= 70\text{ mg}$; $\text{pH} = 7$ e $T= 25$ °C.



Fonte: Autor, 2019



Fonte: Autor, 2019

Analisando os perfis das curvas obtidas nas Figuras 21 A e 21 B verifica-se que a adsorção dos contaminantes emergentes CAF e 2NF no CAEPN apresenta três estágios de adsorção. Um estágio inicialmente rápido que ocorre nos primeiros 15 minutos, outro estágio moderado até 25 minutos, e um terceiro estágio de adsorção constante acima de 30 minutos de tempo contato (FILHO, 2017). Este comportamento pode ser explicado pela disponibilidade dos sítios ativos presentes na superfície do carvão ativado.

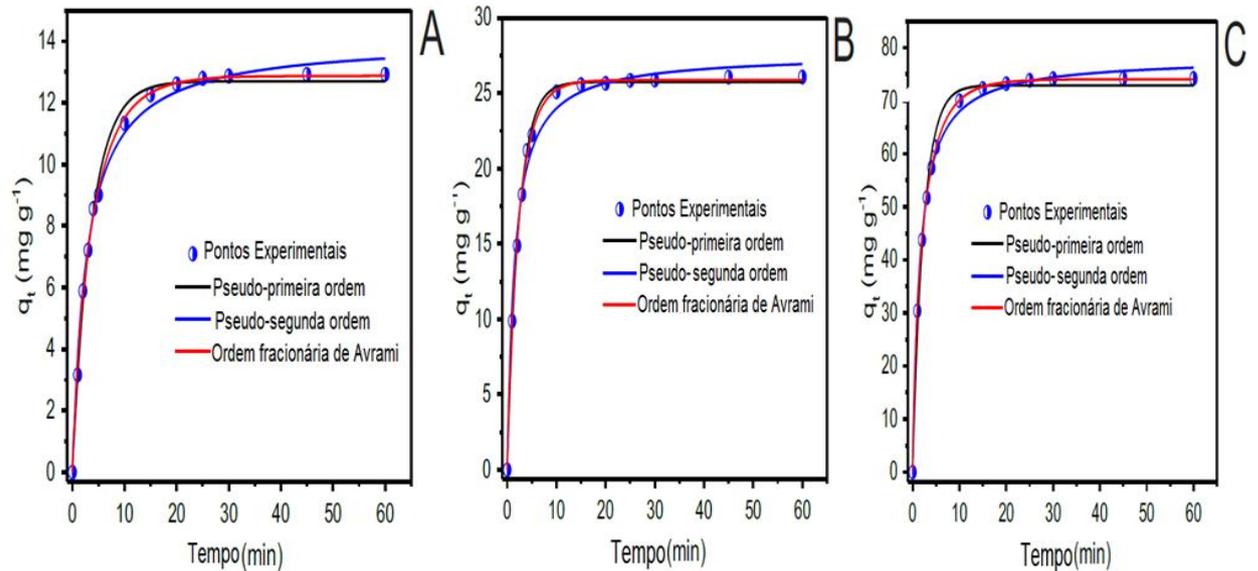
Com o aumento do tempo de contato ocorre uma menor disponibilidade de sítios ativos presentes na superfície do carvão ativado, a medida que estes vão sendo ocupados pelas moléculas dos contaminantes emergentes em solução, mantendo praticamente constante a capacidades máximas de adsorção de CAF e 2NF no CAEPN com o aumento do tempo de contato (30 – 60 min). O tempo mínimo para estabelecer a condição de equilíbrio foi de 30 minutos para ambas moléculas.

Em relação ao efeito da concentração inicial dos contaminantes emergentes (CAF) e (2NF) na capacidade de adsorção verifica-se que um aumento nos valores de q_e de $9,01 \text{ mg g}^{-1}$ para $65,1 \text{ mg g}^{-1}$ e de 40 mg g^{-1} para $111,67 \text{ mg g}^{-1}$ de adsorvente para (CAF) e (2NF) respectivamente, quando as concentrações iniciais em soluções de ambos contaminantes aumentaram de $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ para $200,0 \text{ mg L}^{-1}$. Este comportamento pode ser explicado devido a aumento de forças motrizes. Este resultado está de acordo com resultados encontrados na literatura (SILVEIRA et al., 2014; NAVEEN et al., 2011).

5.1.8.5 Estudos cinéticos de adsorção dos contaminantes emergentes CAF e 2NF no CAEPN

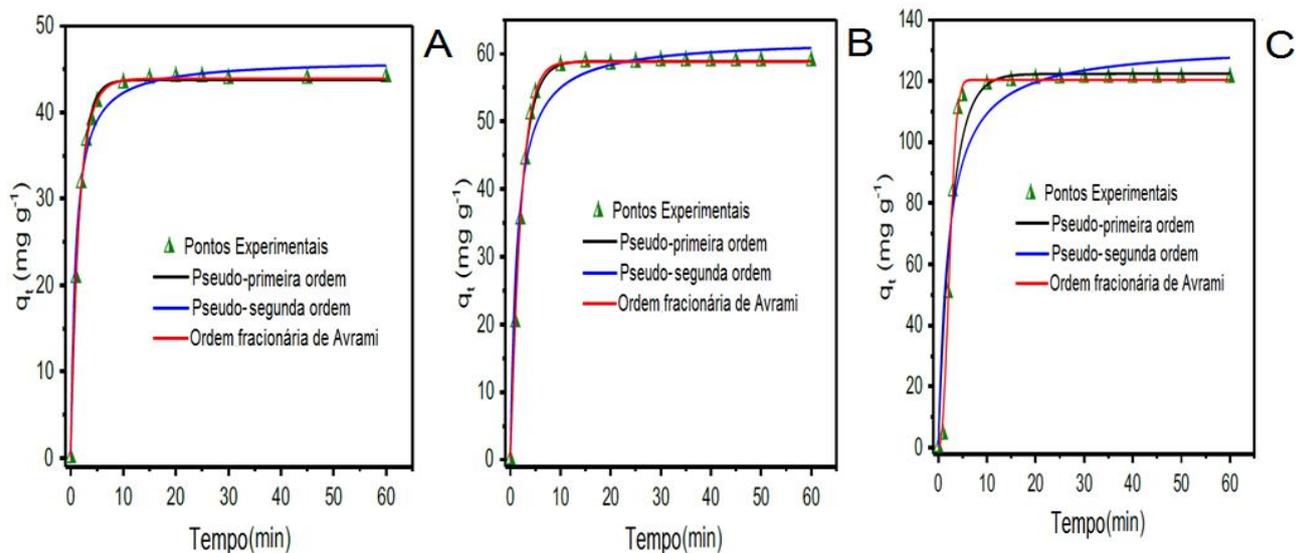
A fim de investigar a cinética de adsorção da cafeína e do 2-Nitrofenol na superfície do CAEPN foram utilizados os modelos cinéticos não-lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem fracionária de Avrami. Os ensaios cinéticos foram realizados na temperatura de 25°C e pH 7,0 a massa de adsorvente de 70,0 mg, em três diferentes concentrações iniciais de CAF e 2NF ($50,0$, $100,0$ e $200,0 \text{ mg L}^{-1}$). As curvas cinéticas de adsorção são mostrados nas Figuras 22 (A,B,C) para cafeína e nas Figuras 23 (A,B,C) para o 2-nitrofenol.

Figura 22 - Modelos cinéticos de Pseudo - primeira ordem, Pseudo - segunda ordem e ordem fracionária de Avrami para adsorção cafeína com concentração inicial de (A) 50,0, (B) 100,0 e (C) 200,0 mg L⁻¹ no CAEPN nas condições: pH = 7,0, massa de adsorvente de 70,0 mg e temperatura 25 °C.



Fonte: Autor, 2019

Figura 23 - Modelos cinéticos de Pseudo - primeira ordem, Pseudo - segunda ordem e ordem fracionária de Avrami para adsorção 2-Nitrofenol com concentração inicial de (A) 50,0, (B) 100,0 e (C) 200,0 mg L⁻¹ no CAEPN nas condições: pH = 7,0, massa de adsorvente de 70,0 mg e temperatura 25 °C.



Fonte: Autor, 2019

A Tabela 4 apresenta os parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos. A adequação dos modelos foi determinada por análise dos valores coeficiente de determinação ajustado

(R^2_{Adj}) e desvio padrão dos resíduos (SD) (THUE et al., 2018; UMPIERRES et al., 2017; PROLA et al., 2013). Os Valores de SD inferiores e de R^2_{adj} altos indicam menor disparidade entre os valores teóricos e experimentais q e, portanto, o modelo de adsorção adequado. (THUE et al., 2018; UMPIERRES et al., 2017; PROLA et al., 2013).

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos de adsorção (CAF) e (2NF) no CAEPN. Condições: $C_0=50,0; 100,0$ e $200,0 \text{ mg L}^{-1}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH } 7,0$, massa de de adsorvente $70,0 \text{ mg}$

	Cafeína (mg L^{-1})			2-Nitrofenol (mg L^{-1})		
Concentração inicial	50,0	100,0	200,0	50,0	100,0	200,0
Pseudo- Primeira ordem						
q_e (mg g^{-1})	12,70	25,75	72,89	43,75	58,94	122,4
K_1 (min^{-1})	0,2732	0,4295	0,4288	0,6242	0,4667	0,3522
$T_{1/2}$ (min)	2,532	1,614	1,616	1,110	1,485	1,968
R^2_{adj}	0,9948	0,9978	0,9901	0,9986	0,9986	0,9306
SD (mg g^{-1})	0,3044	0,3755	2,221	0,4927	0,6306	11,06
BIC	- 25.40	- 19.94	26.27	- 12.88	- 8.573	83.09
Pseudo- Segunda ordem						
q_e (mg g^{-1})	14,06	27,60	78,10	46,14	62,21	132,1
K_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	0,0258	0,02405	0,00857	0,02370	0,01220	0,003632
	3		5			
$T_{1/2}$ (min)	2,754	1,507	1,493	0,9147	1,317	2,084
R^2_{adj}	0,9944	0,9898	0,9971	0,9861	0,9719	0,8776
SD (mg g^{-1})	0,3186	0,8082	1,196	1,528	2,873	14,69
BIC	- 24.22	- 0.01411	10.17	16.54	39.95	92.17
Ordem fracionária de Avrami						
q_e (mg g^{-1})	12,88	25,87	74,05	43,91	58,79	120,4
K_{AV} (min^{-1})	0,2600	0,4299	0,4259	0,6323	0,4632	0,3664
n_{AV}	0,8426	0,8882	0,7391	0,9063	1,111	2,350
$T_{1/2}$ (min)	2,489	1,540	1,430	1,055	1,552	2,335
$T_{0,95}$ (min)	14,14	8,000	10,36	5,305	5,799	4,353
R^2_{adj}	0,9981	0,9993	0,9999	0,9994	0,9998	0,9962
SD (mg g^{-1})	0,1858	0,2174	0,1826	0,3186	0,2418	2,582
BIC	- 36.91	- 32.83	- 37.37	- 22.89	- 37.66	38.12

Os resultados apresentados na Tabela 4 indicaram que o modelo cinético de Ordem fracionária de Avrami melhor se ajustou aos dados cinéticos obtidos, apresentando menores valores de SD (variando de 0,1826 a 0,2554 mg g⁻¹ para cafeína e de 0,2414 a 2,582 mg g⁻¹ para 2-nitrofenol) e maiores valores de R²_{adj} (0,9981–0,9999 para cafeína e 0,9962–0,9994 para o 2-nitrofenol) para todas as concentrações iniciais, quando comparados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Além disso, verificou-se que os valores encontrados de q_e na ordem fracionária eram mais próximos dos valores experimentais de q_e, quando comparado com todos os outros modelos cinéticos. Estes resultados indicam que o modelo cinético de ordem fracionária de Avrami é o mais adequado para descrever o processo de adsorção de CAF e 2NF.

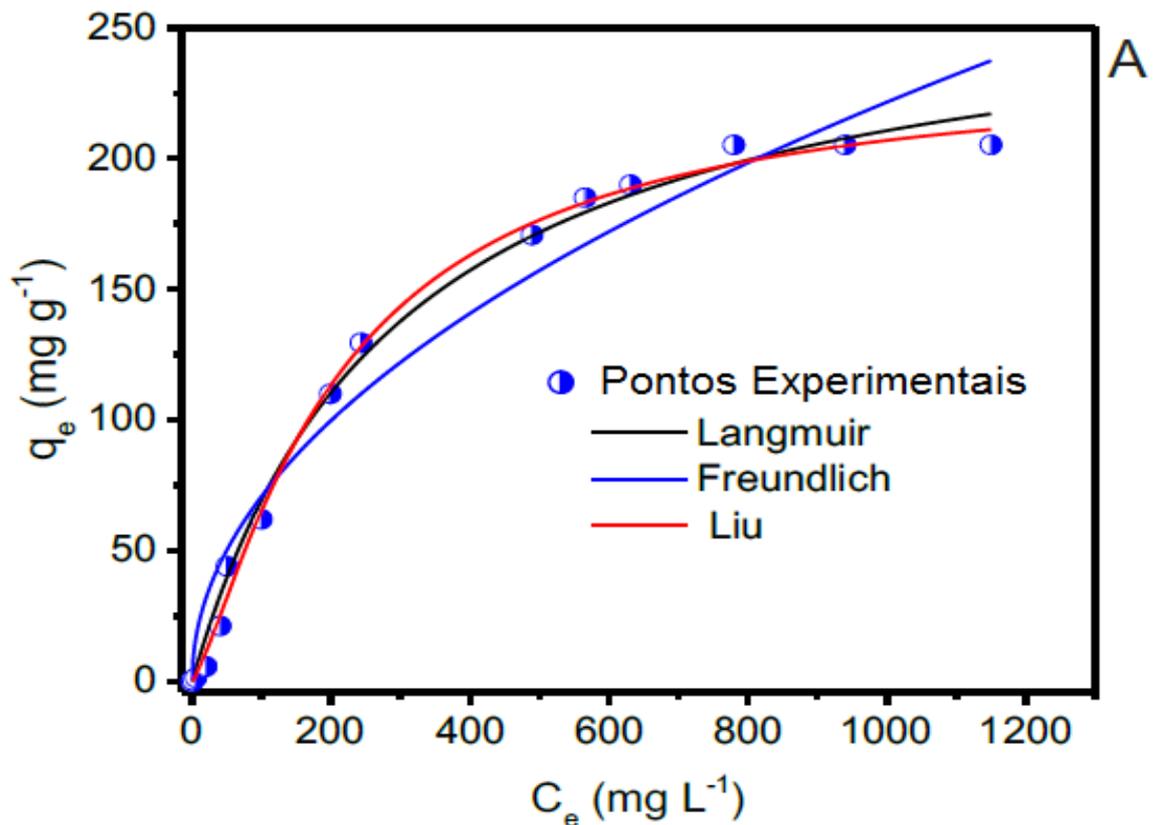
O modelo cinética de ordem fracionária de Avrami tem sido empregado com sucesso para explicar vários processos cinéticos de diferentes adsorventes e adsorvatos. O expoente de Avrami (n_{AV}) é um número fracionário relacionado com as possíveis alterações do mecanismo de adsorção que ocorre durante este processo (LOPES et al., 2003). Em vez de seguir apenas uma cinética de ordem inteira, o mecanismo de adsorção pode seguir várias ordens cinéticas que são alteradas durante o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. (AMAVISCA, 2012). O expoente n_{AV} é uma resultante da cinética de ordem múltipla do processo de adsorção (AMAVISCA, 2012).

Considerando que as unidades das constantes dos modelos cinéticos são diferentes, é difícil comparar este parâmetro para os diferentes modelos cinéticos. Entretanto, neste trabalho, os valores de BIC, t_{1/2} e t_{0,95} são apresentados na Tabela 4. O Critério de Informação Bayesiano (BIC) é um critério de avaliação de modelos e o que obter menor valor BIC deve ser escolhido (SCHWARZ et al., 1978). t_{1/2} e t_{0,95} são tempos necessários para atingir 50% e 95% do valor de q_e, respectivamente. Considerando que o modelo cinético de ordem fracionária de Avrami foi o melhor modelo que se ajustou aos dados experimentais, o tempo necessário para atingir 95% do valor de q_e foi 15 min para CAF e 6 min para 2NF. Portanto, o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi fixado em 30min, assim garantiu-se que o equilíbrio fosse alcançado quando moléculas de CAF e 2NF, mesmo em altas concentrações, interagissem com o adsorvente.

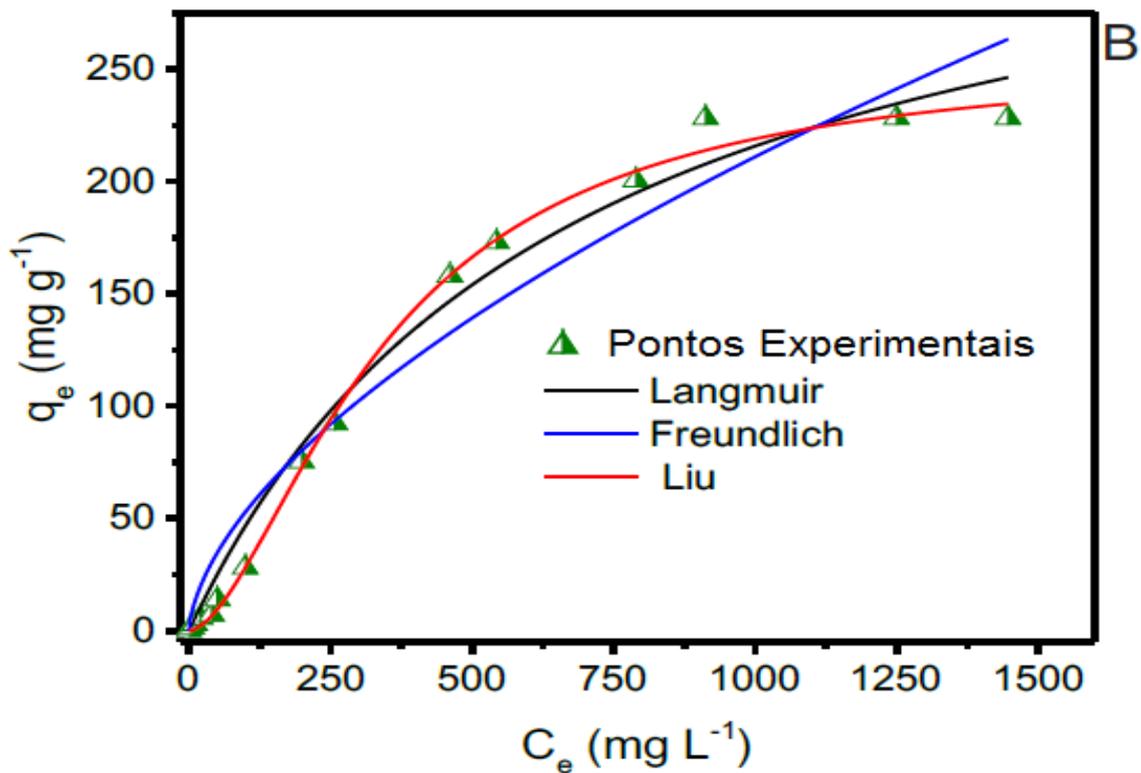
5.1.8.6 Estudos equilíbrio de adsorção dos contaminantes emergentes CAF e 2NF no CAEPN

A fim de entender o mecanismo de adsorção da cafeína e do 2 nitrofenol na superfície do CAEPN foram utilizados os modelos de equilíbrio não-lineares de Langmuir, Freundlich, Liu. Os ensaios equilíbrio foram realizados a 25°C nas seguintes condições experimentais: pH 7,0, massa de adsorvente de 70,0 mg e tempo de contato 30 min. As curvas de equilíbrio de adsorção são mostrados nas Figuras 24 (A) para CAF e 24 (B) para o 2NF. A Tabela 5 apresenta os parâmetros de ajuste dos modelos equilíbrio.

Figura 24 - Isotermas de equilíbrio (A) CAF e (B) 2NF utilizando CAEPN. Condições: pH = 7,0, massa adsorvente de 70,0 mg, tempo de contato de 30 minutos e temperatura 25°C



Fonte: Autor, 2019



Fonte: Autor, 2019

Tabela 5 - Parâmetros das isotermas de equilíbrio de adsorção (CAF) e (2NF) no CAEPN nas seguintes condições (pH = 7,0; massa de adsorvente de 70,0 mg, tempo de contato 30 minutos e temperatura de 25 °C)

Modelos não lineares	Cafeína	2-Nitrofenol
Langmuir		
Qmax (mg g ⁻¹)	272,3	360,5
KL (L mg ⁻¹)	0,003414	0,0001492
R ² _{adj}	0,9935	0,9843
SD (mg g ⁻¹)	6,946	11,98
BIC	64.12	80.46
Freundlich		
KF (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/nF})	7,236	3,332
nF	2,019	1,665
R ² _{adj}	0,9577	0,9504
SD (mg g ⁻¹)	17,71	21,28
BIC	92.20	97.71
Liu		
Qmax (mg g ⁻¹)	235,5	255,8

Kg (L mg ⁻¹)	0,004717	0,002895
nL	1,2750	1,680
R ² _{adj}	0,9965	0,9969
SD (mg g ⁻¹)	5,119	5,285
BIC	56.48	57.43

Os resultados apresentados na Tabela 5 indicaram que o modelo de isoterma de Liu foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando menores valores de SD (5,119 e 5,285 mg g⁻¹, para cafeína e 2-Nitrofenol, respectivamente) quando comparado com o modelo de isoterma de Langmuir (os valores SD foram 6,946 e 11,98 mg g⁻¹, para CAF e 2NF respectivamente) e modelo de isoterma de Freundlich (SD foram 17,71 para CAF e 21,28 mg g⁻¹ 2NF.). O modelo de Liu obteve maiores valores R²_{adj} (0,9965 para CAF e 0,9969 para 2NF), quando comparados com os modelos de Langmuir (R²_{adj} foram 0,9935 e 0,9843 para CAF e 2NF respectivamente) e Freundlich, (R²_{adj} foram 0,9577par CAF e 0,9504 para 2NF). Além disso, para complementar as comparações de diferentes modelos de isotermas com diferentes números de parâmetros, foi utilizado critério de informação Bayesiano (BIC) (SCHWARZ et al., 1978) . O modelo de Liu obteve menores valores BIC quando comparados com os modelos de Lagmuir e Freundlich. Considerando o modelo de isoterma Liu, o melhor modelo para descrevendo os dados de equilíbrio dos dois contaminantes emergentes, a capacidade máxima de adsorção (Qmax) obtida foram 235,5 para cafeína e 255,8 mg g⁻¹ para 2-nitrofenol.

O modelo de isoterma de Liu é uma combinação entre os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Hill. Este modelo prevê que os sítios ativos do adsorvente não podem possuir mesma energia, portanto as moléculas do adsorvato podem ocupar sítios ativos preferenciais e pode ocorrer saturação desses ativos ao contrário do modelo de isotermas Freundlich (THUE, 2017) .

6. CONCLUSÕES

No presente estudo, o carvão ativado foi preparado a partir de biomassa de *Eragrostis plana* Nees (EPN) pelo método de ativação química e por pirólise em forno micro-ondas. O cloreto de zinco foi utilizado como o agente ativador químico com taxa de impregnação na proporção de 1:1 (biomassa: ZnCl_2) para o preparo da pasta. A pasta foi seca e em seguida pirolisada em forno micro-ondas com potência de 1300w e tempo de 5,30 min sob fluxo de nitrogênio. Posteriormente, a amostra carbonizada foi lixiviada com HCl 6,0 mol L^{-1} para eliminação dos compostos inorgânicos. O carvão ativado obtido foi denominado de CAEPN. O CAEPN apresenta alta área superficial ($1251 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e alto volume total de poros ($0,7296 \text{ g cm}^{-3}$). Com base no volume de microporos e no volume total de poros, pode ser possível afirmar que 80,49% do volume de poros de CAEPN é devido aos mesoporos, e apenas 19,51% são devidos a microporos. A curva de distribuição do tamanho de poros obtida pelo método BJH revelou que o CAEPN apresenta uma distribuição de tamanho de poros na faixa de 2,3 nm a 28,0 nm sendo assim considerado um material mesoporoso. MEV mostrou que a CAEPN possui uma superfície heterogênea irregular e alta rugosidade com presença de cavidades. A análise de FT-IR confirma a presença de grupos funcionais como (O-H), (C=O)O, (C-O) e (C-H), na superfície do CAEPN. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos pela titulação de Boehm e pHpcz. A titulação de Boehm explica a predominância de grupos ácidos na superfície do CAEPN. O pHPCZ do CAEPN encontrado foi de 3,65. A quantidade de massa de adsorvente necessária para obtenção das máximas capacidades de adsorção dos contaminantes emergentes (CAF) e (2NF) foram de 70,0 mg / 20,0 mL. O tempo requerido para estabelecer o equilíbrio adsorvente-adsorvato foi de 30,0 minutos. A cinética de adsorção do CAF e 2NF no CAEPN foi melhor descrita pelo modelo de ordem fracionária de Avrami. Os estudos de equilíbrio mostram que o modelo matemático de Liu é o que melhor explica a adsorção do CAF e 2NF no CAEPN. Considerando o modelo de Liu as capacidades máximas de adsorção (Q_{max}) foram de 235,5 e 255,8 mg g^{-1} para CAF e 2NF, respectivamente, em condições otimizadas de adsorção. Por meio dos resultados obtidos neste trabalho pode-se confirmar que *Capim annoni* (*Eragrostis plana* Nees) mostrou ser um excelente material precursor para a preparação de carvão ativado por ativação química. O carvão ativado de *Eragrostis plana* Nees mostrou ser um eficiente adsorvente para a remoção de cafeína e 2-Nitrofenol solução aquosa.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos, sugere-se para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Preparar o CAEPN utilizando outras partes da planta de capimannoni tais como raízes e sementes;
- Utilizar outros agentes ativadores e outros métodos de pirolise para a síntese do CAEPN;
- Aplicar o CAEPN para remoção de outros contaminantes orgânicos emergentes.

8. REFERENCIAL BIBLIOGRAFICO

ABICHEQUER, A. D.; BICCA, A. M. O.; MEDEIROS, C. M. O.; SARAIVA, K. M. Crescimento e distribuição de raízes de capim-annoni-2 e do campo nativo: vantagem competitiva do capim-annoni-2?. **Pesquisa Agropecuaria Gaúcha Porto Alegre**, v.15, n.1, p.7-12, 2009.

ALENCAR, W. S.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; DOS SANTOS, B.D., CALVETE, T.; DA SILVA, E.A.; ALVES, C. N. Application of Aqai Stalks as Biosorbents for the Removal of the Dye Procion Blue MX-R from Aqueous Solution. **Separation Science and Technology**, v.47, p.513–526, 2012.

ALFAYA, H.; SUÑÉ, L.N. P.; SIQUEIRA, C. M. G.; DA SILVA, D. J.S.; DA SILVA, J. B.; PEDERZOLLI, E. M.; LÜEDER, W.E. Efeito da Amonização com Uréia sobre os Parâmetros de Qualidade do Feno do Capim-Annoni 2 (*Eragrostis plana* Nees). **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.31, n.2, p.842-851, 2002.

ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A.F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3381–S3393, 2017.

ÁLVAREZ, S.; RIBEIRO, R.S.; GOMES, H.T.; SOTELO, J.L.; GARCÍA, J. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. **Chemical Engineering Research And Design**, v.9, n.5, p. 229–238, 2015.

ALVES, T. C.; CABRERA-CODONY, A.; BARCELÓ, D.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; PINHEIRO, A.; GONZALEZ-OLMOS, R. Influencing factors on the removal of pharmaceuticals from water with micro-grain activated carbon. **Water Research**, v.144, p. 402-412, 2018.

AO, W.; FUA, J.; MAO, X.; KANG, Q.; RAN, C.; LIU, Y.; ZHANG, H.; GAO, Z.; LI, J.; LIU, G.; DAÍ, J. Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.92, p. 958–979, 2018.

ARENA, N.; LEE, J.; CLIFT, R. Life Cycle Assessment of activated carbon production from coconut shells. **Journal of Cleaner Production**, v. 125, p. 68-77, 2016.

ARROYO-GÓMEZ, J.J.; VILLARROEL-ROCHA, D.; DE FREITAS-ARAÚJO, K.C.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; SAPAG, K. Applicability of activated carbon obtained from peach stone as an electrochemical sensor for detecting caffeine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 822, p.171–176, 2018.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. Atkins' Physical Chemistry. 8^o Edition. Oxford University Press. 2006

AZNAR, Javier Sánchez. **Characterization of activated carbon produced from coffee residues by chemical and physical activation**. 2011. 66f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) , Estocolmo, Suécia, 2015.

BARRIOS, J.A.; BECERRIL, E.; DE LEÓN, C.; BARRERA-DÍAZ, C.; JIMÉNEZ, B. Electrooxidation treatment for removal of emerging pollutants in wastewater sludge. **Fuel**, v. 149, p. 26–33, 2015.

BARRERA-DIAZ, C.E.; FRONTANA-URIBE, B.A.; RODRIGUEZ-PENA, M.; GOMEZ-PALMA, J.C.; BILYEU, B. Integrated advanced oxidation process, ozonation-electron degradation treatments, for nonylphenol removal in batch and continuous reactor. **Catalysis Today**, v. 305, p.108-116, 2018.

BASHEER, A. A. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. **Journal of Molecular Liquids**, v.261, p.583–593, 2018

BAZZO, Alexandre. **Aplicação e caracterização do caroço de abacate (*Persea americana mill*) como adsorvente na remoção de violeta cristal**. 2015. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

BELTRAME, K.K.; CAZETTA, A.L.; DE SOUZA, P. S.C.; SPESSATO, L.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p. 64–71, 2018

BENDZ, D.; PAXEUS, N. A.; GINN, T. R.; LOGE, F. J. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hoje River in Sweden. **Journal of Hazardous Materials**, v.122, p. 195–204, 2005.

BHATNAGAR, A., ANASTOPOULOS, I. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: a review. **Chemosphere**, v.168, p.885–902, 2017.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no Meio Ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p.523-530, 2003.

BITTENCOURT, H.V.H; BONOME, L.T.S; TREZZI, M.M; VIDAL, R.A; LANA, M.A. Seed germination ecology of *Eragrostis plana*, an invasive weed of south American pasture lands. **South African Journal of Botany**, v.109, p.246-252, 2017.

BLANACHARD, G. ; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v.18, p. 1501–1507, 1984.

BRETANHA, M.S.; ROCHEFORT, M. C. DOTTO, G. L.; LIMA, E. C.; DIAS, S. L.P.; PAVAN, F.A. Punica granatum husk (PGH), a powdered biowaste material for the adsorption of methylene blue dye from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, p. 1–11, 2014.

BEZERRA, Alexandre Freire. **Carvão ativado de endocarpo de coco da baía produzido em forno micro-ondas** . 2012. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós –Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

BIRON, Camille. **Caroço de Azeitona (*Olea Europea L.*): Preparação, caracterização e sua aplicação como biossorvente na remoção do corante Violeta de Metila de solução aquosa**. 2016. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós –Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2016.

BORTOLUZZI, Blenda Medeiros Agostinho. **Remoção dos corantes azul de metileno e cristal violeta de solução aquosa utilizando epicarpo (casca) de uva Niágara rosada (*Vitis Labrusca*) como adsorvente.** 2015. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós – Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2015.

BRUM, S. S. ; BIANCHI, M. L., da SILVA, V. L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; de Oliveira, L. C. A. Preparação e Caracterização de Carvão Ativado Produzido a Partir de Resíduos do Beneficiamento do Café. **Química Nova**, v. 31, p. 1048-1052, 2008

CAI, M-J.; LIN, Y-P. Effects of effluent organic matter (EfOM) on the removal of emerging contaminants by ozonation. **Chemosphere**, v.151 p.332-338, 2016.

CAMACHO, Eveline da Silva. **Utilização de biomassas vegetais na remoção de corantes presentes em solução aquosas.** 2006. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós – Graduação em Química, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2006.

CARDOSO, Natalí Farias. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos.** 2012. 120 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CARLSSON, C.; JOHANSSON, A-K.; ALVAN, G.; BERGMAN, K.; KUHNER, T. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. **Science of the Total Environment**, v. 364, p. 67–87, 2006.

CHANG, B-V.; FAN, S-N.; TSAI, Y-C.; CHUNG, Y-L.; TU, P-X.; YANG, C-W. Removal of emerging contaminants using spent mushroom compost. **Science of the Total Environment**, v. 634, p.922–933, 2018.

CHAUKURA, N.; MAMBA, B. B.; MISHRA, S. B. Porous materials for the sorption of emerging organic pollutants from aqueous systems: The case for conjugated microporous polymers. **Journal of Water Process Engineering**, v.16, p. 223–232, 2017.

CHEN, R.; JIANG, H.; LI, Y-Y. Caffeine degradation by methanogenesis: Efficiency in anaerobic membrane bioreactor and analysis of kinetic behavior. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p.444–452, 2018.

CZECH, B.; HOJAMBERDIEV, M. UVA- and visible-light-driven photocatalytic activity of three-layer perovskite Dion-Jacobson phase $\text{CsBa}_2\text{M}_3\text{O}_{10}$ (M = Ta, Nb) and oxynitride crystals in the removal of caffeine from model wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.324, p. 70–80, 2016.

DALAI, C.; JHA, R.; DESAI, V.R. Rice Husk and Sugarcane Baggase Based Activated Carbon for Iron and Manganese Removal. **Aquatic Procedia**, v. 4, p. 1126 – 1133, 2015.

DANALIOĞLU, S. T.; BAYAZIT, Ş. S.; KUYUMCU, Ö.K.; SALAM, M. A. Efficient removal of antibiotics by a novel magnetic adsorbent: Magnetic activated carbon/chitosan (MACC) nanocomposite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 240, p.589–596, 2017.

DA SILVA, Lícia Aparecida. **Avaliação do uso de serragem de madeira tratada com ácido como bioadsorvente para a remoção de Diclofenaco de Sódio em meio aquoso**. 2015. 109 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2015

DA SILVA, Niléia Cristina. **Remoção de Antibióticos da Água Por Meio do Processo de Adsorção em Carvão Ativado**. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, São Paulo, Ilha Solteira, 2012

DOLAKSIZ, Y. E.; TEMEL, F.; TABAKCI, M. Adsorption of phenolic compounds onto calix[4]arene-bonded silica gels from aqueous solutions. **Reactive and Functional Polymers**, v.126, p. 27-35, 2018

DO NASCIMENTO, R. F; DE LIMA, A.C.A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Fortaleza: Imprensa Universitária**, p.256, 2014.

DOTTO, G.L.; SANTOS, J.M.N.; RODRIGUES, I.L.; ROSA, R.; PAVAN, F.A.; LIMA, E.C. Adsorption of methylene blue by ultrasonic surface modified chitin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.446, p.133–140, 2015.

DOS REIS, Glaydson Simões. **Preparação, caracterização e aplicação de adsorventes à base de lodo de esgoto sanitário e polissiloxanos para a remoção de poluentes orgânicos de efluentes aquosos**. 2016. 150 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

ELIZALDE-GONZALES, M.P.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. Guava seeds as a adsorbent and as a precursor of carbon for the adsorption of acid dyes. **Bioresource Technology**, v.100, p. 2111–2117, 2009.

FARD, M.A.; BARKDOLL, B. Using recyclable magnetic carbon nanotube to remove micropollutants from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p.193–202, 2018.

FEIER, B.; FLOREA, A.; CRISTEA, C.; SÂNDULESCU, R. Electrochemical detection and removal of pharmaceuticals in waste Waters. **Current Opinion in Electrochemistry**, 2018.

FERNANDES; A.N.; GIOVANELA, M.; ALMEIDA, C. A. P.; ESTEVES, V. I.; SIERRA, M. M. D.; GRASSI, M. T. Remoção dos hormônios 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1526-1533, 2011.

FERREIRA, N.R.; DE MEDEIROS, R. B.; SOARES, G.L.G. Potencial Alelopático do Capim-Annoni-2 (*Eragrostis plana* Nees) na Germinação de Sementes de Gramíneas Perenes Estivais. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 30, n. 2, p. 043-050, 2008.

FILHO, A.C.D; MAZZOCATO, A.C.; DOTTO, G.L.; THUE, P.S.; PAVAN, F.A. Eragrostis plana Nees as a novel eco-friendly adsorbent for removal of crystal violet from aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 19909–19919, 2017.

FILHO, Augusto Cezar Dotta. **Capim-Annoni (*Eragrotis plana* Nees) in natura para remoção do corante Violeta de Metila 10 B de solução aquosa.** 2017. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós –Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2017.

FISCHER, A.; LAAK , T. ; BRONDERS, J.; DESMET, N.; CHRISTOFFELS, E.; WEZEL, A.V; HOEK, J. P.V Decision support for water quality management of contaminants of emerging concern. **Journal of Environmental Management**, v. 193, p.360-372, 2017.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. Z. **The Journal of Physical Chemistry**, v.57, p.385-470, 1906

FOCHT, T.; MEDEIROS, R.B. Prevention of natural grassland invasion by *Eragrostis plana* Nees using ecological management practices. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.41, n.8, p.1816-1823, 2012.

FU, K.; YUE, Q.; GAO, B.; WANG, Y.; LI, Q. Activated carbon from tomato stem by chemical activation with FeCl₂. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 529, p. 842-849, 2017.

GAFFNEY, V. J.; CARDOSO, V.V.; RODRIGUES, A.; FERREIRA, E.; BENOLIEL, M. J.; ALMEIDA, C. M. M. Análise de fármacos em águas por SPE-UPLC-ESI-MS/MS. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p.138-149, 2014.

GANZENKO, O.; OTURAN, N.; HUGUENOT , D.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. Removal of psychoactive pharmaceutical caffeine from water by electro-Fenton process using BDD anode: Effects of operating parameters on removal efficiency. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 987–995, 2015.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G. ; NADAL, M.; PLOEG, M. V.; ZEE, S.E.A.T.M.V, RITSEMA, C.J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v.3, n.1, p. 57-65, 2015.

GOERTZEN, S.L.; THERIAULT, K.D.; OICKLE, A.M.; TARASUK, A.C.; ANDREAS, H.A. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and end point determination. **Carbon**, v.48, p. 1252–1261, 2010.

GOULART, I.C.G.R., MEROTTO JUNIOR, A., PEREZ, N.B. ; KALSING, A. Controle de Capim-Annoni-2 (*Eragrostis Plana*) com Herbicidas Pré-Emergentes em Associação com Diferentes Métodos de Manejo do Campo Nativo. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 27, n. 1, p. 181-190, 2009.

GRUCHLIK, Y.; LINGE, K.; JOLL, C. Removal of organic micropollutants in waste stabilisation ponds: A review **Journal of Environmental Management**, v. 206, p.202-214, 2018.

GUIDO, A.; HOSS, D.; PILLAR, V.D. Exploring seed to seed effects for understanding invasive species Success. **Perspectives in Ecology and Conservation**, v.15, p. 234–238, 2017.

GUO, Z.; ZHANG, A.; ZHANG, J.; LIU, H.; KANG, Y.; ZHANG, C. An ammoniation-activation method to prepare activated carbon with enhanced porosity and functionality. **Powder Technology**, v. 309, p. 74–78, 2017.

HARO, Nathalia Krummenauer. **Remoção dos fármacos Atenolol, Paracetamol e Ampicilina por adsorção em carvão ativado**. 2017. 153f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, p. 5–17, 2002.

HESAS, R.H.; DAUD, W.M.A.W.; SAHU, J.N.; ARAMI-NIYA; A. The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.100, p.1–11, 2013.

HIDAYU, A.R.; MUDA, N. Preparation and characterization of impregnated activated carbon from palm kernel shell and coconut shell for CO₂ capture. **Procedia Engineering**, v.148, p. 106 – 113, 2016.

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Sciences**, v. 20, p. 337-341, 1977.

HUANG, Y-F.; CHIUEH, P-T.; KUAN, W-H.; LO, S-L. Microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass: Heating performance and reaction kinetics. **Energy**, v. 100, p. 137-144, 2016.

INOSTROZA; P. A.; MASSEI, R.; WILD, R.; KRAUSS, M.; BRACK W. Chemical activity and distribution of emerging pollutants: Insights from a multi-compartment analysis of a freshwater system. **Environmental Pollution**, v. 231, p.339-347, 2017.

JONES, O.A.H.; VOULVOULIS, N.; LESTER J.N. The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilising activated sludge treatment. **Environmental Pollution**, v.145, p.738-744, 2007.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMEOLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 189-207, 2018.

KAPELEWSKA, J.; KOTOWSKA, U.; KARPIŃSKA, J.; KOWALCZUK, D.; ARCISZEWSKA, A.; ŚWIRYDO, A. Occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of emerging organic contaminants in leachates, groundwaters and wastewaters. **Microchemical Journal**, v.137, p. 292–301, 2018.

KASPERISKI, F. M.; LIMA, E.C.; UMPIERRES, C. S.; DOS REIS, G. S.; THUE, P.S.; LIMA, D.R.; DIAS, S.L.P. SAUCIER, C.; DA COSTA, J. B. Production of porous activated carbons from *Caesalpinia ferrea* seed pod wastes: Highly efficient removal of captopril from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v.197, p. 919-929, 2018.

KAUSHIK, A.; BASU, S.; SINGH, K.; BATRA, V.S.; BALAKRISHNAN, M. Activated carbon from sugarcane bagasse ash for melanoidins recovery. **Journal of Environmental Management**, v.200, p.29-34, 2017.

KHAN, A.; KHAN, A. A. P.; RAHMAN, M. M.; ASIRI, A. M.; INAMUDDIN, ALAMRY, K. A.; HAMED, S. A. Preparation and characterization of PANI@G/CWO nanocomposite for enhanced 2-nitrophenol sensing. **Applied Surface Science**, v.433, p. 696-704, 2018.

KHORMAEI, M.; NASERNEJAD, B.; EDRISI, M.; ESLAMZADEH, T. Copper Biosorption from Aqueous Solutions by Sour Orange Residue, **Journal of Hazardous Materials**, v.149, n.2, p.269-274. 2007.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substance, **Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar**, v.24, p. 1-39, 1898.

LAM, S.S.; LIEW, R. K.; WONG, Y. M.; YEK, N.Y.P.; MA, N. L.; LEE, C. L.; CHASE, H. A. Microwave-assisted pyrolysis with chemical activation, an innovative method to convert orange peel into activated carbon with improved properties as dye adsorbent. **Journal of Cleaner Production**, v.162, p.1376-1387, 2017.

LAMASTRA, L.; BALDERACCHI, M.; TREVISAN, M. Inclusion of emerging organic contaminants in groundwater monitoring plans. **Methods X**, v.3, p. 459–476, 2016.

LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v.40, p.1361–1403. 1918

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. Activated carbon from avocado seeds for the removal of phenolic compounds from aqueous solutions. **Desalination and Water Treatment**, v.71, p.168–181, 2017

_____; Saucier, C.; Lima, E.C.; dos Reis, G.S.; Umpierrez, C.S.; Mello, B.L.; Shirmardi, M.; Dias, S.L.P.; Sampaio, C.H. Activated carbons from avocado seed: optimisation and

application for removal of several emerging organic compounds. **Environmental Science and Pollution Research**, vol 25, n.8, p. 7647-7661, 2018.

LIMA, E.C.; ADEBAYO, M.A.; MACHADO, F.M. Chapter 3: kinetic and equilibrium models of adsorption, in Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications, Bergmann, C.P.; Machado, F.M. Eds. **Springer International Publishing**, p. 33–69, 2015.

Lin, A.Y-C.; Yu, T-H ; Lateef, S.K. Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1163–1169

LIU, Y.; XU, H.; YANG, S.F.; TAY, J.H. A general model for biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by aerobic granules. **Journal Biotechnology**, v.102, p.233-239, 2003.

LIU, Q-S.; ZHENG, T.; WANG, P.; GUO, L. Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. **Industrial Crops and Products**, v. 31, p. 233–238, 2010.

LIU, W.; LANGENHOFF, A.A.M.; SUTTON, N.B.; RIJNAARTS, H.H.M. Biological regeneration of manganese (IV) and iron (III) for anaerobic metal oxide-mediated removal of pharmaceuticals from water. **Chemosphere**, v. 208, p. 122-130, 2018.

LOPES, E.C.N; DOS ANJOS, F.S.C; VIEIRA, E.F.S CESTARI A.R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.263, p. 542–547, 2003

LOPEZ, B.; OLLIVIER, P.; TOGOLA, A.; BARAN, N.; GHESTEM, J-P. Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. **Science of the Total Environment**, v. 518–519, p.562–573, 2015.

LOPEZ-ORTIZ, C.M.; SENTANA-GADEA, I.; VARÓ-GALVAÑ, P.J.; MAESTRE-PEREZ,S.E.; PRATS-RICO, D. Effect of magnetic ion exchange (MIEX®) on removal of emerging organic contaminants. **Chemosphere**, v.208, p.433-440, 2018.

MACHADO, Fernando Machado. **Nanotubos de Carbono como Nanoadsorventes na Remoção de Corantes Sintéticos de Soluções Aquosas: Um Estudo Experimental e Teórico.** 2012 . 178 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012

MALISKA, ANA MARIA. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise.** UFSC, Santa Catarina, 2004.

MARTÍN, J.; ORTA, M. M.; MEDINA-CARRASCO, S.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Removal of priority and emerging pollutants from aqueous media by adsorption onto synthetic organo-functionalized high-charge swelling micas. **Environmental Research**, v.164, p.488–494, 2018.

MEDEIROS, R.B; FOCHT, T. Invasão, prevenção, controle e utilização do capimannoni 2 (*Eragrostis plana* Nees) no Rio Grande Sul, Brasil. **Pesquisa Agropecuária Gaúcha Porto Alegre**, v.13, p.105-114, 2007.

_____.; FOCHT, T.; MENEGON, L. L.; FREITAS, M.R. Seed longevity of *Eragrostis plana* Nees buried in natural grassland soil. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.43, n.11, p.561-567, 2014.

MENYA, E.; OLUPOT, P.W.; STORZ, H.; LUBWAMA, M.; KIROS, Y. Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review. **Chemical Engineering Research and Design**, v.129, p. 271-296, 2018.

MONTAGNER, C. C.; VIDALA, C; ACAYABAB, R.D. Contaminantes Emergentes em Matrices Aquáticas Do Brasil: Cenário Atual e Aspectos Analíticos, Ecotoxicológicos e Regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p.1094-1110, 2017.

MULROY A. Monitoring and Analysis of Water and Wastes. **Water Environment Technology**, v.13, n.2, p.32-36, 2001.

MURGOLO, S., YARGEAU, V.; GERBASI, R.; VISENTIN, F.; EL HABRA, N.; RICCO, G.; LACCHETTI, I.; CARERE, M.; CURRI, M. L.; MASCOLO, G. A new supported TiO₂

film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 103-111, 2017.

NAVEEN, N.; SARAVANAN, P.; BASKAR, G.; RENGANATHAN, S. Equilibrium and Kinetic Modeling on the Removal of Reactive Red 120 Using Positively Charged Hydrilla verticillata. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.42, n.3, p. 463-469, 2011.

NJOKU, V.O.; ISLAMA, M. A.; ASIF M.; HAMEED, B.H. Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p.172–180, 2014.

Norman Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances, 2018. www.norman-network.net

OICKLE, A.M.; GOERTZEN, S.L.; HOPPER, K.R.; ABDALLA, Y.O.; ANDREAS, H.A. Standardization of the Boehm titration: part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. **Carbon**, v.48, p. 3313–3322, 2010.

OUHAMMOU, M.; LAHNINE, L.; MGHAZLI, S.; HIDAR, N. ; BOUCHDOUG, M.; JAOUAD, A.; MANDI, L.; MAHROUZ, M. Valorisation of cellulosic waste basic cactus to prepare activated carbon. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, 2017.

PEZOTI, O. ; CAZETTA, A.L.; BEDIN, K.C.; SOUZA, L.S.; MARTINS, A.C.; SILVA, T.L.; SANTOS JÚNIOR, O. O., VISENTAINER, J.V. ; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778–788, 2016.

PI, Y.; LI, X.; XIA, Q.; WU, J.; LI, Z. Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs). **Chemical Engineering Journal**, v. 337, p. 351-371, 2018.

PTASZKOWSKA-KONIARZ, M.; GOSCIANSKA, J.; PIETRZAK, R. Synthesis of carbon xerogels modified with amine groups and copper for efficient adsorption of caffeine **Chemical Engineering Journal**, v. 345, p. 13-21, 2018.

PORTINHO, R.; ZANELLA, O.; FÉRIS, L.A. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 202, p. 178-187, 2017.

PROLA, L. D. T; ACAYANKA, E; LIMA, E. C; BESTETTI, C; SANTOS, W. O; PAVAN, F. A; DIAS, S. L. P; TARLEY, C. R. T. Application of aqai stalks as biosorbent for the removal of Evans Blue and Vilmafix Red RR-2B dyes from aqueous solutions. **Desalin. Water Treat.** 51, p. 4582-4592, 2013

PUCHANA-ROSETO, M.J.; ADEBAYO, M.A.; LIMA, E.C.; MACHADO, F.M.; THUE, P.S.; VAGHETTI, J.C.P.; UMPIERRES, C.S.; GUTTERRES, M. Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. **Colloid and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 504, p.105-115, 2016.

RAKÍĆ, V.; RAC, V.; KRMAR, M.; OTMAN, O.; AUROUX, A. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p.141-149, 2015.

RAMOS, P.H.; GUERREIRO, M.C.; de RESENDE, E.C.; GONÇALVES, M. Produção e Caracterização de Carvão Ativado Produzido a Partir do Defeito Preto, Verde, Ardido (Pva) do Café. **Química Nova**, v. 32, p.1139-1143, 2009.

REIS, J.C. L.; DE MORAES, P. V. D.; MONKS, P.L. Sucessão de culturas no controle da vegetação e banco de sementes do solo de capim-annoni-2 (*Eragrostis plana* Nees). **Pesquisa Agropecuária Gaúcha Porto Alegre**, v.14, n.2, p.143-149, 2008

RIBAS, Marielen Cozer. **Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais- estudos em batelada e coluna de leito fixo.** 2015. 159 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

RICHARDS, S.; WITHERS, P.J.A.; PATERSON, E.; MCROBERTS, C.W.; STUTTER, M. Removal and attenuation of sewage effluent combined tracer signals of phosphorus, caffeine and saccharin in soil. **Environmental Pollution**, v. 223, p. 277-285, 2017.

RIGOBELLO, E. S.; DANTAS, A. D.; DIBERNARDO, L.; VIEIRA, E. M. Removal of diclofenac by conventional drinking water treatment processes and granular activated carbon filtration. **Chemosphere**, v. 92, p. 184–191, 2013.

RODRÍGUEZ-GIL, J.L.; CÁCERES, N.; DAFOUZ, R.; VALCÁRCEL, Y. Caffeine and paraxanthine in aquatic systems: Global exposure distributions and probabilistic risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 612, p.1058–1071, 2018.

ROGERS, I. H.; BIRTWELL, I. K.; KRUZNYSKI, G. M. Organic extractables in municipal wastewater of Vancouver, British Columbia. **Canadian Journal Water Pollution Research**, v. 21, p. 187-204, 1986.

ROSAL, R.; RODRÍGUEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J.A.; MEZCUA, M.; HERNANDO, M.D.; LETÓN, P.; GARCÍA-CALVO, E.; AGÜERA, A. ; FERNÁNDEZ –ALBA, A.R. Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater. **Water Research**, v. 42, p. 3 7 1 9 – 3 7 2 8, 2 0 0 8.

ROVANI, Suzimara. **Preparo e Caracterização de Carvão e Carvão Ativado a Partir de Resíduos Agroindustriais e Aplicação na Remoção de Estrogênios**. 2015. 153f. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

ROYER, Betina. **Remoção de Corantes Textéis Utilizando Casca de Semente de Araucaria Angustifolia como Biossorvente**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SAYĞILI, H.; GÜZEL, F. High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: Process optimization, characterization and dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v.113, p. 995-1004, 2016.

SAUCIER, C.; ADEBAYO, M.A.; LIMA, E.C.; CATALUNA, R.; THUE, P.S.; PROLA, L.D.T.; PUCHANA-ROSETO, M.J.; MACHADO, F.M.; PAVAN, F.A.; DOTTO, G.L. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p.18–27, 2015.

SCHWARZ, G.E. Estimating the dimension of a model. **The Annals of Statistics**, v.6, p. 461–464, 1978.

SHARMA, B. M.; BEČANOVA, J.; SCHERINGER, M.; SHARMA, A.; BHARAT, G. K.; WHITEHEAD, P. G.; KLÁNOVÁ, J.; NIZZETTO, L. Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 1459–1467, 2019.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.

SILVA, Lícia Aparecida. **Avaliação do uso de serragem de madeira tratada com ácido como bioadsorvente para a remoção de Diclofenaco de Sódio em meio aquoso**. 2015. 109f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2015.

SILVEIRA, M.B.; PAVAN, F.A.; GELOS, N.F.; LIMA, E.C. DIAS, S.L.P. Punica granatum Shell Preparation, Characterization, and Use for Crystal Violet Removal from Aqueous Solution. **Clean Soil Air Water**, v.42, n.7, p.939–946, 2014.

SONI, U.; BAJPAI, J.; SINGH, S.K.; BAJPAI, A.K. Evaluation of chitosan-carbon based biocomposite for efficient removal of phenols from aqueous solutions. **Journal of Water Process Engineering**, v.16, p. 56–63, 2017.

SOPILNIAK, A.; ELKAYAM, R.; ROSSIN A.V.; LEV, O. Emerging organic pollutants in the vadose zone of a soil aquifer treatment system: Pore water extraction using positive displacement. **Chemosphere**, v.190, p. 383-392, 2018.

SOTELO, J. L.; OVEJERO, G.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GALÁN, J.; GARCÍA, J. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 443–453, 2014.

SOPHIA, C.A.; LIMA, E.C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p.1–17, 2018

SUHAS; CARROTT, P.J.M.; RIBEIRO CARROTT, M.M.L.; SINGH, R.; SINGH, L.P.; CHAUDHARY, M. An innovative approach to develop microporous activated carbons in oxidising atmosphere. **Journal of Cleaner Production**, v.156, p.549-555, 2017.

TAMBOSI, J. L.; DE SENA, R. F.; FAVIER, M.; GEBHARDT, W.; JOSÉ, H. J.; SCHRÖDER, H. F.; MOREIRA, R. F. P. M. Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes. **Desalination**, v. 261, p. 148–156, 2010.

TAHERAN, M.; NAGHDI, M.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R.Y. Emerging contaminants: Here Today, There Tomorrow!. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 10, p. 122-126, 2018.

THOMAS, K. V.; HILTON, M. J. The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, p. 436–444, 2004.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v.87, p.1051–1069, 2015.

THUE, P.S.; ADEBAYO, M.A.; LIMA, E.C.; SIELIECH, J.M.; MACHADO, F.M.; DOTTO, G.L.; VAGHETTI, J.C.P.; DIAS, S.L.P. Preparation, characterization and application of

microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 1067–1080, 2016.

_____, DOS REIS, G.S.; LIMA, E.C.; SIELIECHI, J.M.; DOTTO, G.L.; WAMBA, A.G.N.; DIAS, S.L.P.; PAVAN, F.A. Activated carbons from Sapelli Wood sawdust by microwave-heating process for o-cresol adsorption. **Research Chemical Intermediates**, v. 43, p. 1063–1087, 2017a.

_____, LIMA, E.C.; SIELIECHI, J.M.; SAUCIER, C.; DIAS, S.L.P.; VAGHETTI, J.C.P.; RODEMBUSCH, F.S.; PAVAN, F.A. Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 486, p.163–175, 2017b.

_____, SOPHIA, A.C.; LIMA, E.C.; WAMBA, A.G.N.; DE ALENCAR, W.S.; DOS REIS, G.S.; RODEMBUSCH, F.S.; DIAS, S.L.P. Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v.171, p. 30–44, 2018.

THUE, Pascal Silas. **Preparation and characterization of microwave–assisted activated carbons from biomass and application for the removal of Emerging Organic Contaminants (EOCs) in aqueous media**. 2017. 83 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

TIMUR, S.; KANTARLI, I.C.; ONENC, S.; YANIK, J. Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.89, p.129–136, 2010.

TOROPOVA, A.P.; TOROPOV, A.A.; BENFENATI, E.; CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; PASSONI, A.; ZUCCATO, E.; FANELLI, R. Quasi-SMILES as a tool to predict removal rates of pharmaceuticals and dyes in sewage. **Process Safety and Environmental Protection**, v.118, p. 227-233, 2018.

TORRELLAS, S. A.; LOVERA, R.G.; ESCALONA, N.; SEPÚLVEDA, C.; SOTELO, J. L.; GARCÍA, J. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v.279, p.788–798, 2015.

UMAR, A.; KIM, S-H.; KUMAR, R.; ALGARNI, H.; AL-ASSIRI, M.S. Platinum nanoparticles decorated carbon nanotubes for highly sensitive 2-nitrophenol chemical sensor **Ceramics International**, v. 42, n.7, p. 9257-9263, 2016.

UMPIERRES, C. S.; THUE, P.S.; LIMA, E. C. DOS REIS, G. S.; DE BRUM, I.A.S.; DE ALENCAR, W.S.; DIAS, S.L.P.; DOTTO, G.L. Microwave activated carbons from Tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions. **Environmental Technology**, v.39, n.9, p.1173-1187, 2018.

UNESCO WWDR The United Nations World Water Development Report. Wastewater: the untapped resource (2017)

VAN, K.L.; THI, T.T.L. Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 24, p. 191–198, 2014.

WANG, J.; SUN, Y.; JIANG, H.; FENG, J. Removal of caffeine from water by combining dielectric barrier discharge (DBD) plasma with goethite. **Journal of Saudi Chemical Society**, v.21, p.545–557, 2017.

WANG, Y.X.; NGO, H.H.; GUO, W.S. Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal. **Science of The Total Environment**, v.533, p. 32-39, 2015.

YAHYA, M.A; AL-QODAH, Z.; NGAH, C.W.Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.46, p.218–235, 2015.

YAKOUT, S.M.; EL-DEEN, G.S. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive Stones. **Arabian Journal of Chemistry**, v.9, p.S1155–S1162, 2016.

YANG, F.; SUN, L.; XIE, W.; JIANG, Q.; GAO, Y.; ZHANG, W.; ZHANG, Y. Nitrogen-functionalization biochars derived from wheat straws via molten salt synthesis: an efficient adsorbent for atrazine removal. **Science of Total Environment**, v.607, p.1391–1399, 2017.

YANG, K.; PENG, J.; SRINIVASAKANNAN, C.; ZHANG, L.; XIA, H.; DUAN, X. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. **Bioresource Technology**, v.101, p.6163–6169, 2010.

YAGMUR, E.; TURKOGLU, S.; BANFORD, A.; AKTAS, Z. The relative performance of microwave regenerated activated carbons on the removal of phenolic pollutants. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 1109-1117, 2017.

ZHANG, J.; GAO, J.; CHEN, Y.; HAO, X.; JIN, X. Characterization, preparation, and reaction mechanism of hemp stem based activated carbon. **Results in Physics**, v.7, p.1628–1633, 2017.

ZHANG, M.; RESENDE, F.L.P.; MOUTSOGLU, A.; RAYNIE, D.E. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.98, p.65–71, 2012.

ZHAO, L.; DENG, J.; SUN, P.; LIU, J.; JI, Y.; NAKADA, N.; QIAO, Z.; TANAKA, H.; YANG, Y. Nanomaterials for treating emerging contaminants in water by adsorption and photocatalysis: Systematic review and bibliometric analysis. **Science of the Total Environment**, v. 627 p.1253–1263, 2018.

ZWIENER, C.; FRIMMEL, F. H. Oxidative Treatment of Pharmaceuticals in Water. **Water Research**, v. 34, n. 6, p. 1881-1885, 2000