

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**

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

**MARIENE ROCHEFORT CUNHA**



1896  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
UFRGS

**CARVÕES ATIVADOS DE *BUTIÁ CATARIENSIS* PREPARADO POR PIRÓLISE  
EM FORNO CONVENCIONAL COM ATIVAÇÃO QUÍMICA E APLICAÇÃO NA  
REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES DE SOLUÇÃO AQUOSA**

**Porto Alegre, RS**

**2024**

**MARIENE ROCHEFORT CUNHA**

**CARVÕES ATIVADOS DE *BUTIÁ CATARIENSIS* PREPARADO POR PIRÓLISE  
EM FORNO CONVENCIONAL COM ATIVAÇÃO QUÍMICA E APLICAÇÃO NA  
REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES DE SOLUÇÃO AQUOSA**

Tese de doutorado submetida ao programa de Pós-Graduação Stricto sensu em Engenharias de Minas, Metalúrgica e Materiais - PPGE3M, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito para obtenção do Título de Doutor em Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Eder C. Lima

**Porto Alegre, RS**

**2024**

### CIP - Catalogação na Publicação

Cunha, Mariene Rochefort  
CARVÕES ATIVADOS DE BUTIÁ CATARIENSIS PREPARADO POR  
PIRÓLISE EM FORNO CONVENCIONAL COM ATIVAÇÃO QUÍMICA E  
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES DE  
SOLUÇÃO AQUOSA / Mariene Rochefort Cunha. -- 2024.  
160 f.  
Orientador: Eder Claudio Lima.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2024.

1. Carvão Ativado. 2. Butiá . 3. Adsorção. 4.  
Remoção de Contaminantes Emergentes. 5. Remoção de  
fármacos (captopril e maleato de enalapril). I. Lima,  
Eder Claudio, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).



ATA Nº 672

ATA DE DEFESA DE TESE

Ao vigésimo dia do mês de dezembro de 2023, às catorze horas, em Ambiente Virtual pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, realizou-se a defesa da Tese de Doutorado de **M. Sc. Mariene Rochefort Cunha**, intitulada “**Carvão Ativado de *Butia catariensis* Preparado por Pirólise em Forno Convencional com Ativação Química e Aplicação na Remoção de Contaminantes Emergentes de Solução Aquosa**”. A Comissão Examinadora, presidida pelo orientador da candidata, Prof. Dr. Éder Cláudio Lima (PPGE3M/UFRGS), constituiu-se dos seguintes membros: Prof. Dr. Irineu Antônio Schadach de Brum (PPGE3M/UFRGS), Dra. Marina Teixeira Laranjo (IQ/UFRGS), Dr. Fernando Marchioro Kasperiski (UCSPA) e Prof. Dr. Fernando Machado Machado (UFPel). Após a apresentação da candidata pelo Presidente da Comissão, a mesma expôs seu trabalho de tese, sendo, logo a seguir, arguida pelos membros da Comissão Examinadora. A candidata prestou esclarecimentos sobre sua tese, respondendo às perguntas formuladas. Às horas e minutos, a Comissão Examinadora procedeu ao julgamento do trabalho. Consultados individualmente, os membros da Comissão Examinadora justificaram e emitiram os seguintes pareceres: Prof. Dr. Irineu Antônio Schadach de Brum aprovada \_\_\_\_\_, Dra. Marina Teixeira Laranjo aprovada \_\_\_\_\_, Dr. Fernando Marchioro Kasperiski aprovada \_\_\_\_\_ e Prof. Dr. Fernando Machado Machado aprovada \_\_\_\_\_. Desta forma e de acordo com o regimento interno do PPGE3M a tese foi aprovada \_\_\_\_\_ e considerada adequada para a concessão do título de “**Doutora em Engenharia – Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais**”. A candidata deve efetuar as correções indicadas pelos examinadores dentro do prazo regimental. O professor Éder Cláudio Lima agradeceu aos membros da comissão Examinadora pela presença e colaboração recebida, quando foi lida a presente Ata, que vai assinada por todos os membros da Comissão Examinadora, orientador e aluna.

Documento assinado digitalmente  
gov.br EDER CLAUDIO LIMA  
Data: 20/12/2023 15:03:07-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Éder Cláudio Lima

Documento assinado digitalmente  
gov.br MARINA TEIXEIRA LARANJO  
Data: 22/12/2023 07:54:51-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Dra. Marina Teixeira Laranjo

Documento assinado digitalmente  
gov.br FERNANDO MACHADO MACHADO  
Data: 20/12/2023 18:55:43-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Fernando Machado Machado

Documento assinado digitalmente  
gov.br IRINEU ANTONIO SCHADACH DE BRUM  
Data: 20/12/2023 17:23:00-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Irineu Antônio Schadach de Brum

Documento assinado digitalmente  
gov.br FERNANDO MARCHIORO KASPERISKI  
Data: 21/12/2023 10:32:07-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Dr. Fernando Marchioro Kasperiski



M. Sc. Mariene Rochefort Cunha

## **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. Eder Claudio Lima, por ter aceitado ser o meu orientador, pela oportunidade que me foi oferecida de estar realizando o meu doutorado, por sua confiança, por sua paciência, por sua orientação e pelos valiosos ensinamentos transmitidos durante a realização deste trabalho, mas também pelo enriquecimento tanto pessoal quanto profissional.

Agradeço ao Dr. Pascal Silas Thue pelo suporte oferecido na execução do trabalho e pela ajuda na pesquisa.

Agradeço aos meus pais, Mário Sergio e Andréia por estarem sempre no meu lado me incentivando e me apoiando.

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

Agradeço ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharias, Minas Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) que contribuíram com conhecimentos.

Agradeço aos Professores membros da Banca examinadora por suas valiosas contribuições ao trabalho.

Agradeço todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro que foi de suma importância para custeio das minhas despesas.

**LISTA DE ARTIGOS PUBLICADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS  
NA PRESENTE TESE**

- **CUNHA, M.R.**; LIMA, E.C.; LIMA, D.R.; DA SILVA, R.S.; THUE, P.S.; SELIEM, M. K.; SHER, F.; DOS REIS, G.S.; LARSSON, S.H. Removal of captopril pharmaceutical from synthetic pharmaceutical-industry wastewaters: Use of activated carbon derived from *Butia catarinensis*. Journal of Environmental Chemical Engineering, V. 8, p. 104506, 2020.
  
- **CUNHA, M.R.**; NAUSHAD, M.; PONCE-VARGAS, M.; LIMA, E.C.; SHER, F.; RABIEE, N.; FRANCO, D.S.P.; THUE, P.S.; TRAN, H.N.; BADAWI, M. Removal of enalapril maleate drug from industry waters using activated biochar prepared from *Butia capitata* seed. Kinetics, equilibrium, thermodynamic, and DFT calculations. Journal of Molecular Liquids V. 386, p.122470, 2023..

**LISTA DE ARTIGOS E TRABALHO E/OU PUBLICADOS A PARTIR DOS  
ESTUDOS DE DOUTORADO**

- TEIXEIRA, R. A.; LIMA, E.C.; BENETTI, A. D.; THUE, P.S.; **CUNHA, M.R.**; CIMIRRO, N.F.G.M.; SHER, F.; DEGHANI, M.H.; DOS REIS, G.S.; DOTTO, G.L. Preparation of hybrids of wood sawdust with 3-aminopropyl-triethoxysilane. Application as an adsorbent to remove Reactive Blue 4 dye from wastewater effluents. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, V. 125, p. 141-152, 2021.
  
- OUESLATI, K.;LIMA, E. C.; AYACHI, F.; **CUNHA, M.R.**; LAMINE, A. B. Modeling the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents by activated carbon. Water science e technology, V. 82, p. 651-662, 2020.
  
- THUE; P. S.; LIMA; D.R.; NAUSHAD, M.; LIMA, E. C.; DE ALBUQUERQUE, Y. R. T.; DIAS, S. L. P.; **CUNHA, M.R.**; DOTTO, G. L.; DE BRUM, I. A. S. High removal of emerging contaminants from wastewater by activated carbons derived from the shell of cashew of Para. Carbon Letters, V. 31, p. 13-28, 2020.
  
- CIMIRRO, N.F.G.M.; LIMA, E.C.; **CUNHA, M.R.**; THUE, P.S.; GRIMM, A.; DOS REIS, G.S.; RABIEE, N.; SAEB, M.R.; KEIVANIMEHR, F.; HABIBZADEH, S. Removal of diphenols using pine biochar. Kinetics, equilibrium, thermodynamics, and mechanism of uptake. Journal of Molecular Liquids, V. 364, p. 119979, 2022.

## RESUMO

A presente tese investigou as metodologias para síntese, caracterização e aplicação dos carvões ativados oriundos de caroço de Butiá, produzidos por ativação química e pirólise em forno elétrico convencional que foram aplicados na remoção de contaminantes emergentes (captopril e maleato de enalapril) de águas residuárias sintética da indústria. Esta tese é apresentada na forma de 2 artigos científicos, que foram publicados nas revistas Journal of Environmental Chemical Engineering e Journal of Molecular Liquids com classificação Capes A2 e A1 respectivamente. No primeiro artigo foi feita a síntese, caracterização e aplicação do carvão ativado de butiá catarinense ativado com  $ZnCl_2$  nas proporções de 1:1 e pirólise em forno convencional a  $600^\circ C$  sob fluxo de gás  $N_2$  e aplicado para remoção do captopril. No segundo artigo foram feitos dois carvões ativados de *Butia catarinensis* com agente ativante  $ZnCl_2$  nas proporções de 1:1 e 1:1,5, e que foram pirolisados em forno convencional a  $600^\circ C$  sob fluxo de gás  $N_2$  e denominados de ABc-1.0; ABc-1.5 e posteriormente aplicados para remoção para remoção do maleato de enalapril. Os carvões ativados de *Butiá catariensis* (ABc-1.0; ABc-1.5) foram caracterizados através das seguintes técnicas analíticas: Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise elementar (CHN/O), isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET/ BJH), análise termogravimétrica (TGA), Índice de Hidrofobicidade (HI), Ponto de Carga Zero ( $pH_{PCZ}$ ) e Método de Titulação de Boehm. Os dados de caracterização mostraram que os carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) exibiam uma superfície hidrofílica devido à presença de diferentes grupos polares. Os carvões ativados de *Butia catarinensis* (ABc-1.0; ABc-1.5) apresentaram um volume total de poros de  $0,392\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e  $0,492\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e área superficial ( $S_{BET}$ ) de  $1267\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e  $1520\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  respectivamente. Para descrever o mecanismo de interação adsorvente-adsorvato foram empregados os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich, Liu. O modelo de Liu foi o modelo que melhor descreveu o equilíbrio de adsorção dos carvões ativados de butiá (ABc-1.0; ABc-1.5) para remoção dos contaminantes emergentes (captopril e do maleato de enalapril). Os modelos cinéticos de ordem fracionária de Avrami e pseudo-segunda ordem tipo fractal foram os modelos que melhor representam cinética de adsorção dos carvões

ativados de butiá (ABc-1.0; ABc-1.5) para remoção captopril e do maleato de enalapril respectivamente apresentando os valores maiores de coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{adj}$ ), os menores valores para desvio padrão (SD) e menores valores critério de informações Bayesiano (BIC). Os resultados termodinâmicos ( $\Delta G^\circ < 0$ ) demonstraram que o processo de adsorção dos contaminantes emergentes captopril e maleato de enalapril ocorrem de maneira favorável e espontânea. Os resultados obtidos neste estudo mostram a viabilidade da aplicação do *Butiá catarinensis* como biomassa precursora para produção de carvões ativados e mostram que os carvões ativados de Butiá (ABc-1.0; ABc-1.5) podem ser utilizados para eficiente remoção de captopril e maleato de enalapril em efluentes da indústria farmacêutica.

**Palavras-chave:** Carvão ativado. *Butiá*. Adsorção. remoção de contaminantes emergentes. remoção de fármacos (captopril e maleato de enalapril).

## ABSTRACT

This thesis investigated the methodologies for the synthesis, characterization and application of activated activation of *Butia* seed produced by chemical activation and pyrolysis in a conventional electric oven that was applied in the removal of emerging contaminants (captopril and enalapril) from synthetic wastewater from the pharmaceutical industry. This thesis is presented in the format of 2 scientific articles, which were published in the Journal of Environmental Chemical Engineering and Journal of Molecular Liquids with Capes classification A2 and A1, respectively. In the first article, the synthesis, characterization, and application of activated activation of *Butia catarinensis* seed produced activated with  $ZnCl_2$  in proportions of 1:1 and pyrolysis in a conventional oven at  $600^\circ C$  under  $N_2$  gas flow was applied in the removal captopril. In the second article, two activated carbons from *Butia catarinensis* seed with activating agent  $ZnCl_2$  in the proportions of 1:1 and 1:1.5, which were pyrolyzed in a conventional oven at  $600^\circ C$  under  $N_2$  gas flow and denominated ABc-1.0, ABc-1.5 and then applied to remove enalapril maleate. Activated carbons from *Butia catarinensis* (ABc-1.0; ABc-1.5) were characterized using the following analytical techniques: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis (CHN/O), adsorption and desorption isotherms of Nitrogen (BET/ BJH), Thermogravimetry Analysis (TGA), Hydrophobicity Index (HI), Zero Charge Point ( $pH_{PCZ}$ ) and Boehm Titration Method. The characterization data observed that the activated carbons (ABc-1.0 and ABc-1.5) exhibit a hydrophilic surface due to the presence of different polar groups. The activated charcoal from Butiá Catarinense (ABc-1.0; ABc-1.5) showed a total pore volume of  $0.392\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  and  $0.492\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  Surface Area (SBET) of  $1267\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and  $1520\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  respectively. The non-linear models of Langmuir, Freundlich, and Liu were used to describe the adsorbent-adsorbate interaction mechanism. Liu's model was the model that best described the adsorption equilibrium of butiá-activated carbons (ABc-1.0; ABc-1.5) for the removal of emerging contaminants (captopril and enalapril maleate). Avrami's fractional order and pseudo-second order fractal kinetic models were the models that best represent the kinetics of adsorption of Butia-activated carbons (ABc-1.0; ABc-1.5) for removal of captopril and enalapril maleate, respectively, showing the highest values of Adjusted determination Coefficient ( $R^2_{adj}$ ) and the smallest values for

Standard Deviation (SD) and smallest values Bayesian Information Criterion (BIC). The thermodynamic results ( $\Delta G^\circ < 0$ ) showed that the adsorption process of the emerging contaminants captopril and enalapril maleate occurs favorably and spontaneously. The results obtained in this study show the feasibility of applying *Butia catarinensis* as precursor biomass to produce activated carbons and show that activated carbons from butia (ABc-1.0; ABc-1.5) can be used for efficient removal of captopril and enalapril maleate in effluents from the pharmaceutical industry.

**Keywords:** Activated carbon. Butiá. Adsorption. removal of emerging contaminants. drug removal. captopril and enalapril maleate.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- As possíveis rotas de contaminação dos corpos hídricos pelos CEs.....	8
Figura 2- A) Fórmula estrutural do captopril e B) Fórmula estrutural tridimensional do captopril.....	12
Figura 3- Estruturas químicas dos metabólitos após a ingestão do captopril para o controle da hipertensão. (A) Dímero de captopril; (B) dissulfeto de captopril-cisteína.....	13
Figura 4-A) Fórmula estrutural do maleato enalapril e B) Fórmula estrutural tridimensional do maleato enalapril.....	14
Figura 5- Os termos básicos usados no processo de adsorção.....	16
Figura 6- Entalpias envolvidas nos processo de adsorção.....	17
Figura 7- Esquema de adsorção do modelo de Langmuir.....	21
Figura 8- Esquema de adsorção do modelo de Freundlich.....	22
Figura 9- Diagrama esquemático de adsorção de espécies multi-sorventes em um adsorvente sólido poroso.....	27
Figura 10- Microestrutura do carvão ativado.....	30
Figura 11- <i>Butia catarinensis</i> .....	31
Figura 12- Ilustração do processo de ativação física para produção do carvão ativado.....	33
Figura 13- Ilustração do processo de ativação química para produção do carvão ativado.....	34
Figura 14 – Esquema do método de aquecimento (a) micro-ondas e (b) forno convencional.....	35
Figura 15 – Fluxograma das etapas realizadas para obtenção do ABc-1.0 e ABc-1.5.....	38
Figura 16- Fluxograma das etapas de obtenção, preparação da biomassa precursora, síntese, caracterização e aplicação dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) .....	39
Figura 17- Diagrama esquemático para a determinação experimental da razão de Hidrofobicidade.....	43
Figura 18 – a) Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> e b) distribuição do tamanho de poros do ABc-1.0.....	52

Figura 19- Termograma de ABc-1.0.....	54
Figura 20 - Espectro de FTIR do ABc-1.0.....	55
Figura 21- pH <sub>pzc</sub> do ABc-1.0.....	58
Figura 22 - Efeito do pH na capacidade de remoção do captopril.....	59
Figura 23 – Espécies do captopril VS do pH.....	61
Figura 24 – Modelos cinéticos de Pseudo - primeira ordem, Pseudo - segunda ordem e ordem fracionária de Avrami para adsorção captopril com concentração inicial de 450 mg L <sup>-1</sup> (A), 900 mg L <sup>-1</sup> (B) nas seguintes condições: massa de ABc-1.0 1,5 g L <sup>-1</sup> , 25°C e pH= 7,0.....	62
Figura 25 - Isotermas de adsorção do captopril a 45°C, dosagem de ABc-1.0 1,5 g/L, pH 7,0, tempo de contato de 30min entre o ABc-1.0 e solução de captopril.....	65
Figura 26- Ajuste não linear da equação de van't Hoff para cálculo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção.....	69
Figura 27- Diagrama esquemático do mecanismo de adsorção do captopril no ABc-1.0.....	70
Figura 28- Espectros UV-Vís de efluentes sintéticos antes e após adsorção. A) Efluente A antes e após adsorção; B) Efluente B antes após adsorção.....	72
Figura 29- a) Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> e b) distribuição do tamanho de poros dos carvões ativados ABc-1.0 ABc-1.5.....	74
Figura 30 - Espectro de FTIR dos carvões ativados a) ABc-1,0 e b) ABc-1,5.....	76
Figura 31- Termograma dos carvões ativados a) ABc-1.0 e b) ABc-1.5.....	79
Figura 32- pH <sub>pzc</sub> dos carvões ativados a)ABc-1.0 e b) ABc-1.5.....	82
Figura 33 - Efeito do pH na capacidade de remoção do maleato de enalapril utilizando os carvões ativados a)ABc-1.0 e b) ABc-1.5.....	84
Figura 34- Distribuição das espécies do maleato do enalapril em função do pH.....	86
Figura 35- Efeito da quantidade de massa de adsorvente na porcentagem de remoção e capacidade de adsorção do maleato de enalapril utilizando a) ABc-1.0 e b) ABc-1.5.....	88
Figura 36- Cinética de adsorção do maleato de enalapril utilizando os carvões ativados (a) e (b) ABc-1.0 e (c) e (d) ABc-1.5. (a) e (c) concentração inicial de 450 mg/L; b) e (d) 900 mg/L. ....	91

Figura 37- Isoterma de adsorção de maleato de enalapril utilizando os carvões ativados (a) ABc-1,0 e (b) ABc-1,5.....	96
Figura 38- Ajuste não linear da equação de van't Hoff para calculo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção.....	100
Figura 39- As diferentes possibilidades interação entre maleato de enalapril e os carvões ativados (ABc-1,0 e ABc-1,5).....	102
Figura 40- Configurações de adsorção do maleato de enalapril em um modelo gráfico de carvão ativado obtido por cálculos DFT conduzidos no nível teórico M06-2X/6-31G(d).....	104
Figura 41- Efluente sintético da indústria farmacêutica. Os espectros de absorção do efluentes sintéticos antes e apos adsorção. A) Efluente A antes e após adsorção; B) Efluente B antes após adsorção. Condições: massa de adsorvente 30 mg, tempo de contato 40min, 25 °C.....	105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição química dos efluentes sintéticos.....	48
Tabela 2 Composição química dos efluentes sintéticos.....	49
Tabela 3- Determinação da acidez e basicidade total do ABc-1.0 através do método de titulação de boehm.....	56
Tabela 4- Composição elementar do carvão ativado ABc-1.0.....	57
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos de adsorção captopril no ABc-1.0 utilizando os modelos cinéticos Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem, Ordem fracionaria de Avrami.....	63
Tabela 6- Parâmetros das isotermas de equilíbrio dos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu para adsorção captopril no ABc-1.0 nas seguintes condições (pH = 7,0; massa de ABc-1.0 de 30,0 mg, 30 min. e temperatura 10 a 45°C).....	66
Tabela 7- Termodinâmica de adsorção do captopril no ABc-1.0.....	68
Tabela 8- determinação da acidez e basicidade total dos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5 através do método de titulação de boehm.....	77
Tabela 9- Análise elementar, teor de cinzas e razão molar.....	81
Tabela 10- Parâmetros cinéticos de adsorção do maleato de enalapril nos carvões ativados ABc-1,0 e ABc-1,5 utilizando os modelos cinéticos (Pseudo primeira ordem, Pseudo segunda ordem, Pseudo primeira ordem fractal e Pseudo segunda ordem fractal). Nas condições: Massa de adsorvente 30mg; pH inicial da solução de maleato de enalapril 7,0 e Temperatura 25 °C.....	93
Tabela 11- Parâmetros das isotermas de equilíbrio dos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu para adsorção maleato de enalapril utilizando os carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) nas seguintes condições (pH = 7,0; massa de adsorvente de 30,0 mg, 40min e temperatura de 10 a 45°C).....	97
Tabela 12- Termodinâmica de adsorção do maleato de enalapril utilizando os carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5.....	99

## LISTA DE ABREVIÇÕES

ABc-1.0- Carvão ativado de *Butia catarinensis* modificado com  $ZnCl_2$  na proporção (1:1) e pirolisado em forno convencional a  $600^\circ C$

ABc-1.5- Carvão ativado de *Butia catarinensis* modificado com  $ZnCl_2$  na proporção (1:1,5) e pirolisado em forno convencional a  $600^\circ C$

BET – Método de Brunauer, Emmet e Teller

BC- *Butia catarinensis*

BIC- Critério de informação Bayesiano

BJH – Método de Barret, Joyner e Halenda

CHN- Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

CEs - contaminantes emergentes

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente

ETEs- Estação de Tratamento de Esgoto

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

HI- Índice de hidrofobicidade

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

NORMAN (Rede de laboratórios de referência, centros de pesquisa e organizações relacionadas para monitoramento de substâncias ambientais emergentes)

pH<sub>PCZ</sub>- Ponto de Carga Zero

TGA- Análise Termogravimétrica

UNESCO- Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura

$\Delta G^\circ$  – variação da energia de Gibbs padrão

$\Delta H^\circ$  – variação de entalpia padrão

$\Delta pH$  - Variação de pH

$\Delta S^\circ$  – variação de entropia padrão

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $C_0$ -Concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ )
- $C_e$  - Concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )
- $C_f$ -Concentração final de adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ )
- $k_{AV}$  - Constante cinética de ordem fracionaria de Avrami ( $\text{min}^{-1}$ ),
- $K_g$ -Constante de equilíbrio Liu ( $\text{L.mg}^{-1}$ )
- $K_L$  - Constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ )
- $K_F$  - Constante de Freundlich [ $(\text{mg.g}^{-1}).(\text{mgL}^{-1})^{-1/n_F}$ ]
- $k_1$ —Constante cinética de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )
- $k_2$ - Constante cinética de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
- $K_e^0$  (adimensional): é a constante de equilíbrio termodinâmico
- $m$  -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)
- $p$  - Número de parâmetros do modelo
- $\text{pH}_i$ — Valor de pH inicial
- $\text{pH}_f$  – Valor de pH final
- $q$  -Capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )
- $q_e$ -Quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )
- $q_{i\text{modelo}}$  - Capacidade de adsorção do modelo
- $q_{i\text{experimental}}$  -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  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )
- $Q_{\text{max}}$  - Capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )
- $R^2_{\text{adj}}$  – Coeficiente de determinação ajustado
- rpm – Rotações por minuto
- SD- Desvio padrão
- $t$  -Tempo de contato (min)
- $v$  -Volume da solução de adsorvato (L)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	5
2.1 Objetivo Geral .....	5
2.2 Objetivos Específicos .....	5
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	7
<b>3.1 Contaminação dos recursos hídricos por contaminantes emergentes</b> .....	7
3.1.1 Compostos farmacêuticos .....	9
3.1.1.1 Captopril.....	10
3.1.1.2 Maleato de enalapril.....	13
<b>3.2 Tratamento de efluentes contaminados por contaminantes emergentes</b> ....	15
<b>3.3 Adsorção</b> .....	15
<b>3.3.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção</b> .....	17
3.3.1.1 Propriedades texturais do adsorvente .....	18
3.3.1.2 Dosagem de adsorvente .....	18
3.3.1.3 Concentração inicial do adsorvato.....	19
3.3.1.4 Temperatura.....	19
3.3.1.5 pH inicial da solução do adsorvato .....	20
<b>3.4 Isotermas de adsorção</b> .....	20
3.4.1 Modelo de Langmuir.....	21
3.4.2 Modelo de Freundlich .....	22
3.4.3 Modelo de Liu .....	23
<b>3.5 Modelos cinéticos</b> .....	23
3.5.1 Modelos cinéticos clássicos.....	24
3.5.1.1 Modelo pseudo-primeira ordem.....	24
3.5.1.2 Modelo pseudo-segunda ordem.....	24
3.5.1.3 Modelo ordem fracionária de Avrami .....	25
3.5.2 Modelos Fractais .....	25
<b>3.6 Mecanismo de difusão de poros</b> .....	26
<b>3.7. Estudo termodinâmico</b> .....	27
<b>3.8 Teoria densidade funcional (DFT)</b> .....	28
<b>3.9 Carvão Ativado</b> .....	29

<b>3.9.1 Carvão ativado preparado usando biomassa vegetal residual</b> .....	30
<b>3.9.2 <i>Butia catarinensis</i></b> .....	31
<b>3.9.3 Produção de carvão ativado</b> .....	32
3.9.3.1 Processos de Ativação .....	32
3.9.3.1.1 Ativação Física .....	32
3.9.3.1.2 Ativação Química .....	33
3.9.3.2 Pirólise em forno convencional e micro-ondas .....	35
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	36
4.1 Reagentes e soluções .....	36
4.2 Obtenção e preparação da biomassa precursora .....	36
4.3 Preparação dos carvões ativados de Butiá .....	36
4.4 Resumo das atividades envolvidas no trabalho .....	38
4.5 Caracterização dos carvões ativados de <i>Butia catarinensis</i> .....	39
4.5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	40
4.5.2 Análise Elementar (CHN/O) .....	40
4.5.4 Isotermas de Adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	40
4.5.5 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	40
4.5.6 Titulação de Boehm.....	41
4.5.7 Ponto de Carga Zero (pH <sub>Pcz</sub> ) .....	41
4.5.8 Índice de Hidrofobicidade (HI).....	42
4.6 Estudos de Adsorção .....	43
4.6.1 Influencia do pH na adsorção.....	43
4.6.2 Estudos de equilíbrio de adsorção.....	44
4.6.3 Estudos cineticos de adsorção.....	45
4.6.4 Termodinâmica de adsorção.....	45
4.7 Avaliação estatística dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio.....	45
4.8 Estudos computacional DFT.....	46
4.9 Efluente Sintético.....	47
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	50
<b>5.1. Artigo 1</b> .....	51
5.1.1- Caracterização do carvão ativado de <i>Butia catarinensis</i> .....	51
5.1.1.1 Determinação da área superficial, distribuição dos tamanhos de poros do ABc-1,0 obtido pelos métodos (BET) e (BJH) .....	51

5.1.1.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	53
5.1.1.3	Análise de FTIR	55
5.1.1.4	Quantificação dos grupos totais ácidos e básicos através do método de titulação de Boehm	56
5.1.1.5	Análise elementar CHN/O	56
5.1.1.6	Ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ )	57
5.1.1.7	Razão de Hidrofobicidade	58
5.1.2	Estudos de adsorção do captopril no ABc-1,0	59
5.1.2.1	Influência do pH e correlação dos valores de pka do captopril no ABc-1.0	59
5.1.2.2	Estudos cinéticos de adsorção do captopril no ABc-1.0	61
5.1.2.3	Estudos de equilíbrio de adsorção do captopril no ABc-1.0	65
5.1.2.4	Termodinâmica de adsorção do captopril no ABc-1.0	67
5.1.3	Mecanismo de adsorção do captopril no ABc-1.0	69
5.1.4	Tratamento de águas residuais da indústria farmacêutica	70
<b>5.2.</b>	<b>Artigo 2</b>	<b>74</b>
5.2.1	Caracterização dos carvões ativados de Butiá Catarinensis (ABc-1.0 e ABc-1.5)	74
5.2.1.1	Determinação da área superficial e distribuição dos tamanhos de poros do ABc-1.0 e ABc-1.5 através dos métodos (BET) e (BJH)	74
5.2.1.2	Análise por FTIR	75
5.2.1.3	Determinação dos grupos totais ácidos e básicos através do método de titulação de Boehm	77
5.2.1.4	Razão de Hidrofobicidade	78
5.2.1.5	Análise Termogravimétrica (TGA)	78
5.2.1.6	Análise elementar CHN/O	80
5.2.1.7	Ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ )	81
5.2.2	Estudos de adsorção do maleato de enalapril nos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5	83
5.2.2.1	Influência do pH e correlação dos valores de pka do maleato de enalapril nos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5	83

5.2.2.2 Efeito da quantidade de massa de adsorvente utilizando os carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) para remoção do maleato de enalapril.....	84
5.2.2.3 Estudos cinéticos de adsorção do maleato de enalapril utilizando os carvões ativados ABc-1,0 e ABc-1,5.....	89
5.2.2.4 Estudos equilíbrio de adsorção do maleato de enalapril nos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5.....	95
5.2.2.5 Termodinâmica de adsorção.....	99
5.2.3 Mecanismo de adsorção.....	101
5.2.4 Estudo computacional DFT.....	102
5.2.5 Tratamento de águas residuais da indústria farmacêutica sintética.....	104
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	107
<b>7. REFERENCIAL BIBLIOGRAFICO</b> .....	109

## 1 INTRODUÇÃO

A disponibilidade de água potável e de qualidade está propensa a reduzir no futuro devido a aumento da contaminação dos recursos hídricos, pelos contaminantes industriais, agrícolas e antropogênicos (SAMUEL et al., 2022; LINCHO et al., 2022; YADAV et al., 2021; GAIKWAD e BALOMAJUMDER, 2017). Segundo o relatório da UNESCO (2017) cerca de 80% das águas residuais do mundo, não recebem nenhum tipo de tratamento prévio adequado e são liberadas em corpos d'água. Neste sentido, muitas doenças poderiam ser evitadas se houvesse um tratamento de águas apropriado.

As águas residuais de diversas fontes (doméstica, agrícola, industrial e hospitalar), podem variar consideravelmente a sua composição dependendo da quantidade e da diversidade dos contaminantes que são descartados nos corpos hídricos. (SAMUEL et al., 2022; YADAV et al., 2021; SOPHIA e LIMA 2018). Estas diversas fontes liberam inúmeras substâncias tóxicas tais como os contaminantes emergentes (CEs) (SAMUEL et al., 2022; DAOUDA et al., 2021; THUE et al., 2020; LEITE et al., 2017).

Os CEs não têm regulamentação sobre a sua presença no ecossistema e seus efeitos ecotoxicológicos e comportamentos adversos não são conhecidos (KUMAR, R. et al., 2022, CUNHA et al., 2020; THUE et al., 2020; LOPERA et al., 2019; SOPHIA e LIMA, 2018; CHANG et al., 2018; BARRIOS-ESTRADA et al., 2018). Os CEs podem ser classificados tais como: medicamentos, produtos de higiene e cuidados pessoais, hormônios, surfactantes detergentes, aditivos de combustíveis, produtos químicos utilizados nas industriais, retardantes de chamas, plastificantes, desinfetantes e outros produtos químicos (SCARI et al., 2022, PRIYADARSHINI et al., 2022; RATHI et al., 2021a; TRAN et al., 2020; CARVALHO et al., 2019; LIMA, D. et al. 2019b; KIM et al., 2018; ZHAO et al., 2018). Embora esses contaminantes sejam encontrados em corpos hídricos em baixas concentrações na faixa de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  a  $\text{ng.L}^{-1}$ , tais compostos apresentam potenciais riscos tanto para os seres humanos quanto ecossistema já que eles possuem alta persistência, potencial de bioacumulação e toxicidade (KUMAR, R. et al., 2022; LINCHO et al., 2021; LEE et al., 2020; TRAN et al., 2020; OGUNTININ 2020; PAN et al., 2019; TEODOSIU et al., 2018; SOPHIA e LIMA, 2018; ZHAO et al., 2018).

Cabe ressaltar que os métodos de tratamento convencional que é realizado nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) não são eficientes na completa remoção dos CEs (KUMAR, R. et al., 2022, PRIYADARSHINI et., 2022; LINCHO et al., 2021; KIM et al., 2018).

Diversas técnicas de tratamento de efluentes contaminados por CEs vêm sendo empregados tais como: processos oxidativos avançados (POAs) (YUSUF et al., 2022; ROMERO et al., 2020, PAN et al., 2019), filtração por membranas (HEO et al., 2020; KIM et al., 2018; RODRIGUEZ et al., 2017), osmose reversa (RAI e SHRIVASTAV, 2022; PATEL et al.; 2022; LOPERA et al., 2019), fotocatalise (de VIDALES et al.; 2022; LINCHO et al., 2022; BARROCAS et al., 2020) e adsorção (YADAV et al., 2021; HANAFY et al., 2021; THUE et al., 2020; LIMA, D. et al 2019a; SOPHIA e LIMA, 2018). Dentre essas técnicas a adsorção tem se destacado como um método promissor de tratamento efluentes devido à sua alta eficiência, baixo custo e simplicidade operacional (SANZ-SANTOS et al., 2021; FOROUTAN et al., 2021; HANAFY et al., 2021; RATHI e KUMAR, 2021; dos REIS et al.,2021; YADAV et al., 2021.).

O carvão ativado é o adsorvente mais comumente empregado para processos de remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos de solução aquosa, devido as suas excelentes propriedades de adsorptivas (OKONIEWSKA, 2021; CASTRO et al., 2020; HWANG et al., 2020; KOSHELEVA et al., 2018). A elevada capacidade de adsorção do carvão ativado está relacionada à alta área superficial, natureza do poro e diferentes grupos funcionais de superfície tais como carboxilas, carbonilas, fenólicos, aminas, amidas, lactônicos e entre outros (MUTIARADINI, 2020; HWANG et al., 2020; MENYA et al., 2020; KOSHELEVA et al., 2018). As propriedades do carvão ativado são dependentes da fonte de carbono do material precursor e as condições experimentais aplicadas durante o processo de produção do mesmo (LOPES et al., 2021; MEDHAT et al., 2021; CASTRO et al., 2020).

O carvão ativado pode ser produzido através dos métodos de ativação química ou física (LOPES et al., 2021; AO et al., 2018; CHANG et al., 2018; ZHOU et al., 2018). Na ativação física envolve duas etapas: a primeira etapa a carbonização do material precursor em atmosfera inerte para produção de *char* e segunda etapa a ativação em elevadas temperaturas (800–1100°C) em uma atmosfera de CO<sub>2</sub>, vapor d'água ou combinação de ambos (ASLAM et al., 2022; OGUNGBENRO et al., 2020; CHANG et al., 2018; SUHAS et al., 2017). Na ativação química, a biomassa

precursora é impregnada com os agentes ativadores tais como o  $ZnCl_2$ , NaOH, KOH,  $H_3PO_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $MnCl_2$  entre outros, e a mistura é aquecida entre  $70^\circ C$ - $85^\circ C$  para que o agente ativante possa interagir com a biomassa precursora e posteriormente pirolisada em atmosfera de inerte (SUJIONO et al., 2022; LOPES et al., 2021; ZUBIR e ZAINI, 2020; GONZALES-GARCIA, 2018; ZHOU et al., 2018; THUE et al., 2017b).

Os carvões ativados podem ser produzidos através do processo de aquecimento em forno elétrico convencional ou por micro-ondas (KONG et al., 2022; ZHOU et al., 2021; THUE et al., 2017b).

O carvão ativado pode ser preparado a partir de diversos materiais carbonados como carvão mineral, pneus descartados, lodo de esgoto, lignina ou resíduos de biomassa vegetal (BEDIA et al., 2020). Atualmente, grande parte das pesquisas está voltada para síntese de carvões ativados a partir de resíduos de biomassa vegetais, pois estas apresentam diversas vantagens tais como: este processo resulta na agregação de valor aos resíduos de biomassa, uma vez que os carvões ativados preparados têm um menor custo, já que são produzidos a partir de resíduos biomassa vegetais (BEDIA et al., 2020).

Na literatura são reportados uma gama de trabalhos envolvendo uma ampla variedade de biomassas vegetais sendo utilizadas para a síntese de carvão ativado tais como: casca de arroz (DADA et al., 2022; TAGNE et al., 2021; WANG et al., 2020), casca de coco (SUJIONO et al., 2022; DAOUDA et al., 2021), espiga de milho (MEDHAT et al., 2021; IHEANACHO et al., 2021), casca de noz (DA SILVA et al., 2022; LIMA, D et al., 2019a), casca de durian (YUSOP et al., 2021b), bagaço de malte (LOPES et al., 2021), semente de tâmaras (ALI et al., 2022; BENREGGA et al., 2021; OGUNGBENRO et al., 2020), resíduo de algodão (XU et al., 2020; SARTOVA et al., 2019; TIAN et al., 2019); fibras de piaçava (CASTRO et al., 2020), resíduo de estévia (YOKOYAMA et al., 2019).

Neste sentido, uma biomassa que poderia ser empregada como precursora para produção de carvão ativado é o caroço de butiá (*Butia catarinensis*). Esse é pertencente à família das *Arecaceae*, sendo encontrada nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (CRUZ et al., 2017). Os frutos de butiá são utilizados para produção de alimentos: tais bebidas, geléias, sorvetes e também consumidos *in natura* (KEKHOFF et al., 2021). Os seus caroços não possuem valor e geralmente são descartados no meio ambiente, motivando pesquisas para o

emprego desse resíduo como biomassa precursora para a produção de carvão ativado. Ressalto que devido alto consumo do fruta do Butia uma grande quantidade de resíduo é gerado. Também saliento que devido grande consumo dos contaminantes emergentes pela poluição um elevado volume desses contaminantes são gerados e acabam contaminando os recursos hídricos.

Neste contexto, o presente estudo propõe a síntese, caracterização e aplicação do carvão ativado preparado a partir do caroço de *Butia catarinensis* produzido por ativação química e pirólise em forno elétrico convencional para remoção do captopril e maleato de enalapril de efluentes simulado da indústria farmacêutica.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é produzir os carvões ativados de *Butia catarinensis* (ABc-1.0; ABc-1.5) através da pirólise em forno convencional e ativação química, e aplicá-los como adsorvente para a remoção dos contaminantes emergentes (captopril e maleato de enalapril) de efluente simulado da indústria farmacêutica.

### 2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar a influência dos parâmetros processuais da produção dos carvões ativados de *Butia catarinensis* (ABc-1.0; ABc-1.5) nas propriedades finais deles.
- Caracterizar os carvões ativados (ABc-1.0; ABc-1.5) por meio das técnicas analíticas: CHN, TGA, FTIR, BET, BJH, HI,  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , DFT e método de titulação de Boehm (acidez e basicidade total);
- Investigar os parâmetros cinéticos de adsorção dos carvões ativados (ABc-1.0; ABc-1.5) para remoção do captopril e do maleato de enalapril aplicando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem fracionária de Avrami pseudo-primeira ordem tipo-fractal e pseudo-segunda ordem tipo-fractal respectivamente.
- Investigar os parâmetros de equilíbrio de adsorção dos carvões ativados (ABc-1.0; ABc-1.5) para a remoção do captopril e do maleato de enalapril utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich, Liu e ajustando esses modelos ao conjunto de dados experimentais obtidos.
- Investigar os parâmetros termodinâmicos de adsorção dos carvões ativados (ABc-1.0; ABc-1.5) para remoção do captopril e do maleato de enalapril utilizando a equação Van't Hoff.

- Avaliar a capacidade de remoção dos carvões ativados (ABc-1.0; ABc-1.5) para remoção do captopril e do maleato de enalapril presente em efluente sintéticos da indústria farmacêutica.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

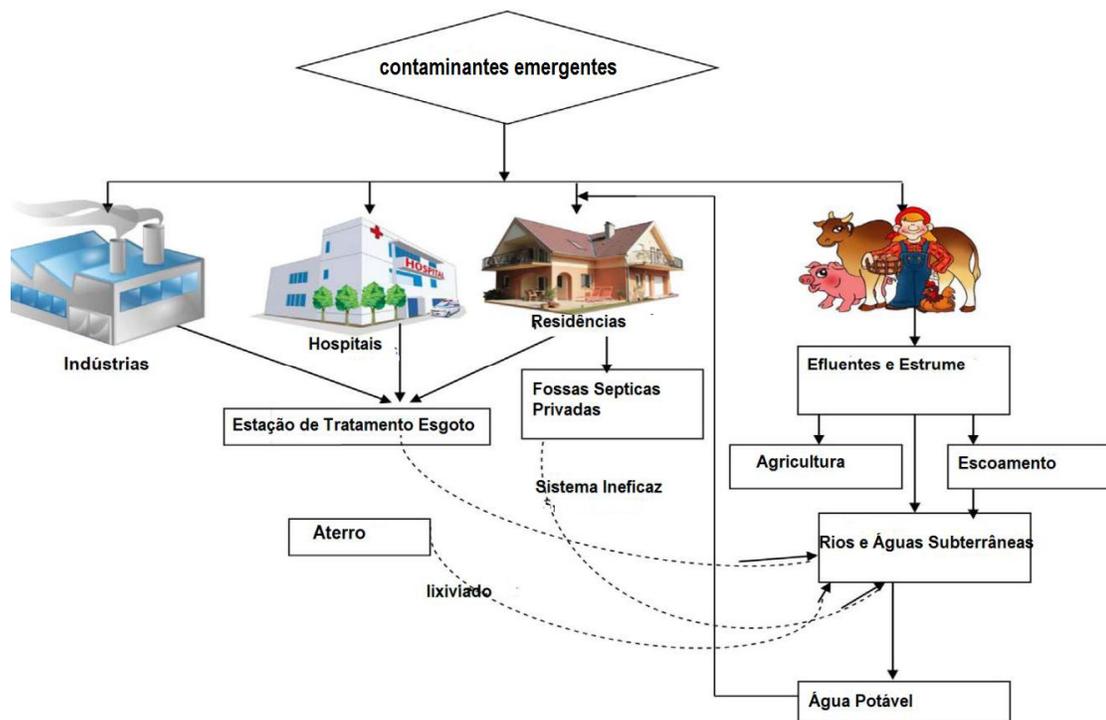
#### 3.1 Contaminação dos corpos hídricos por contaminantes emergentes

A contaminação dos corpos hídricos causados pelos CEs representa sérios riscos tanto para ecossistema quanto para seres humanos (SAMUEL et al., 2022; KUMAR et al., 2022; DAOUDA et al., 2021; ROMERO et al., 2020; THUE et al., 2020; LOPERA et al., 2019; ZHAO et al., 2018; KASPERISKI et al., 2018; SOPHIA e LIMA, 2018). Os CEs apresentam potencial de bioacumulação, baixa degradabilidade e alta persistência no ambiente (KUMAR, M. et al., 2022; LINCHO et al., 2021; LEE et al., 2020; MARŠÁLEK e ŠVIDRNOCH, 2020, PÉREZ et al., 2020).

Os CEs são produtos químicos de origem antropogênica ou natural, que não possuem legislação que regulamente seus níveis no ambiente e seus efeitos ecotoxicológicos e comportamentos adversos não são bem conhecidos (KUMAR et al., 2022; ROUT et al., 2021; THUE et al., 2020; CHANG et al., 2018; RODRIGUEZ et al., 2017). Além disso, estes contaminantes podem se tornar possíveis candidatos para futura legislação que regulamente seus níveis no meio ambiente, dependendo dos resultados dos estudos sobre a sua ecotoxicidade e/ ou potenciais efeitos nocivos para o ecossistema e para os seres humanos (AZIZAN et al., 2021; GIL et al., 2018). Dentre estes contaminantes estão os: compostos desreguladores endócrinos (hormônios), produtos farmacêuticos, pesticidas, insumos para a indústria química (incluindo alguns fenóis, aminas, etc.), produtos de higiene pessoal, produtos desinfetantes, produtos químicos industriais, hormônios e esteróides, surfactantes, retardantes de chama, plastificantes, detergentes, aditivos alimentares e de combustíveis (RAMIREZ-MALULE et al., 2020; TRAN et al., 2020; THUE et al., 2020; LIMA, D. et al., 2019; TOLBOOM et al., 2019; TEODOSIU et al., 2018; KASPERISKI et al., 2018; SOPHIA e LIMA, 2018).

A presença dos CEs nas ETEs também é devido aos resíduos industriais, esgotos hospitalares e domésticos (DAOUDA et al., 2021; NEHA et al., 2021; RATHI et al., 2021a; SOPHIA e LIMA, 2018; JAURIS et al., 2017). A Figura 1 mostra as possíveis rotas de contaminação dos corpos hídricos pelos CEs.

Figura 1- As possíveis rotas de contaminação dos corpos hídricos pelos CE.



Fonte: Figura adaptada de Sophia e Lima (2018)

Vários trabalhos têm demonstrado que os processos de tratamento tradicional realizado nas ETEs são ineficazes na completa remoção dos CE, desta forma muitos desses contaminantes passam pelo processo de tratamento e acabam chegando ao ecossistema (KUMAR, R. et al., 2022; GENÇ et al., 2021; PÉREZ, 2020; KIM et al., 2018; KASPERISKI et al., 2018; LEITE et al., 2018).

A presença dos CE em corpos d'água vem sendo discutida por diversos pesquisadores, sendo inclusive relatada que foram encontrados estes compostos em águas potáveis (KHALIL et al., 2020). Esses contaminantes podem ser detectados em água de superfície, subterrânea e poluídas na ordem de  $\text{ng.L}^{-1}$  a  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (KUMAR, M. et al., 2022; GENÇ et al., 2021; KIEJZA et al., 2021; LINCHO et al., 2021; KHALIL et al., 2020). Embora sejam encontrados em baixas concentrações, tais contaminantes apresentam potenciais riscos tanto para as pessoas quanto para ecossistema (KUMAR, M. et al., 2022; GENÇ et al., 2021, DAOUDA et al., 2021; ILAVSKÝ et al., 2020; GODOY e SANCHES, 2020).

Os CE podem causar efeitos adversos aos seres humanos e ao ecossistema. Alguns desses compostos são capazes de causar alterações

hormonais e interrupção do sistema reprodutivo de peixes, aves, répteis, alterações no sistema imunológico e endócrino nos seres humanos e animais (MARYJOSEPH e KETHEESAN, 2020). Nos seres humanos, os efeitos adversos que podem ser causados pelos CE's podem incluir: interferência no sistema endócrino, neurológico, desequilíbrio hormonal, danos nas capacidades reprodutivas, sistema nervoso, fígado e rim, e produzir diferentes tipos de câncer (mama, ovários, próstata e testículos) (de VIDALES et al., 2022; NADDEO et al., 2020; HEO et al., 2020; OMAR et al., 2019; BARRIOS-ESTRADA et al., 2018;).

Os CE's não possuem regulamentação em todo o mundo, mas há algumas tentativas na Europa, nos Estados Unidos e no Canadá, de fazer uma lista prioritária dos CE's e reduzir a sua liberação no ecossistema, como por exemplo, no Canadá e na Suíça que realizaram vários projetos para desenvolver estratégias para redução da liberação dos CE's nas ETE's (TAHERAN et al., 2018).

Segundo NORMAN (Rede de laboratórios de referência, centros de pesquisa e organizações relacionadas para monitoramento de substâncias ambientais de preocupação emergentes) (2018), mais de 1036 compostos foram classificados como CE's. Desta forma, explica-se a falta de conhecimento sobre os seus efeitos eco toxicológicos no ecossistema.

### **3.1.1 Compostos farmacêuticos**

Os compostos farmacêuticos são substâncias biologicamente ativas, desenvolvidas para prevenção, diagnóstico e tratamento de doenças em seres humanos e animais (HANAFY et al., 2021; EBELE et al., 2020). A classe dos compostos farmacêuticos detectados no ecossistema aquático é provenientes das utilizações humana e veterinária, como os antibióticos, anti-inflamatórios, analgésicos, antidepressivos, anti-epiléticos, anti-histamínicos, antipirético, medicamento para o trato gastrointestinal, estimulantes, esteróides, betabloqueadores, hormônios, reguladores lipídicos e outros (VILAR et al., 2021; ANTONOPOULOU et al., 2021; NEHA et al., 2021; OLASUPO e SUAHA, 2021; KHALIL et al., 2020; BASHER, 2018;).

Após os fármacos serem consumidos, são parcialmente metabolizados e eliminados pelo nosso organismo, através das fezes e da urina, em concentrações variadas (NEHA et al., 2021; ANTONOPOULOU et al., 2021; KHALIL et al., 2020;

JAURIS et al., 2017). Segundo Khalil, 2020 os fármacos são excretados de nosso organismo com pouca ou nenhuma alteração na sua estrutura química e são persiste no ecossistema.

Na literatura são encontrados numerosos estudos reportando que alguns fármacos não são completamente removidos nas ETEs (HAROUNE et al., 2022; DALECKA et al., 2021; SOUSA et al., 2021; EBELE et al., 2020; JAURIS et al., 2017; SOPHIA et al., 2016). Portanto, muitos desses compostos e seus metabólitos acabam passando pelo tratamento tradicional das ETEs e podem ser encontrados nos corpos d'água (EBELE et al., 2020; MARŠÁLEK e ŠVIDRNOCH, 2020; JAURIS et al., 2017).

Apesar dos fármacos detectados no ecossistema aquático estejam em baixas concentrações ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ou  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ), inúmeros trabalhos têm demonstrado que muitos desses compostos podem ser bioacumuláveis, apresentar baixa biodegradabilidade e alta persistência no ecossistema e podem causar efeitos adversos aos seres vivos (SAMUEL et al., 2022; AZIZAN et al., 2021; HANAFY et al., 2021; OLASUPO e SUAHA, 2021). Alguns efeitos adversos relatados na literatura tais como: interferência no sistema endócrino de humanos e de outros animais, mudanças hormonais e interrupção no sistema reprodutivo de peixes, aves, reptéis, resistência microbiana (SAMUEL et al., 2022, OLASUPO e SUAHA, 2021; MARYJOSEPH e KETHEESAN, 2020; KHALIL et al., 2020; ALVES et al., 2018; SOPHIA et al., 2016). Nos seres humanos, esses efeitos podem incluir desequilíbrio hormonal, distúrbios neurológicos, a infertilidade e o aumento da incidência de câncer mama, próstata e testículos (De VIDALES et al., 2022; SAMUEL et al., 2022; OLASUPO e SUAHA, 2021; NADDEO et al., 2020; BARRIOS-ESTRADA et al., 2018).

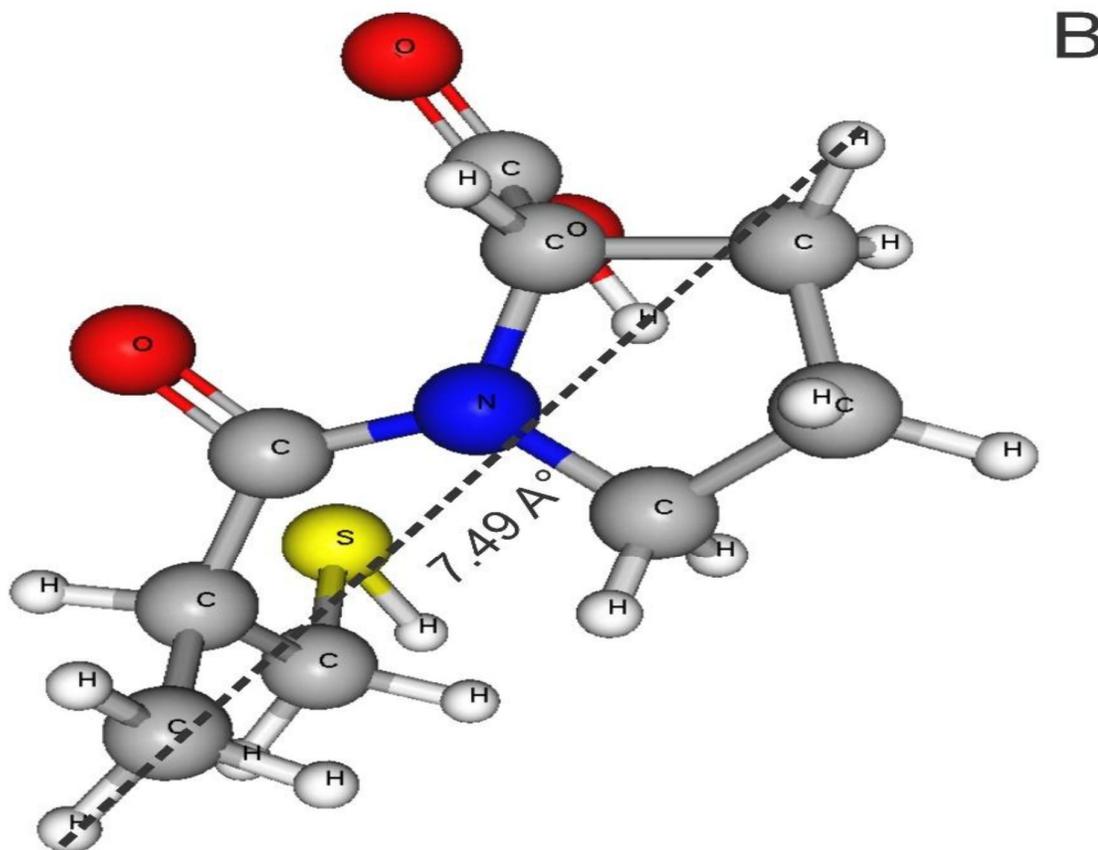
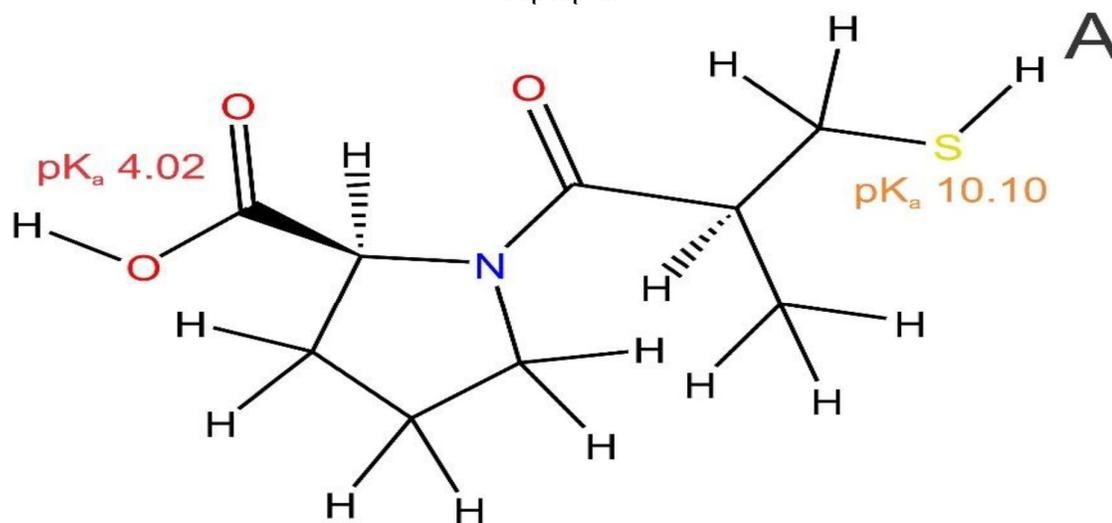
Os níveis dos CEs aos poucos estão sendo regulamentos pelas agências ambientais da Europa e existem algumas tentativas nos Estados Unidos e Canadá de fazer uma lista prioritária sobre a presença de alguns CEs.

### **3.1.1.1 Captopril**

Captopril (1 - (2S) -2-metil-3-sulfanilpropanoil] -L-prolina) (Figura 2) é um inibidor da enzima de conversão da angiotensina (ACE) utilizado para o tratamento da hipertensão e alguns tipos de insuficiência cardíaca (KASPERISKI, et al., 2018). No Brasil, este medicamento deve ser utilizado sob prescrição medica é oferecido

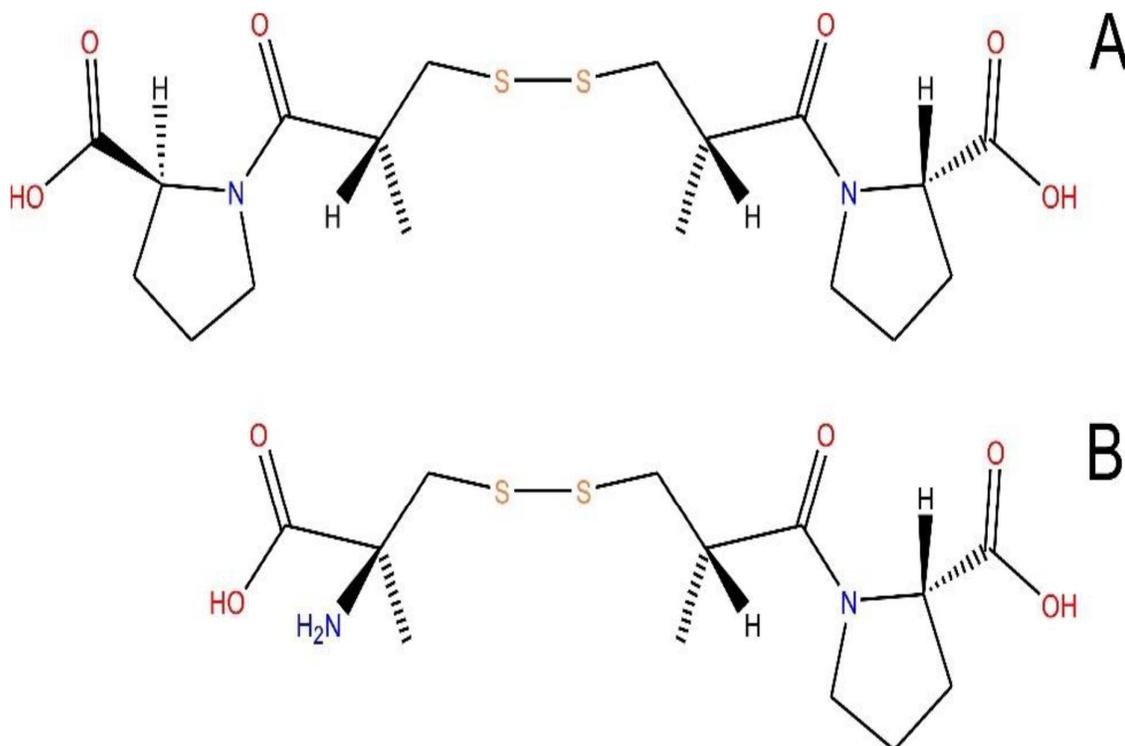
gratuitamente pelo SUS no Programa Farmácia Popular do Brasil (BRASIL, 2022). Os principais usos do captopril são baseados na inibição de algumas atividades da função renal e vaso dilatação. Após sua administração esta droga é absorvida e eliminada do nosso organismo através da urina sendo 40-50% na forma de droga inalterada e a outra porção como metabólitos (dissulfetos de captopril e de captopril-cisteína- 4) Figura 3 (KASPERISKI, 2021). Os principais benefícios do captopril são no tratamento de: insuficiência cardíaca congestiva; hipertensão; infarto do miocárdio, nefropatia diabéticos (KASPERISKI, et al., 2018). Os efeitos colaterais comuns do captopril: tosse seca e persistente, perda do paladar, dor de cabeça, diarreia, fadiga e náusea.

Figura 2A) Fórmula estrutural do captopril e B) Fórmula estrutural tridimensional do captopril.



Fonte: Kasperiski (2021)

Figura 3- Estruturas químicas dos metabólitos após a ingestão do captopril para o controle da hipertensão. (A) Dímero de captopril; (B) dissulfeto de captopril-cisteína.

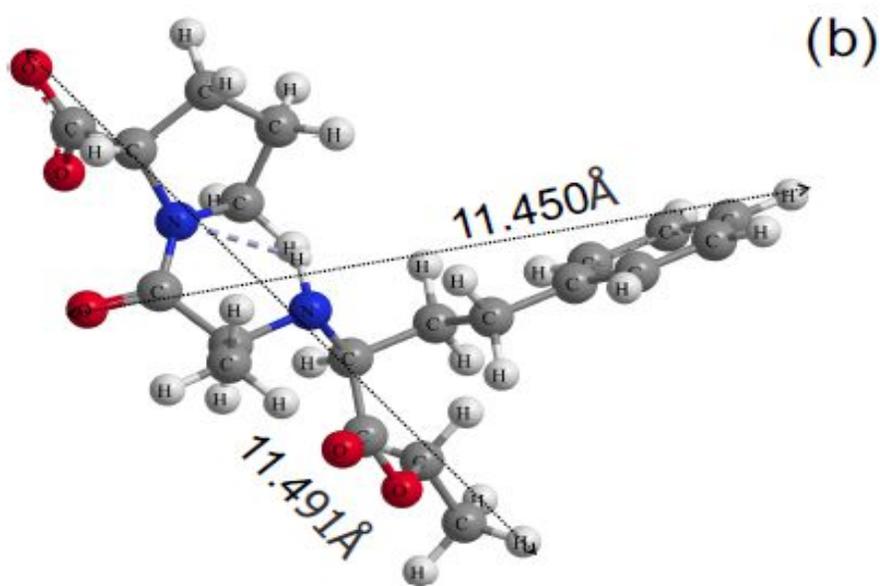
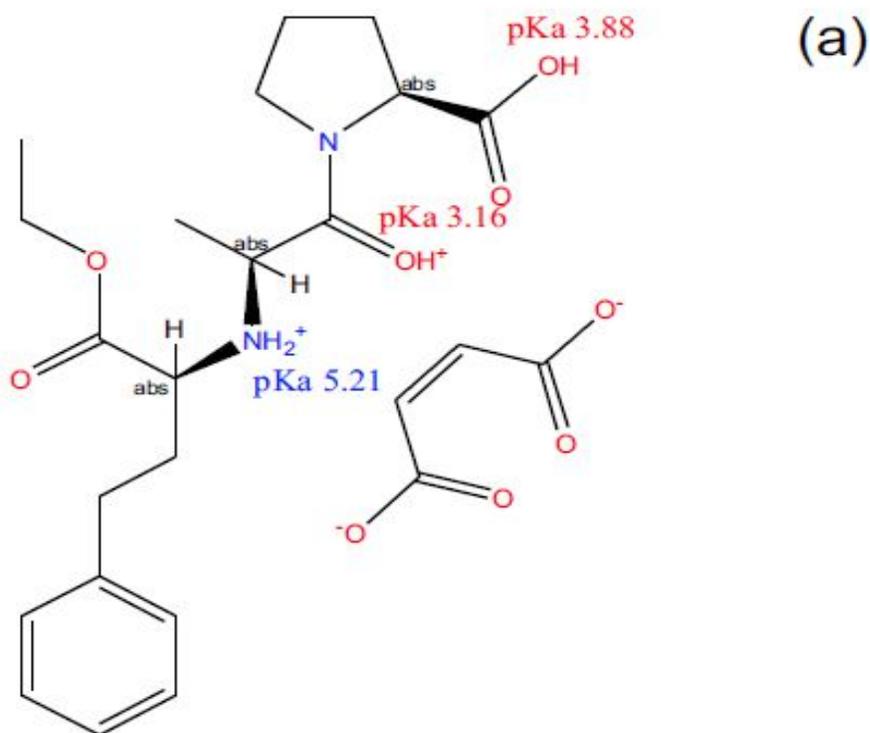


Fonte: Kasperiski (2021)

### 3.1.1.2 Maleato de Enalapril

O Maleato de Enalapril ((2S)-1-[(2S)-2-[[[(2S)-1-etoxi-1-oxo-4-fenilbutan-2-il]amino]propanoíl]pirrolidina-2-ácido carboxílico) (CAS 76095-16-4, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) é um inibidor da enzima de conversão da angiotensina (ACE) frequentemente utilizado para tratamento de hipertensão e insuficiência cardíaca (CUNHA et al., 2023; PUCHEM, 2023). O maleato de enalapril atua como um dilatador dos vasos sanguíneos (CUNHA et al., 2023). As vezes, o maleato de enalapril também pode ser usado para o tratamento de nefropatia diabéticos e insuficiência renal crônica (CUNHA et al., 2023). No Brasil, este medicamento está disponível gratuitamente pelo SUS para o tratamento de problemas de hipertensão através do Programa Farmácia Popular Brasil (BRASIL, 2023). Na figura 4 são apresentadas a) fórmula estrutural do maleato de enalapril e b) fórmula estrutural tridimensional do maleato de enalapril.

Figura 4A) Fórmula estrutural do maleato enalapril e B) Fórmula estrutural tridimensional do maleato enalapril.



Fonte: Cunha et al. (2023)

### 3.2 Tratamento de efluentes contaminados por contaminantes emergentes

O desenvolvimento de métodos adequados para o tratamento de efluentes contaminados por CEs tem sido alvo de grande interesse de vários autores, já que estes contaminantes não possuem regulamentação e seus efeitos eco toxicológicos não são conhecidos (KUMAR et al., 2022, GONZALEZ-HOURCADE et al., 2022; CUNHA et al., 2020). Diferentes técnicas para a remoção dos CEs dos efluentes vêm sendo empregados tais como: ozonização fotocatalítica (POKKILADATHU et al.; 2022; LINCHO et al., 2022), filtração por membrana (LOPERA et al., 2019; KIM et al., 2018), processos oxidativos avançados (POAs) (KIEJZA et al., 2021; ROMERO et al., 2020; PÉREZ et al., 2020; PAN et al., 2019), osmose reversa (RAI e SHRIVASTAV, 2022; PATEL et al.; 2022) e adsorção (YADAV et al., 2021; THUE et al., 2020).

Dentre os diferentes métodos de tratamento de efluentes contaminados pelos CEs, a adsorção tem se destacado como um promissor método de tratamento de efluentes devido à sua alta eficiência, baixo custo, simplicidade operacional, fácil regeneração, livre de lodo e sem geração de subprodutos tóxicos (YADAV et al., 2021; BASHEER, 2018; SOPHIA e LIMA, 2018; UMPIERRES et al., 2018).

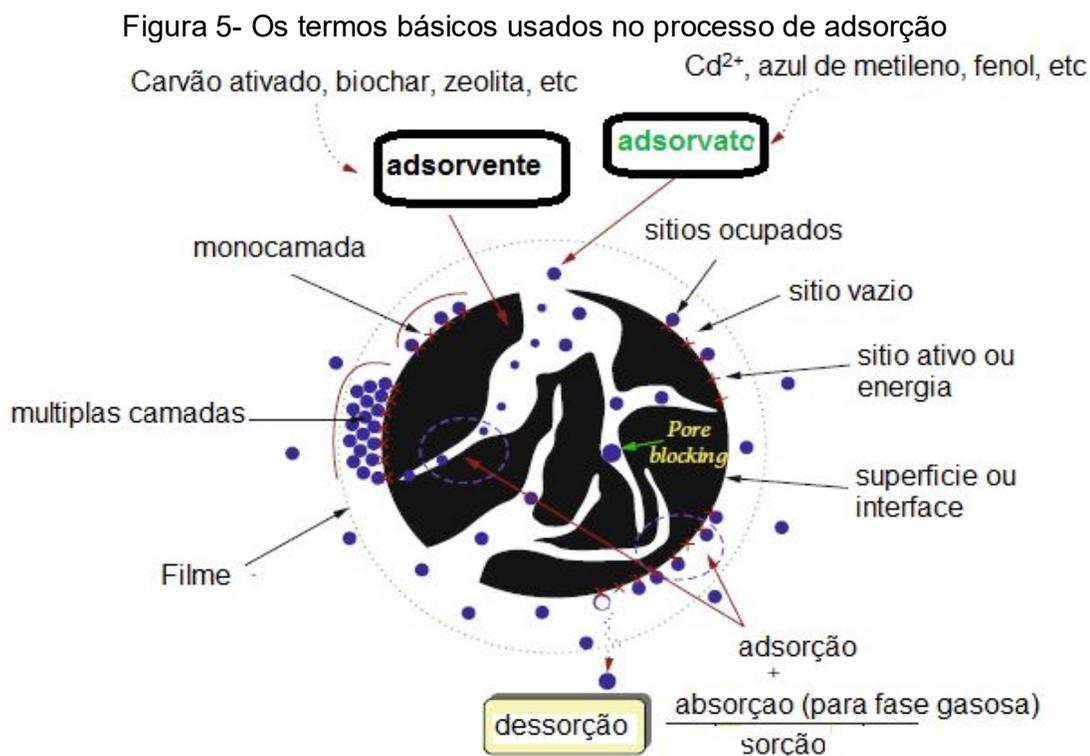
Neste trabalho, será abordado o processo de adsorção como método de tratamento de efluentes sintéticos da indústria farmacêutica.

### 3.3 Adsorção

A adsorção é a retenção de uma espécie (adsorvato) na superfície de um sólido ou líquido (adsorvente) (LIMA et al., 2021). Nesta Tese, iremos considerar como adsorvente o material sólido onde ocorre adsorção e a adsorvato como a espécie sorvida que fica retida na superfície do adsorvente (LIU et al., 2019). Quando a espécie sorvida penetra dentro do adsorvente, o processo é denominado de absorção (LIMA et al., 2021). Quando a espécie adsorvida fica retida na superfície do adsorvente, o processo é nomeado de adsorção. Segundo Lima et al., 2021 às vezes é difícil distinguir entre adsorção ou absorção, e a terminologia mais recomendada é sorção.

Sorção= adsorção+ absorção

De acordo com Lima et al., 2021, existem diversos materiais que podem ser utilizados como adsorventes, como sílica, carvão ativado, nanotubos de carbono, grafeno, resinas poliméricas, etc. Quando o adsorvente é biomassa inativa (algas mortas, fungos, resíduos agrícolas) é chamado de biossorvente (LIMA et al., 2021). Entretanto, se a biomassa estiver ativa (viva), o processo de retenção da espécie é a bioacumulação, e não deve ser confundido com biossorção (LIMA et al., 2021). Figura 5 mostra os termos básicos usados no processo de adsorção.



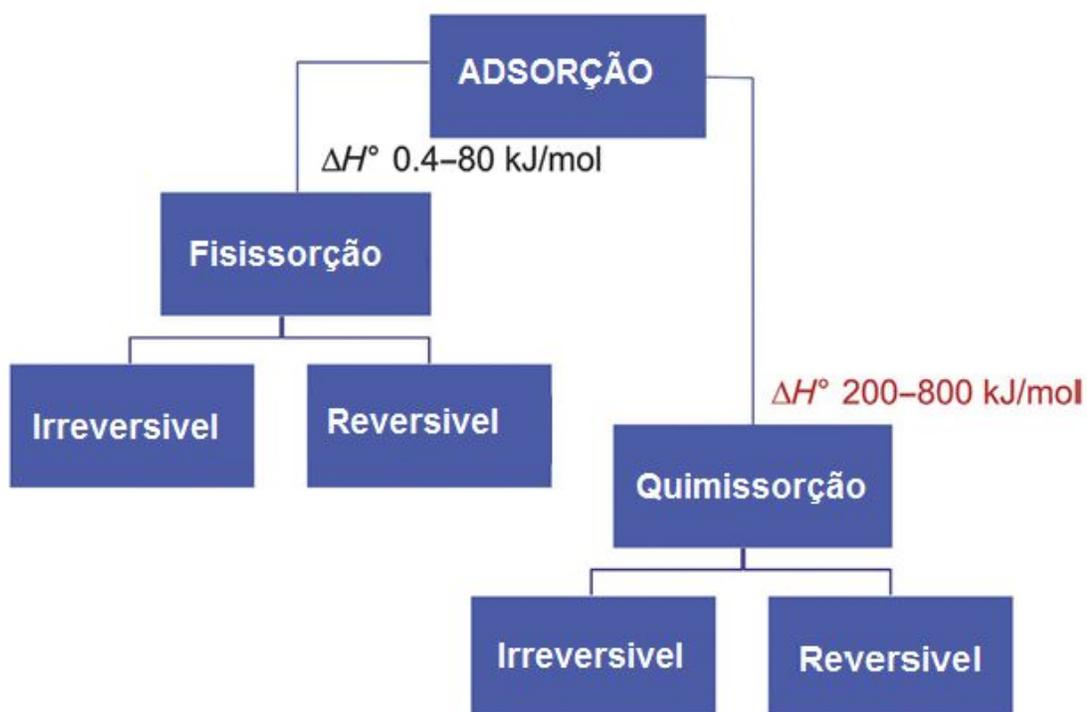
Fonte: Figura adaptada de Sharma et al. (2022)

Adsorção pode ser física (fisissorção) ou química (quimissorção). De acordo com Lima et al., 2021 tanto a quimissorção ou quanto a fisissorção, ambos os processos, podem ser reversíveis ou irreversíveis. Lima et al., 2021 também explica que na literatura antiga sobre adsorção, era difundido esse mito que a fisissorção era reversível e que a quimissorção era irreversível.

Usualmente, utiliza-se o termo de fisissorção quando ocorre adsorção de moléculas orgânicas em adsorventes contendo carbono. Quando ocorre adsorção de espécies inorgânicas como metais pesados geralmente se utiliza o termo é quimissorção (LIMA et al., 2021). O valor de entalpia de adsorção ( $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ ) entre o

adsorvato e adsorvente pode ajudar a explicar se o processo de adsorção é quimissorção ou fisissorção. A entalpia envolvida na fisissorção é muito menor do que a entalpia envolvida na quimissorção. A figura 6 mostra as entalpias envolvidas nos processos de adsorção.

Figura 6-Entalpias envolvidas nos processos de adsorção.



Fonte: Figura adaptada de Lima et al. (2021)

Na fisissorção ocorre interação fraca entre adsorvato e adsorvente na ordem de 0,4 a 80 kJ mol<sup>-1</sup> e essa interação podem ocorrer por meio das forças de van der Waals, íon-dipolo, dipolo-dipolo, íon-dipolo induzido, ligação de hidrogênio (LIMA et al., 2021). Na quimissorção ocorre uma ligação química forte (iônica ou covalente) entre a espécie do adsorvato e a superfície do adsorvente na ordem de 200 a 800 kJ mol<sup>-1</sup> (LIMA et al., 2021).

### 3.3.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção

A eficiência no processo de adsorção vai depender de diversos fatores dentre os quais podemos destacar: morfologia e propriedades de textura do adsorvente (área superficial, volume total de poros, tamanho de poros e distribuição do tamanho

de poros), dosagem de massa de adsorvente, pH da solução, concentração inicial do adsorvato, tempo de contato, temperatura e velocidade de agitação (LIMA et al., 2015b).

### **3.3.1.1 Propriedades de texturas do adsorvente**

As propriedades de texturas dos materiais adsorventes (área superficial, volume de poros, tamanho de poros e distribuição de tamanho de poros) são fatores extremamente importantes no processo de adsorção (LIMA et al., 2015b).

A eficiência no processo de adsorção é dependente do tamanho de poros do material adsorvente e o tamanho de molécula do adsorvato que se trabalha. Para adsorventes microporosos recomenda-se utilizar espécies de adsorvatos de dimensão pequena (distância longitudinal  $< 1$  nm) que irá favorecer a eficiência no processo de remoção enquanto espécies de adsorvatos de dimensões maiores (distância longitudinal  $> 2$  nm) são facilmente retidas por adsorventes mesoporosos (LIMA et al., 2015b).

Segundo a IUPAC, a porosidade total dos materiais adsorventes podem ser classificada através do tamanho dos poros, sendo materiais microporosos que possuem tamanho de poros menor que 2 nm, mesoporos possuem tamanho de poros que varia entre 2-50 nm e os macroporos apresentam tamanho de poros maior que 50 nm.

### **3.3.1.2 Dosagem de adsorvente**

A dosagem de adsorvente utilizada durante o processo de adsorção influencia na quantidade de sítios ativos disponíveis, conseqüentemente, influência na eficiência de adsorção (Lima et al., 2015b). Desta forma, quando aumentamos a quantidade de massa de adsorvente utilizada no processo de adsorção em um volume fixo de adsorvato e em uma mesma concentração inicial, portanto, estaremos aumentando a disponibilidade dos sítios ativos presentes no material para que ocorra a interação entre adsorvente e adsorvato, por consequência estaremos favorecendo a eficiência do processo adsorção, até um determinado limite (Lima et al., 2015b). A partir desse valor, não vale mais a pena aumentar a dosagem do adsorvente, pois a porcentagem de remoção permanecerá

praticamente constante. Entretanto, o aumento de dosagem do adsorvente geralmente leva a uma diminuição da capacidade de adsorção, visto que dosagem do adsorvente e capacidade de adsorção são inversamente proporcionais (Lima et al., 2015b). A capacidade de adsorção pode ser calculada através da equação 1.

$$q = \frac{\% \text{ Remoção} \cdot C_0}{100 \cdot X} \quad (1)$$

X: dosagem do adsorvente (g.L<sup>-1</sup>)

C<sub>0</sub>: concentração inicial do adsorvato (mg.L<sup>-1</sup>)

q- capacidade de adsorção (mg.g<sup>-1</sup>)

### 3.3.1.3 Concentração inicial do adsorvato

A concentração inicial (C<sub>0</sub>) do adsorvato é um parâmetro importante no processo de adsorção. À medida que aumentamos a concentração inicial do adsorvato em um volume fixo e quantidade de massa de adsorvente fixa, a capacidade de adsorção (q) também aumenta até um determinado limite, onde ela irá se manter constante, quando ocorrer à saturação dos sítios ativos da superfície do adsorvente (LIMA et al., 2015b). Este comportamento pode ser atribuído a maior força motriz produzida com aumenta da concentração inicial do adsorvato, sendo essa força capaz de superar a resistência da transferência de massa do adsorvato entre a fase fluida e fase sólida.

### 3.3.1.4 Temperatura

A temperatura é um parâmetro importante no processo de adsorção. Quando aumentamos a temperatura no processo este aumento poderia levar a um aumento na energia cinética e um aumento na mobilidade das moléculas do adsorvato e também aumento na taxa de difusão intra-partícula do adsorvato (LIMA et al., 2015b). À medida que aumentamos a temperatura, ocorre um aumento da mobilidade moléculas do adsorvato e a viscosidade da solução de adsorvato diminui desta forma, ajudaria na difusão de poros das moléculas do adsorvato na superfície dos poros do adsorvente (LIMA et al., 2015b). Contudo que vale lembrar que não existe uma regra geral para o efeito da temperatura no processo de adsorção (LIMA

et al., 2015b). Seu aumento de valor pode aumentar, diminuir ou permanecer praticamente inalterada a capacidade de adsorção. É um parâmetro que deve ser mantido constante durante o processo de adsorção.

### **3.3.1.5 pH inicial da solução do adsorvato**

A influência do pH da solução do adsorvato é um fator extremamente importante nos processos adsorptivos. Dependendo das propriedades do adsorvente e do adsorvato a variação no pH da solução de adsorvato pode influenciar na capacidade de adsorção (LIMA et al., 2015b). Ao variarmos o pH da solução de adsorvato, as moléculas do adsorvato podem ser protonadas ou desprotonadas, isso também pode ocorrer com os sítios ativos do adsorvente e assim podendo afetar o mecanismo de interação entre par adsorvente/adsorvato e desta forma podendo influenciar na sua capacidade de adsorção (LIMA et al., 2015b). O efeito do pH é muito importante na adsorção de cátions e ânions. Entretanto para algumas moléculas orgânicas neutras, o efeito do pH nem sempre é o fator primordial no processo de adsorção (LIMA et al., 2015b).

## **3.4 Isotermas de adsorção**

As Isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de adsorvato adsorvida pelo adsorvente ( $q_e$ ) e a concentração de adsorvato remanescente na solução após o equilíbrio ser atingido ( $C_e$ ) em uma temperatura constante (LIMA et al., 2015a). Através das isotermas de adsorção podemos estimar o quanto que um adsorvente consegue adsorver de um determinado adsorvato. Os parâmetros de equilíbrio de adsorção fornecem informações importantes sobre as propriedades de superfície, mecanismo de adsorção e interação entre adsorvente e adsorvato (LIMA et al., 2015a).

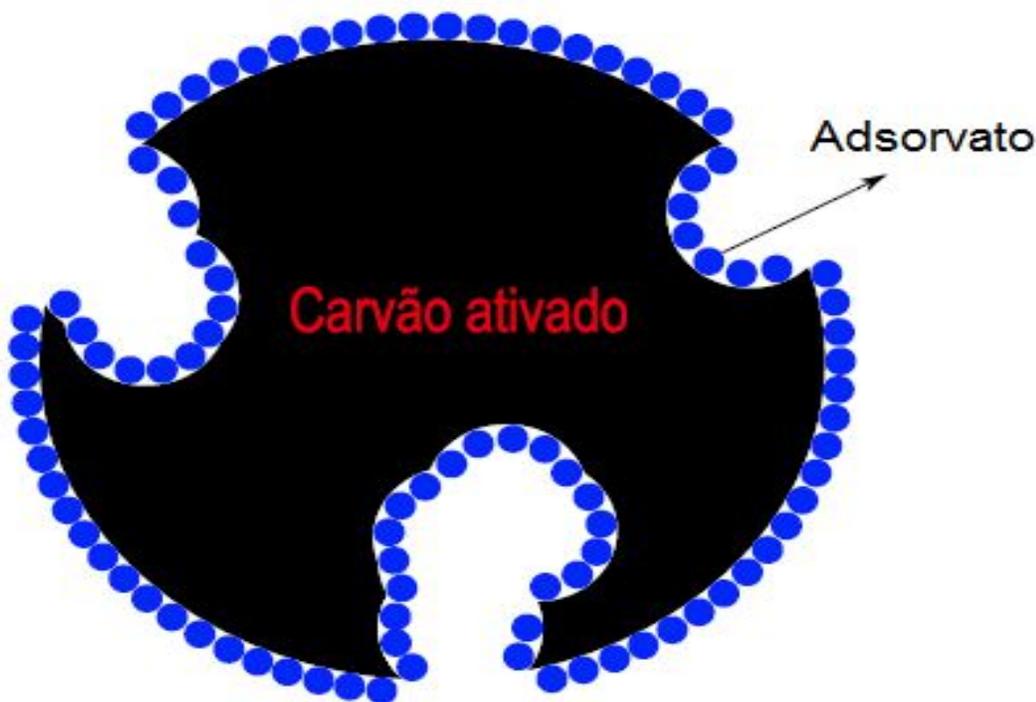
Existem diversos modelos isotérmicos para descrever isotermas de equilíbrio de adsorção. Neste estudo foram usados os modelos de isotermas de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Liu.

### 3.4.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é baseado nos seguintes pressupostos (LAGMUIR et al., 1918):

- ❖ os adsorvatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios bem definidos;
- ❖ todos os sítios possuem mesma energia;
- ❖ cada sítio pode reter apenas uma única espécie de adsorvato (monocamada);
- ❖ não existem interação entre as espécies de adsorvato adsorvidas;
- ❖ Quando a superfície do adsorvente fica saturada uma monocamada de adsorvato é formada como demonstrado na Figura 7

Figura 7- Esquema de adsorção do modelo de Langmuir.



Fonte: Dos Reis (2016)

O modelo de Langmuir é representada pela equação 2:

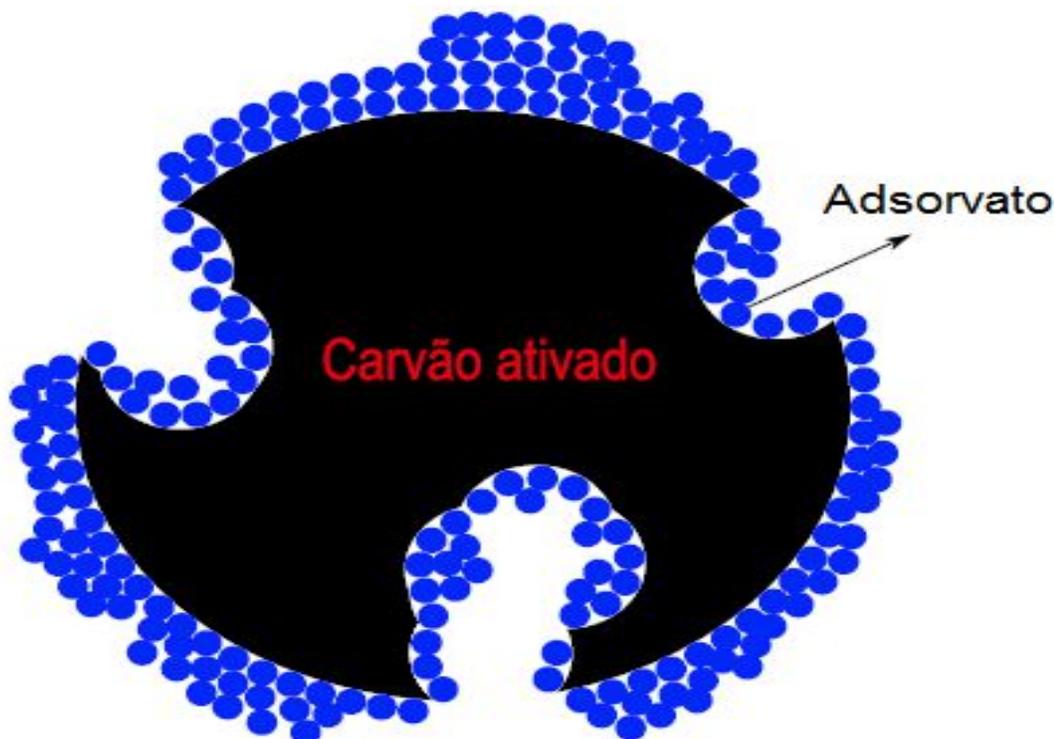
$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do adsorvato em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_L$  é a constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $Q_{\text{max}}$  é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

### 3.4.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich é uma equação exponencial que assume que a quantidade adsorvida do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta exponencialmente com o aumento da concentração do adsorvato. Teoricamente utilizando esta equação, adsorção seria infinita e uma saturação do adsorvente não ocorreria. Este modelo também assume que adsorção pode ocorrer através de várias camadas em vez de uma única camada (FREUNDLICH, 1906).

Figura 8- Esquema de adsorção do modelo de Freundlich.



Fonte: Dos Reis (2016)

O modelo de Freundlich é representado pela Equação 3:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_F$  é a constante de Freundlich [ $(\text{mg g}^{-1}) \cdot (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$ ],  $C_e$  é a concentração do adsorvato em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $n_F$  é o expoente de Freundlich (adimensional).

### 3.4.3 Modelo de Liu

O modelo de Liu (LIU et al., 2003) é a combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, mas as suposições de monocamada de adsorção de Langmuir e de adsorção infinita de Freundlich são desconsideradas. Este modelo prediz que os sítios ativos do adsorvente não têm a mesma energia.

O modelo de Liu é expresso pela equação 4:

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

Onde  $q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvido equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_g$  é a constante de equilíbrio de Liu ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ),  $n_L$  é o expoente de Liu (adimensional) e  $Q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

### 3.5 Modelos Cinéticos

Os estudos cinéticos são importantes ferramentas no tratamento de efluentes aquosos, pois fornecem informações a respeito do processo de mecanismo de adsorção (Lima et al., 2015a). Nos modelos cinéticos clássicos a constante da taxa de adsorção não é alterada com o decorrer do tempo de adsorção (RAHMAN et al., 2023). Os modelos cinéticos clássicos aplicam-se apenas a adsorventes ideais, que possuem um sistema de superfície sólida energeticamente homogêneo (KULKARNI et al., 2021). No entanto, em aplicações práticas, a maioria dos adsorventes possui sistemas de superfície sólida energeticamente heterogêneos, e os modelos clássicos de cinética de adsorção não podem explicar satisfatoriamente sua cinética (RAHMAN et al., 2023; KULKARNI et al., 2021). Os modelos cinéticos

fractais podem ser utilizados para simular dados cinéticos em interfaces heterogêneas, como sólido-líquido, envolvendo processos adsorptivos controladas por difusão (KULKARNI et al., 2021). Nos modelos cinéticos fractais, a constante da taxa de adsorção muda com o tempo de sorção (RAHMAN et al., 2023; KULKARNI et al., 2021). Neste trabalho foram usados os modelos cinéticos clássicos (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem) e modelos fractais (pseudo-primeira ordem fractal ou ordem fracionária de Avrami e pseudo-segunda ordem fractal).

### 3.5.1 Modelos cinéticos clássicos

#### 3.5.1.1 Modelo pseudo-primeira ordem

O modelo pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren (1898) se baseia-se na capacidade de adsorção do sólido, sendo extensamente utilizado para descrever adsorção de líquidos em sólidos (LAGERGREN, 1898). O modelo pseudo primeira ordem na forma não linear é apresentado na Equação 5.

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (5)$$

Onde  $t$  é o tempo de contato (min),  $q_t$  é a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_1$  é a constante cinética de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

#### 3.5.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo pseudo-segunda ordem (BLANACHARD et al., 1984), prediz que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no adsorvente. O modelo pseudo segunda ordem na forma não linear é expresso na Equação 6.

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{[1 + q_e \cdot k_2 \cdot t]} \quad (6)$$

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

### 3.5.1.3 Modelo de ordem fracionária de Avrami

O modelo de ordem fracionária de Avrami foi proposto inicialmente por LOPES et al., 2003 na qual se fez uma adequação da função exponencial de Avrami, sendo amplamente empregado para estudar cinética de decomposição térmica (LOPES et al., 2003). O modelo cinético de ordem fracionária de Avrami é expresso na Equação 7.

$$q_t = q_e \cdot \{1 - \exp[-(K_{AV} \cdot t)]^{n_{AV}}\} \quad (7)$$

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

### 3.5.2 Modelos Fractais

Os modelos cinéticos fractais utilizados neste trabalho foram os modelo pseudo primeira ordem fractal e pseudo segunda ordem fractal são apresentados nas equações 8 e 9 respectivamente.

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_{1,0} \cdot t)^n] \quad (8)$$

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t^n}{1 + q_e \cdot k_{2,0} \cdot t^n} \quad (9)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_t$  é a quantidade de adsorvato adsorvido em tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_{1,0}$  é a constante da taxa pseudo-primeira ordem fractal ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_{2,0}$  é a constante da taxa de pseudo-

segunda ordem fractal ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de contato (min) e  $n$  é o expoente fracionário ( $n > 0$ ). Observe que a equação 8 é idêntica a equação 7, dessa forma o modelo de ordem fracionária de Avrami, corresponde ao modelo de pseudo-primeira ordem tipo fractal.

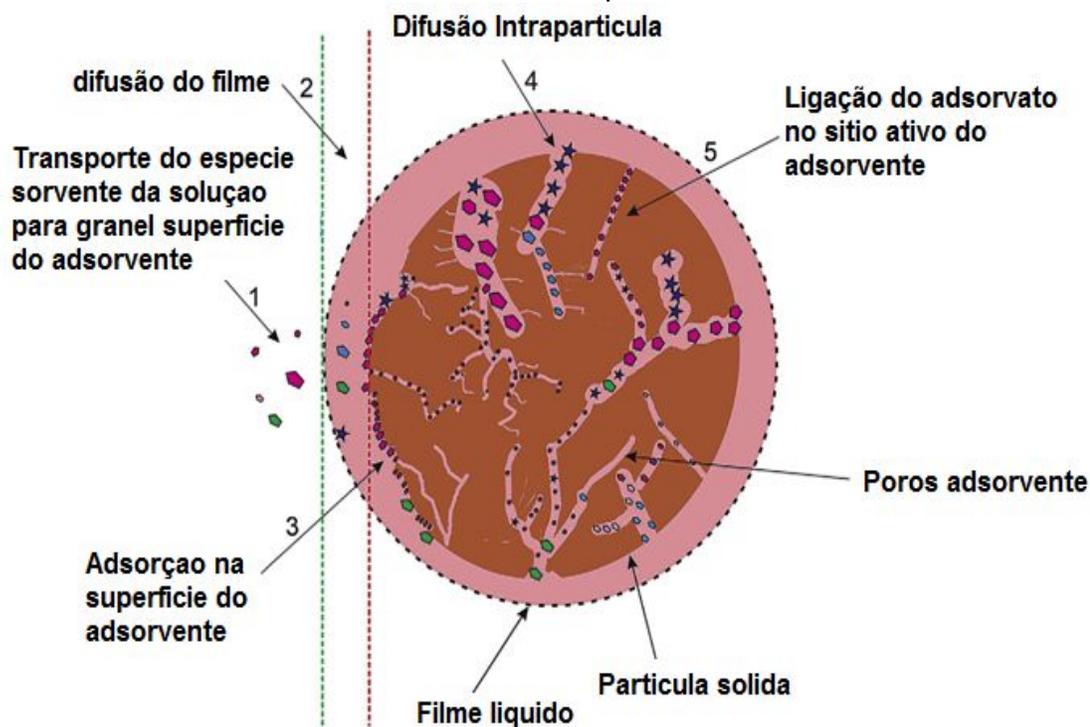
### 3.6 Mecanismo de difusão de poros

O mecanismo de difusão de poros se divide em cinco estágios básicos (LIMA et al., 2021):

- ❖ 1º transporte do adsorvato presente em solução para a superfície externa do adsorvente, sendo geralmente muito rápido para sistema agitados.
- ❖ 2º transferência da espécie do adsorvato através do filme na interface sólido-líquido.
- ❖ 3º Adsorção na superfície externa do adsorvente.
- ❖ 4º difusão intra-partícula do adsorvato pela estruturados poros do adsorvente.
- ❖ 5º Adsorção das espécies adsorvato aos sítios ativos do poros.

Na figura 9 é apresentado o mecanismo de difusão das moléculas de adsorvato nos poros do carvão ativado.

Figura 9- Diagrama esquemático de adsorção de espécies multi-sorventes em um adsorvente sólido poroso.



Fonte Figura adaptada LIMA et al. (2021)

### 3.7 Estudo termodinâmico

Os estudos termodinâmicos avaliam o processo de adsorção com o aumento da temperatura. A mudança de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é o critério fundamental para a espontaneidade do sistema. Valores negativos de  $\Delta G^\circ$  sugerem um processo espontâneo. Usando os parâmetros de variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ ),  $\Delta G$  pode ser calculado a partir das seguintes equações 10 e 11 (LIMA et al., 2015b)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K) \quad (11)$$

A combinação das equações 10 e 11 geram a equação 12

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (12)$$

Onde  $\Delta G^\circ$  é a variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta H^\circ$  é variação da entalpia e  $\Delta S^\circ$  é a variação da entropia,  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta (Kelvin), e  $K$  representa a constante de equilíbrio de adsorção dos modelos de isoterma após uma determinada transformação matemática descrita por Lima et al., 2019. Essa transformação matemática é expressa na equação 13.

$$K_e^0 = \frac{1000.K_g.M_w.[\text{adsorvato}]^0}{\gamma} \quad (13)$$

Onde  $K_e^0$  é a constante de equilíbrio termodinâmica (adimensional), 1000 é um fator para converter mg do adsorvato em gramas do adsorvato,  $K_g$  é a constante de equilíbrio obtido pelas isotermas de adsorção (L/mg),  $M_w$  é a massa molar do adsorvato (g/mol),  $[\text{adsorvato}]^0$  é a concentração padrão molar do adsorvato que por definição é 1 mol/L e  $\gamma$  é o coeficiente de atividade. Para uma solução a diluição infinita esse valor é 1.

A equação 14 é conhecida como equação de van't Hoff na sua forma linear. Nesse trabalho utilizamos a equação de van't Hoff na sua forma não linear.

$$K_e^0 = \exp \left[ \frac{\Delta S^\circ}{R} - \left( \frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \right] \quad (14)$$

$K_e^0$  é a constante de equilíbrio termodinâmica (adimensional),  $\Delta H^\circ$  é variação da entalpia e  $\Delta S^\circ$  é a variação da entropia,  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (Kelvin).

### 3.8 Teoria da Densidade Funcional (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foi estabelecido a partir dos dois teoremas de Hohenberg e Kohn (1964) (da SILVA, 2010). A DFT é uma ferramenta muito utilizada para descrição da estrutura eletrônica (principalmente o estado fundamental) de sistemas de muitos corpos, em particular átomos, moléculas e sólidos (da SILVA, 2010). Com esta teoria, é possível determinar as propriedades de um sistema com muitos elétrons usando-se funcionais, isto é, funções de outra função, que neste caso é a densidade eletrônica (da SILVA, 2010). A DFT é um dos métodos mais populares e versáteis disponíveis para estudos de química

computacional e física do estado sólido (da SILVA, 2010). Os cálculos de DFT não utilizam parâmetros experimentais ou empíricos.

### 3.9 Carvão Ativado

O carvão ativado possuem uma vasta aplicação sendo popularmente utilizados na purificação ar e tratamento de água e efluentes, mas também podem ser usados como capacitores, catalizadores, armazenamento de gás natural e biogás, melhorando a produção de hidrogênio e aplicações no armazenamento de energia (KWIATKOWSKI et al., 2021; FIJOŁEK et al., 2021; AZHAGAPILLAI et al., 2021; BORGHEI et al., 2020; HU et al., 2020; NGUYEN e TAGUCHI, 2019)

O carvão ativado é um dos adsorvente mais amplamente empregado no tratamento de águas contaminadas por contaminantes orgânicos e inorgânicos, devido as suas excelentes propriedades adsortivas tais como elevada áreas superficiais, elevado volume total de poros, estrutura de poros e grupos químicos na superfície (SUJIONO et al., 2022; JJAGWE et al., 2021; JUAN et al., 2021; CASTRO et al., 2020; HWANG et al., 2020). Além disso, a microestrutura dos carvões ativados é constituída de lamelas de grafite reticulado distorcido microcristalino empilhado extensivamente e intercalado com estruturas de carbono aromático não grafíticas contendo heteroátomos todos amassados em uma estrutura tridimensional orientada aleatoriamente (OLIVEIRA e FRANCA, 2011). A representação esquemática da microestrutura dos carvões ativados são apresentados na Figura 10. O carvão ativado é composto de quantidade considerável de heteroátomos, como O, N, P e S, ligado aos átomos de C, dentre eles o principal heteroátomo é o O, que pode estar ligado na forma de vários grupos funcionais tais como carboxila, carbonila, fenólico, lactônicos e quinônicos quais podem afetar as propriedades químicas do carvão ativado (SHARMA et al., 2022; HEIDARINEJAD et al., 2020; KOSHELEVA et al., 2020).

Figura 10- Microestrutura do carvão ativado.



Fonte: Kierzek e Gryglewicz (2020)

### 3.9.1 Carvão ativado preparado usando biomassa vegetal residual

Nas últimas décadas, diversos trabalhos foram reportados sobre produção de carvão ativado de baixo custo a partir de vasta gama de subprodutos, como alternativa carvão ativado comerciais e não renováveis à base de linhita, carvão betuminoso, madeira e coque de petróleo (AHMAD et al., 2021; YUSOP et al., 2021; KOSHELEVA et al., 2018). As biomassas são de baixo custo, abundantes, renováveis e ecologicamente corretas (ZHANG et al., 2020; KOSHELEVA et al., 2018). Na literatura são encontrados diversos trabalhos envolvendo a utilização de biomassas precursoras para a produção de carvão ativado tais como: casca de caju (THUE et al., 2020), casca de amendoim (WANG et al., 2020), casca de araçá (LAZAROTTO, 2022), sabugo de milho (PUTRANTO et al., 2022; MEDHAT et al., 2021), folhas de chá usadas (GUCLU et al., 2021; ISLAM et al., 2020), semente de tucumã (THUE et al., 2020b), resíduo de árvores (dos REIS et al., 2022, 2021; YUSOP et al., 2021a; HAN et al., 2020).

Neste trabalho, a biomassa precursora que foi utilizada para produção de carvão ativado é o caroço de *Butiá catarinensis*.

### 3.9.2 *Butiá catarinensis*

O *Butiá catarinensis*, também conhecido como *Butiá odorata* pertence à família da *Arecaceae*, e é facilmente encontrada na região sul da América do Sul, principalmente nos estados brasileiros do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, onde seus frutos e folhas desempenham importante papel socioeconômico (CRUZ et al., 2017;HOFFMANN et al., 2014). Os frutos do butiá são utilizados na produção de alimentos tais como sucos, sorvete, compotas, geleias, licor e amplamente consumida *in natura* devido as propriedades organolepticas, funcionais e nutricionais (KERKHOFF et al., 2021, HOFFMANN et al., 2014). As folhas secas são usados para produzir bolsas, chapéus e adornos, cestos entre outros artesanatos (HOFFMANN et al., 2014). Os caroços não têm valor e costumam ser descartados no meio ambiente (CRUZ et al., 2017). O *Butiá catarinensis* pode ser utilizado como árvore ornamental. O *Butiá catarinensis* com os frutos é mostrado na Figura 11.

Figura 11- *Butia catarinensis*



Fonte: Hoffmann et al. (2014)

### 3.9.3 Produção de carvão ativado

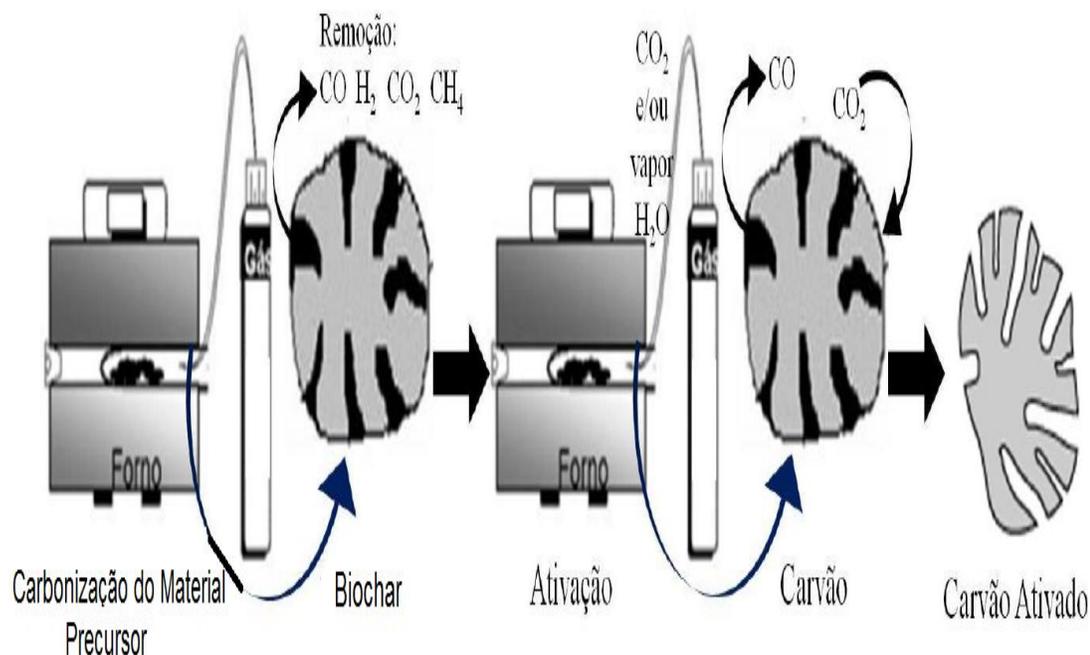
Os carvões ativados podem ser produzidos através de dois métodos: ativação física ou química e a carbonização (pirólise) pode ser realizada em fornoconvencional ou micro-ondas. (dos REIS et al., 2021; CUNHA et al., 2020; CARVALHO et al., 2018; THUE et al., 2017).

#### 3.9.3.1 Processos de ativação

##### 3.9.3.1.1 Ativação física

O método de ativação física ocorre em duas etapas: a primeira é a carbonização do material precursor em atmosfera inerte em temperaturas moderadamente altas (400°–500°C) para produção de char (ASLAM et al., 2020). Nesta etapa, ocorre um processo de degradação térmica na ausência de oxigênio, a maioria dos elementos não carbono, como H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, são removidos na forma gasosa durante a carbonização, o material precursor é convertido biocarbono (*biochar*: biomassa de carbono fixa com estrutura de poros rudimentares) (SRIPOM et al., 2021; YUSOP et al., 2021). O principal objetivo da etapa de carbonização é aumentar o conteúdo de carbono e construir uma rede poros preliminares (YUSOP et al., 2021). A segunda etapa é a ativação, onde o *biochar* (biocarbono) é carbonizado em temperaturas mais elevadas do que pirólise (650° a 1000°C) na presença de um gás oxidante como o vapor d'água, o CO<sub>2</sub>, ou combinação de ambos e monóxido de carbono e hidrogênio são gerados como produtos secundários (KIERZEK e GRYGLEWICZ, 2020). O principal objetivo da etapa de ativação é promover o aumento da porosidade do carvão devido à penetração do gás oxidante na estrutura interna do carvão ativado e na remoção de átomos de carbono por reações endotérmicas que resulta no alargamento dos poros existentes e disponibilização a porosidade fechada (GUMIŃSKI e SKOCZKO,2020; THUE, 2017). Figura 12 mostra a ilustração do processo de ativação física para produção do carvão ativado.

Figura- 12 Ilustração do processo de ativação física para produção do carvão ativado.



Fonte: figura adaptada de Rovani (2015)

As reações endotérmicas envolvidas no método de ativação física utilizando-se  $\text{CO}_2$  (15) e vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  (16) são as seguintes (KIERZEK e GRYGLEWICZ, 2020):

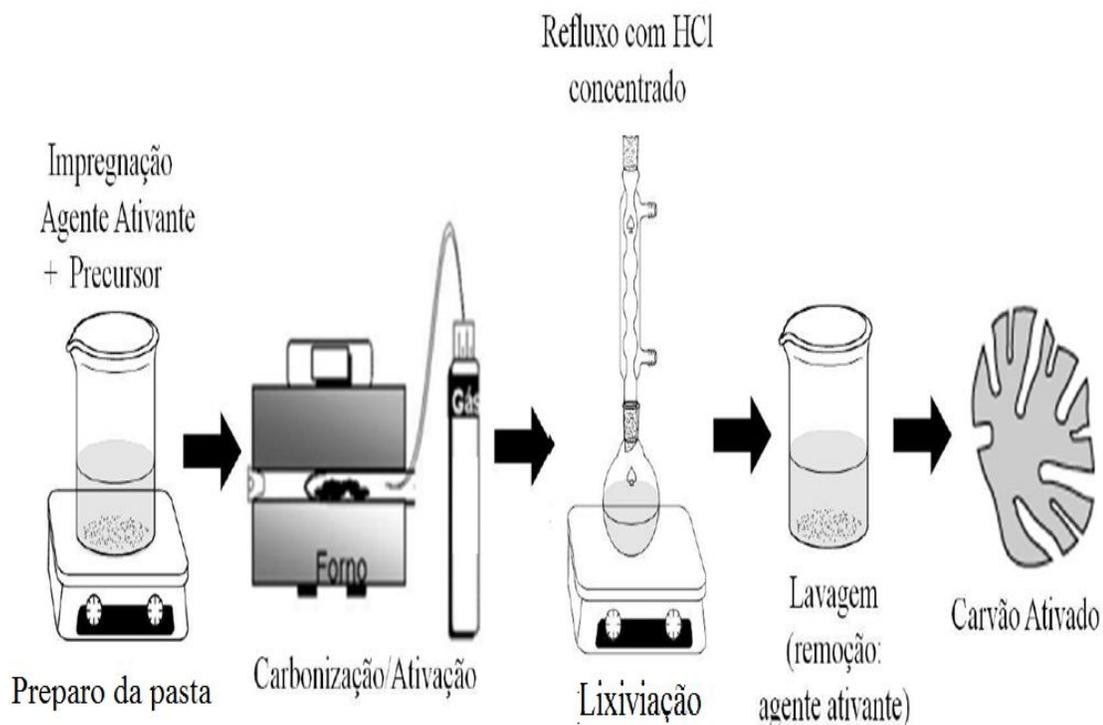


### 3.9.3.1.2 Ativação Química

Método de ativação química, a biomassa precursora é impregnada com os agentes ativadores ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MCl}_2$ ;  $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ) antes da pirólise, onde essa mistura é submetida um pre-aquecimento para que o agente ativante possa interagir com biomassa precursora, e seguidamente pirolisado ( $500\text{-}850^\circ\text{C}$ ) sob uma atmosfera inerte (SELLAOUI et al., 2023; SUJIONO et al., 2022; KOSHELEVA et al., 2020, ZHOU et al., 2018). Nesta etapa, ocorre degradação da celulose, juntamente de outros componentes presentes devido à

utilização do agente ativante no material precursor ainda não pirolisado. Após a etapa de pirólise, o material carbonizado é lixiviado para eliminação dos componentes inorgânicos. Nesta etapa, a estrutura porosa do carvão ativado exposta devido a utilização de solução ácida ou básica (THUE,2017). Figura 13 mostra ilustração do processo de ativação química para produção de carvão ativado.

Figura 13- Ilustração do processo de ativação química para produção do carvão ativado.



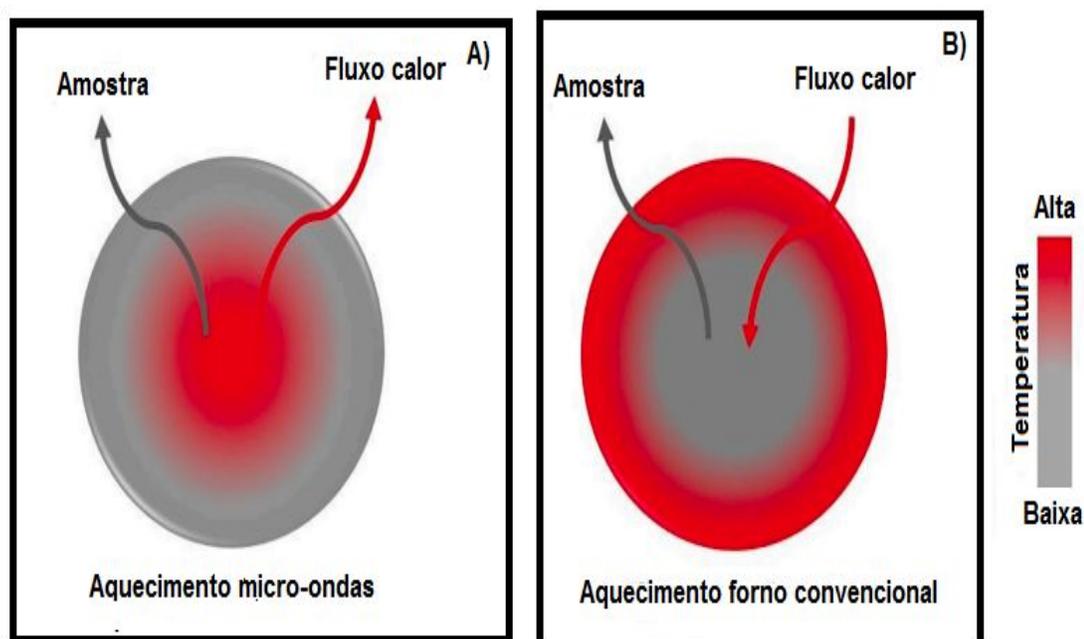
Fonte: figura adaptada de Rovani (2015)

O método de ativação química apresenta algumas vantagens quando comparada ao método de ativação física, dentre elas estão: menor temperatura na pirólise, maior rendimento devido a uma menor temperatura de pirólise, maior área de superfície e maior volume de poros, possibilita a formação de matérias de carbono com estrutura predominantemente mesoporosas (SUNDRIYAL et al., 2021; OGUNGBENRO et al., 2020; CHANG et al., 2018).

### 3.9.3.2 Pirólise em forno convencional e micro-ondas

A pirólise pode ser realizada em forno convectivo convencional ou micro-ondas, no primeiro processo de aquecimento ocorre da superfície ao centro da amostra, e o calor produzido pelo forno é transferido para a amostra através de mecanismo de condução e convecção (KONG et al., 2022). O segundo processo de aquecimento ocorre por radiação do micro-ondas, onde a energia eletromagnética gerada pelo forno micro-ondas para o interior das partículas da amostra é transformada em calor por mecanismo de rotação dipolar e condução iônica (KONG et al., 2022). A Figura 14 mostra os esquemas dos métodos aquecimento no micro-ondas e forno convencional.

Figura 14 – esquema do método de aquecimento (a) micro-ondas e (b) forno convencional.



Fonte: Figura adaptada de Omoriyekomwan et al. (2021)

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes e Soluções

Nestes estudos, todos os reagentes empregados são de padrão analítico (P.A.) e foram utilizados sem nenhuma purificação prévia. A água deionizada foi utilizada para preparar todas as soluções necessárias. O captopril (CAS 62571-86-2; 217.283 g mol<sup>-1</sup>) e o maleato de enalapril (CAS 76095-16-4; 492,525 g mol<sup>-1</sup>) que foram utilizados nos experimentos de adsorção foram adquiridos a empresa Sanofi-Medley (Campinas, Brasil) e Merck, respectivamente. O cloreto de Zinco (ZnCl<sub>2</sub>), o ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) foram obtidos da empresa Neon (São Paulo, Brasil).

As soluções de trabalho do captopril e do maleato de enalapril foram preparadas a partir de uma solução de estoque (2000 mg L<sup>-1</sup>) mediante diluições sucessivas da solução estoque. Os ajustes de pHs das soluções foram realizadas com alíquotas de soluções de NaOH e HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, usando um pHmetro (Schott Lab 850).

### 4.2 Obtenção e preparação da biomassa precursora

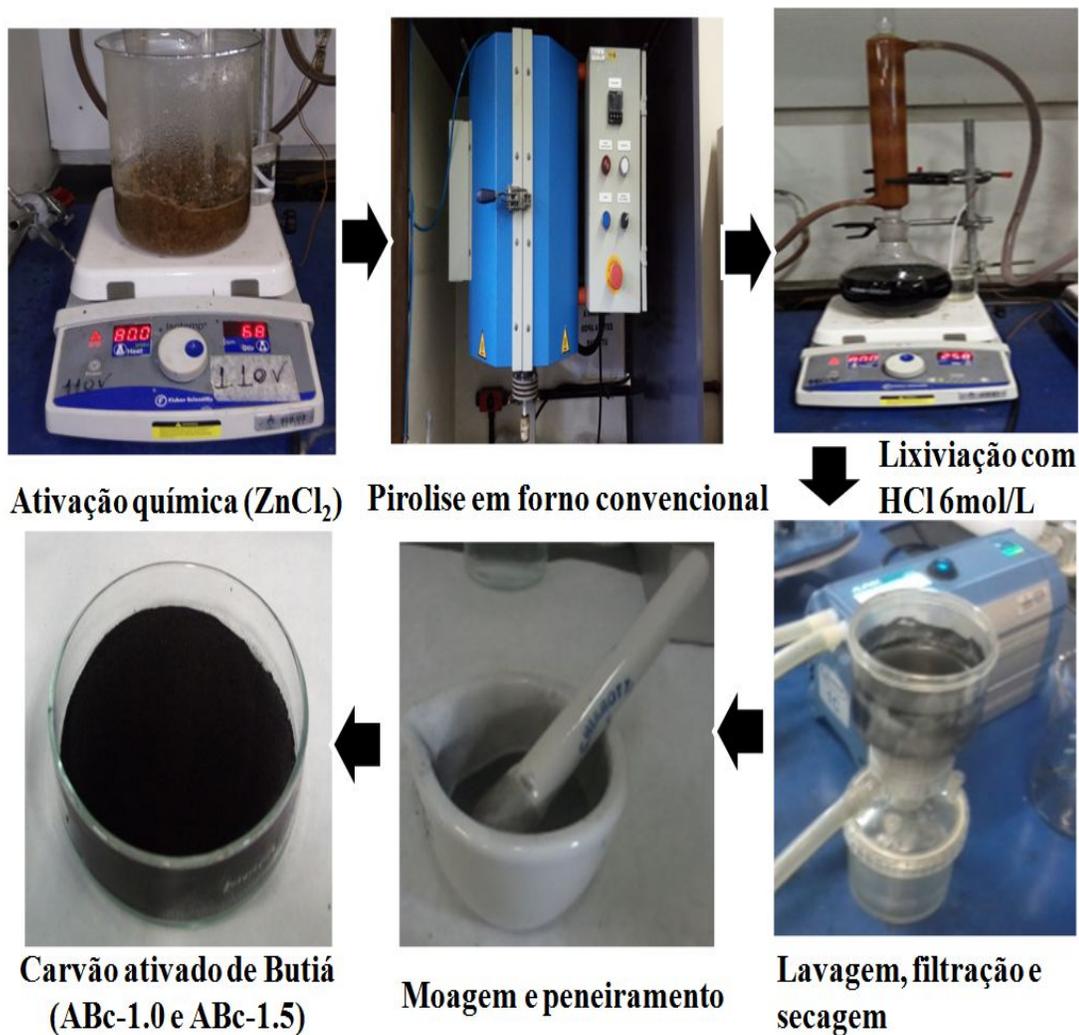
O *Butia catarinensis* foi coletado na cidade de São Leopoldo, RS para serem empregadas como biomassa precursora dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5). Após, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas a 100°C por 24 horas. Posteriormente, os caroços de butiá (BC) foram triturados e peneirados até a obtenção de um pó de coloração marrom claro com tamanho inferior a 250 µm que foi utilizado como biomassa precursora dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5).

### 4.3 Preparação dos carvões ativados de Butiá

O processo de produção dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) seguiram a seguinte metodologia (LEITE et al., 2017; PUCHANA-ROSETO et al., 2016): 100g do caroço de *Butiá catarinensis* (moído com tamanho inferior a 250µm) foram misturados a 100 g de ZnCl<sub>2</sub> (ABc-1.0) que foram dissolvidos em 80 mL água

deionizada. Em seguida esses componentes foram misturados mecanicamente até a formação de uma pasta que foi aquecida a 90 °C por 2 horas. Logo após, essa pasta foi seca em uma estufa a 100 °C por 24 horas. Posteriormente esta pasta foram introduzidas para dentro um reator de quartzo e seguidamente este reator foi inserido para dentro do forno elétrico convencional (Sanchis, Porto Alegre, RS, Brasil) e aquecido de 25 °C até 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e mantido por 30 min no patamar de 600 °C sob vazão de gás N<sub>2</sub> de 150 mL min<sup>-1</sup>. Depois, o forno foi resfriado com taxa de resfriamento de 10 °C/min e a vazão de gás N<sub>2</sub> de 150 mL min<sup>-1</sup> foi mantida até o forno atingir uma temperatura a 100 °C e posteriormente forno foi desligado. Após o processo de pirólise, o reator foi retirado de dentro do forno e o carvão foi tirado de dentro do reator. O carvão ativado foi lixiviado com HCl 6 mol L<sup>-1</sup> sob refluxo por 2h e posteriormente foi lavado com água deionizada por filtração a vácuo até obtenção água de lavagem próximo ao pH da neutralidade. Após, foi seco em estufa por 24h a 80 °C e logo em seguida, ele foi macerado e peneirado até um tamanho de partícula inferior a 53 µm. O carvão ativado (ABc-1.5) seguiu a mesma metodologia só que com adição de 100g de caroço de butiá catarinensis moído e 150 g de ZnCl<sub>2</sub> dissolvido em 80 mL. Posteriormente, o carvões ativados foram nomeado de ABc-1.0; ABc-1.5 e empregado nos experimentos dos contaminantes emergentes (captopril e maleato de enalapril). Na Figura 15 é demonstrado o procedimento experimental que foram utilizados para obtenção dos carvões ativados de ABc-1.0; ABc-1.5.

Figura 15 – Fluxograma das etapas realizadas para obtenção ABc-1.0; ABc-1.5.

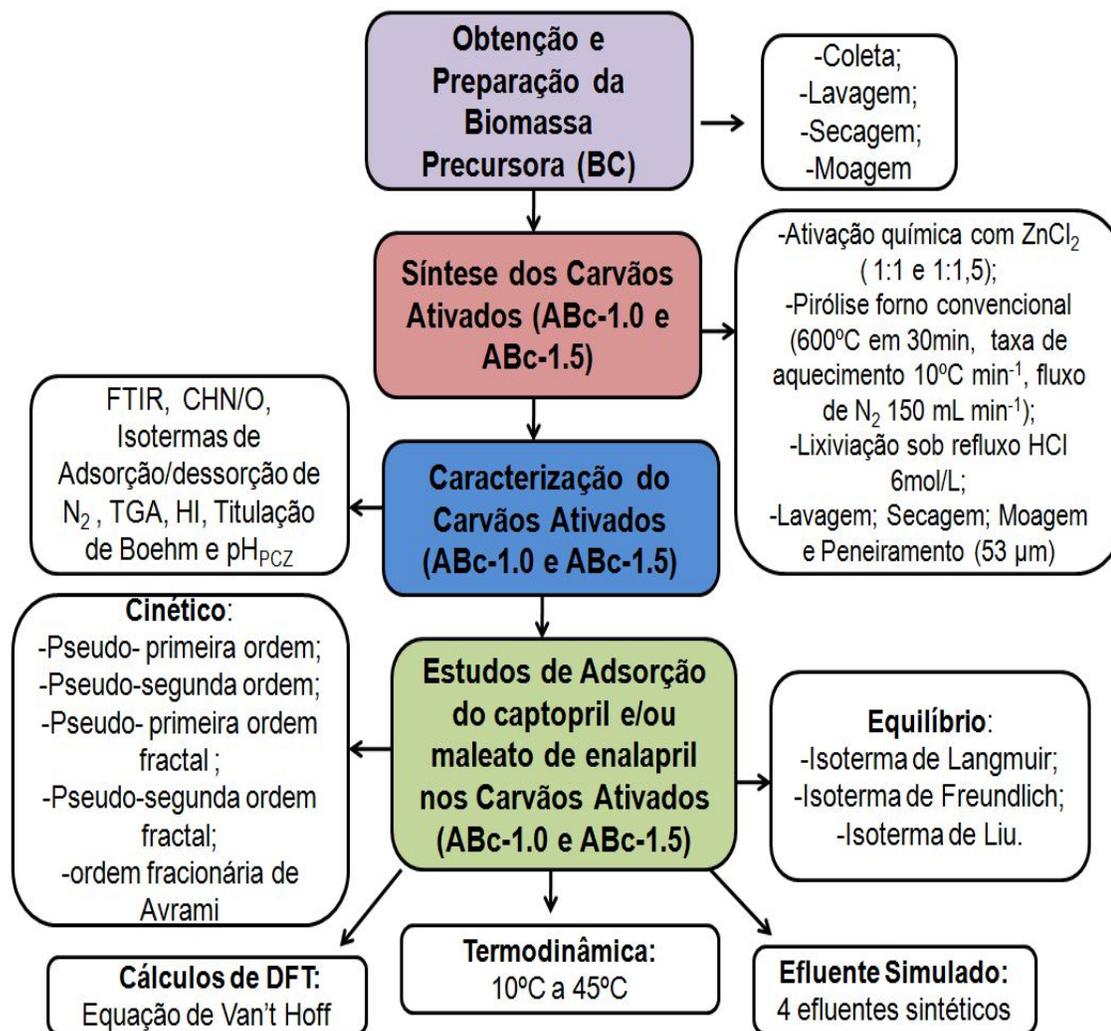


Fonte: Autora (2024)

#### 4.4 Resumo das atividades envolvidas no trabalho

Na Figura 16, é apresentada as etapas envolvidas para obtenção e preparação da biomassa precursora, síntese e caracterização e aplicação dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) nos experimentos de adsorção do captopril e maleato de enalapril.

Figura 16- Fluxograma das etapas de obtenção, preparação da biomassa precursora, síntese, caracterização e aplicação dos carvões ativados de Butiá (ABc-1.0 e ABc-1.5)



Fonte: Autora (2024)

#### 4.5 Caracterização dos carvões ativados de *Butiá catarinensis*

Os carvões ativados de *Butiá catarinensis* (ABc-1.0 e ABc-1.5) foram caracterizados pelas seguintes técnicas analíticas: Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  (BET/BJH), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada em Fourier (FTIR), análise elementar (CHN/O), análise termogravimétrica (TGA), ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ), razão de hidrofobicidade (HI) e método de titulação de Boehm.

#### **4.5.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier**

A identificação dos grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados de butiá (ABc-1.0 e ABc-1.5) foi obtida através da FTIR, utilizando o espectrofotômetro da Shimadzu, modelo 8300 com faixa espectral de  $4000\text{cm}^{-1}$  a  $500\text{cm}^{-1}$ , resolução de  $4\text{cm}^{-1}$  e com 100 leituras cumulativas (THUE et al., 2020b). Para a análise dos espectros de FTIR do ABc-1.0 e ABc-1.5, foi feito por método de pastilhamento de KBr.

#### **4.5.2 Análise Elementar (CHN/O)**

A porcentagem de C, H e N presente nos carvões ativados de Butiá (ABc-1.0 e ABc-1.5) foi determinado através de um analisador elementar CHN da Perkin Elmer, modelo 2400. A porcentagem de oxigênio (O) foi obtido pela subtração dos valores percentuais C, H, N e teor de cinza da massa total da amostra (THUE et al., 2022; THUE et al., 2020; KASPERISKI et al., 2018 ).

#### **4.5.4 Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>**

A área superficial e tamanho de poros dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) foram obtidas através das isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, utilizando um analisador volumétrico de adsorção (Autosorb Quantachrome Instruments ), a 77K. Os carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5 foram pré-tratado a 150 °C por 2h sob atmosfera de N<sub>2</sub> para retirar a umidade presente no material. Em seguida, os carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5 foram submetidas a 100 °C sob vácuo. Os resultados de área superficial específica, tamanho e distribuição do tamanho de poros ABc-1.0 e ABc-1.5 foram obtidos pelos método BET e BJH, respectivamente (THOMMES et al., 2015; JAGIELLO e THOMMES, 2004).

#### **4.5.5 Análise Termogravimétrica**

A análise termogravimétrica (TGA) dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) foi realizada em um analisador termogravimétrico da *TA Instruments*, modelo SDT

Q600 (New Castle, EUA). A taxa de aquecimento foi de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  com uma vazão de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de gás  $\text{N}_2$  e ar sintético. A temperatura variou entre 20 e  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  para gás  $\text{N}_2$  e após foi trocado o gás  $\text{N}_2$  no intervalo de  $750\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  para o gás sintético para obtenção do teor de cinzas. (THUE et al.; 2022, THUE et al.; 2020)

#### 4.5.6 Titulação de Boehm

A quantificação dos grupos totais ácidos e básicos presentes nos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) foi obtida através do método de titulação de Boehm adaptado, descrito por Goertzen e colaboradores (GOERTZEN et al., 2010) Oickle e colaboradores (OICKLE et al., 2010). Primeiramente, os carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) foram secos a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 h. Em seguida, foram preparadas as soluções de NaOH e HCl ( $0,08\text{ mol L}^{-1}$ ). Neste trabalho não foram utilizadas as soluções de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e de  $\text{NaHCO}_3$  como recomendado pela metodologia original de Boehm, pois estas soluções sofrem alta influência do  $\text{CO}_2$  atmosférico dissolvido mesmo após o processo de degaseificação (OICKLE et al., 2010). Posteriormente, 25 mL de cada solução padronizada foi transferida para dentro de tubos Falcon de 50 mL contendo 0,40 g dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5), em duplicata. Os tubos Falcon foram tampados e agitados (150 rpm) a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 h. Após esse tempo, a suspensão foi centrifugada (3600 rpm) e aquecidas por 10 min para eliminação do  $\text{CO}_2$  atmosférico. Em seguida, foi retirada uma alíquota de 10 mL de cada solução e estas soluções foram tituladas por meio titulação direta ácido/base utilizando uma bureta digital Titras Pro Instrument e o pH da solução foi verificado durante a titulação. Foi construída a curva total de titulação pH versus volume do titulante e o ponto final foi calculado pela primeira derivada. O branco analítico (sem adição ABc-1.0 e ABc-1.5) foi realizado utilizando a mesma metodologia.

#### 4.5.7 Ponto de carga zero

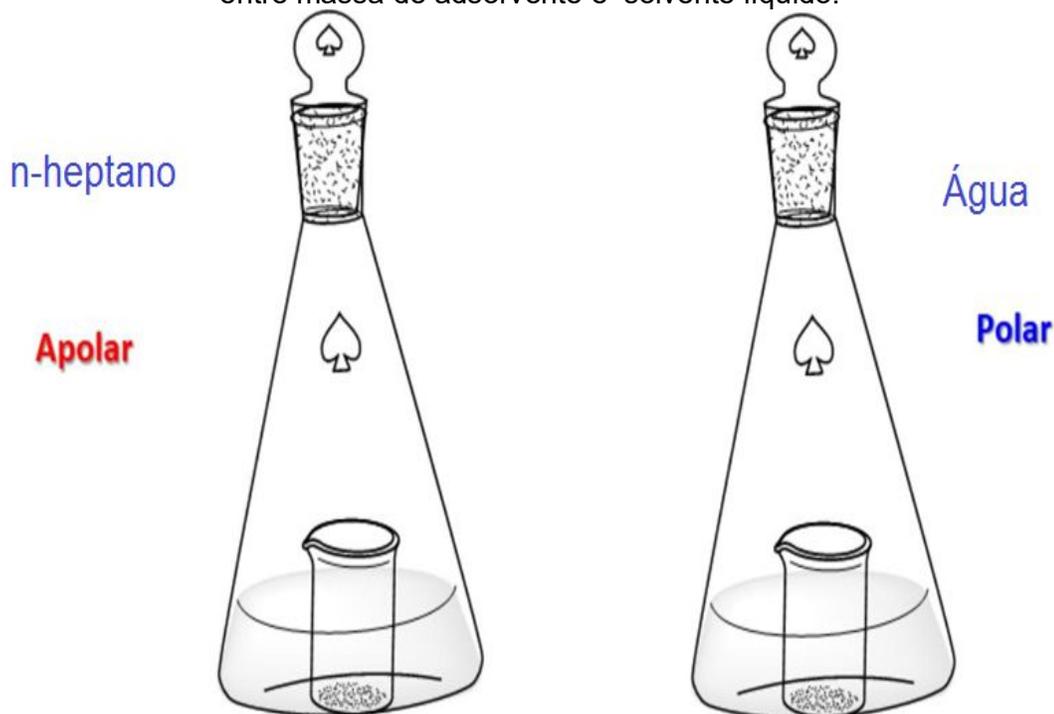
O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) foi obtido pela variação do pH de solução de NaCl em contato com os carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5), utilizando o seguinte procedimento experimental (UMPIERRES et al., 2018): 20mL de solução de NaCl  $0,05\text{ mol L}^{-1}$  foi transferido para uma série de

tubos Falcon; O pH inicial das soluções de NaCl foi previamente ajustado de 2 a 10 pela adição de HCl ou NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Após foram adicionados 50 mg dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5), para cada um dos tubos Falcon. Posteriormente, os tubos Falcon foram tampados e agitados em um agitador climatizado a 25 °C a 150 rpm por 24 h até que o equilíbrio fosse atingido. Após tempo, as suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 min e os valores de pH (pH<sub>final</sub>) foram medidos. O valor de pH<sub>pzc</sub> é o ponto em que a curva de ΔpH (pH<sub>f</sub> - pH<sub>i</sub>) em função do pH<sub>i</sub> cruza a linha ΔpH = 0 (UMPIERRES et al., 2018).

#### 4.5.8 Índice de hidrofobicidade

Para determinar a razão hidrofobicidade/hidrofilicidade (HI) dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) utilizou-se as seguintes condições (THUE et al., 2020; LIMA, D. et al 2019a; UMPIERRES et al., 2018): 0,3 g de carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) (secos) foram pesados dentro de béqueres de 10 mL. Em seguida, os béqueres foram introduzidos para dentro de Erlenmeyer de juntas esmerilhadas com tampa, contendo 60 mL de solvente (n-heptano e água), tal maneira de que as amostras de dentro dos béqueres não estivessem em contato nem com solvente e nem com as paredes internas do Erlenmeyers, sendo as amostras expostas atmosfera do solvente. Os experimentos foram realizados dentro de câmara climatizada a 25 °C por 24 h em condições estáticas. Após as 24h, os béqueres contendo as amostras foram retirados cuidadosamente de dentro do Erlenmeyer e foram secos as paredes externas e posteriormente pesados.

Figura 17- Diagrama esquemático para a determinação experimental da razão de Hidrofobicidade. O sistema fica em repouso por 24 h a 25 °C. Não existe contato entre massa de adsorvente e solvente líquido.



Fonte: Kasperiski (2021)

A razão hidrofobicidade/hidrofilicidade dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) foi obtida de acordo com a expressão abaixo:

$$HI = \frac{\text{quantidade de vapor de } n\text{-heptano adsorvido (mg)} / \text{massa do adsorvente (g)}}{\text{quantidade de vapor de água adsorvida (mg)} / \text{massa do adsorvente (g)}} \quad (17)$$

## 4.6 Estudos de Adsorção

### 4.6.1 Influência do pH na adsorção

O efeito do pH da solução na adsorção dos contaminantes emergentes (captopril e/ou maleato de enalapril) utilizando carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) respectivamente foram realizados da seguinte forma: 20 mL dos contaminantes emergentes (captopril e/ ou maleato de enalapril ( $250,0 \text{ mgL}^{-1}$ ) em diferentes pHs na faixa (2,0-10,0) foram adicionados em tubos Falcon que já continha 30 mg de ABc-1.0 e ABc-1.5. Esses tubos Falcon foram deixados em agitação em um agitador

climatizado (Tecnal TE 240 pendular acoplado com câmara climatizada fornecido pela Oxilab) por 2 h a 25 °C e 150 rpm. Após esses período, estas soluções foram centrifugadas a 3600 rpm (Unicen M. Herolab Centrifuga, Stuttgart, Alemanha) por 10 min e as solução residual após a adsorção foram quantificada utilizando espectrofotômetro UV/Vis (T90 + espectrofotômetro de UV-VIS, *PG Instruments*) comprimento de onda de máxima absorção do captopril em 273 nm e/ou 208 nm para o maleato de enalapril. A capacidade de adsorção dos captopril e/ou do maleato de enalapril nos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) respectivamente são expressas na equação 18:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \cdot V \quad (18)$$

onde  $q$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_0$  é a concentração inicial do adsorvato ( $\text{mgL}^{-1}$ );  $C_f$  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).

#### 4.6.2 Estudo de equilíbrio de adsorção

Para investigar o equilíbrio de adsorção do captopril e/ou do maleato de enalapril nos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) foi realizado o seguinte procedimento metodológico: 30,0 mg do (ABc-1.0 e ABc-1.5) foram pesados em diferentes tubos Falcon e após foi adicionado 20,0 mL de captopril e/ou maleato de enalapril com concentrações iniciais variando ( $200,0 \text{ mgL}^{-1}$  a  $2000,0 \text{ mgL}^{-1}$ ) agitados por 24 h a 150 rpm. As isotermas foram realizadas em diferentes temperaturas (10 °C a 45 °C). Após as 24 h, a solução residual após a adsorção foi quantificada usando UV/visível espectrofotômetro (T90 + espectrofotômetro de UV-VIS, *PG Instruments*) nos comprimento de onda de máxima absorção do captopril em 273 nm e do maleato de enalapril em 208 nm.

Neste trabalho nos utilizamos os modelos de equilíbrio de adsorção de Lagmuir, Freundlich e Liu. As equações matemáticas desses modelos são expressas na sua não linear nas equações 2, 3 e 4, respectivamente.

#### 4.6.3 Estudo cinéticos de adsorção

Para investigar a cinética de adsorção dos contaminantes emergentes (captopril e ou maleato de enalapril) nos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) foi realizado o seguinte procedimento: primeiramente foram pesados 30,00 mg dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) dentro diferentes tubos Falcon e após foram adicionados 20,0 mL de solução do captopril e ou maleato de enalapril com concentrações iniciais de 450,0 mg L<sup>-1</sup> e 900,00 mg L<sup>-1</sup>. Estes tubos Falcon foram deixados sob agitação a 150 rpm a 25°C em períodos de tempo de contato de (1-180 min). Após a cada período de tempo, estas soluções foram centrifugadas e a solução residual após a adsorção foi quantificada usando UV/ visível espectrofotômetro (T90 + espectrofotômetro de UV-VIS, *PG Instruments*) comprimento de onda de máxima absorção do captopril em 273nm e/ou do 208 nm para maleato de enalapril.

Neste trabalho nos utilizamos os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, pseudo-primeira ordem fractal, pseudo-segunda ordem fractal e ordem fracionaria de Avrami (que corresponde ao modelo de pseudo-primeira ordem fractal). As equações matemáticas desses modelos são apresentados na sua forma não linear nas equações 5,6, 7, 8 e 9 respectivamente.

#### 4.6.4 Termodinâmica de adsorção

Os estudos termodinâmicos de adsorção do captopril e/ou do maleato de enalapril nos carvões ativados de butiá catarinensis (ABc-1.0 e ABc-1.5) foram realizados variando temperatura de 10 a 45 °C (LIMA et al., 2019a, 2019b) e utilizando a equação não linear de van't Hoff. Através da equação de Van't Hoff é possível calcular  $\Delta H$  e  $\Delta G$  de adsorção. A variação de energia livre de Gibb's ( $\Delta G^\circ$ , kJ mol<sup>-1</sup>), variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ , kJ mol<sup>-1</sup>) e variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ , J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) foram obtidos através das equações 10, 11, 12, respectivamente.

#### 4.7 Avaliação estatística dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio

A avaliação dos modelos cinéticos e de equilíbrio de adsorção foi realizada a partir do coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{adj}$ ), desvio padrão dos resíduos

(SD) e critério de informação Bayesiano (BIC) (LIMA et al., 2015a). As expressões matemáticas de  $R^2_{adj}$ , SD e BIC são apresentadas nas equações 19, 20, 21 respectivamente.

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

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p}\right) \cdot \sum_i^n (q_{i_{experimental}} - q_{i_{modelo}})^2} \quad (20)$$

$$BIC = n \ln\left(\frac{RSS}{n}\right) + p \ln(n) \quad (21)$$

Onde  $q_{i_{modelo}}$  é a capacidade de adsorção do modelo,  $q_{i_{experimental}}$  é a capacidade de adsorção experimental,  $p$  é o número de parâmetros do modelo,  $n$  é o número de pontos experimentais e  $\bar{q}_{experimental}$  é a média de todos os valores de  $q_{experimental}$ .

Quando diferença nos valores do  $\Delta BIC$  entre os modelos ( $\Delta BIC \leq 2,0$ ) pode concluir que não ha diferença significativa entre os dois modelos (LIMA et al., 2019). Quando a diferença dos valores de  $\Delta BIC$  está entre 2-6, há uma perspectiva positiva de que o modelo com o valor BIC mais baixo seja o mais adequado. Para variações de valores de  $\Delta BIC$  de 6 a 10, há uma forte possibilidade de que o modelo com menor valor de BIC seja o melhor modelo a ser ajustado. Quando o valor de  $\Delta BIC \geq 10$ , com certeza o modelo com menor valor de BIC é o mais adequado para explicar o fenômeno (KASPERISKI et al., 2018; LIMA et al., 2019; THUE et al., 2020).

#### 4.8 Estudo computacional DFT

Simulações atomísticas no âmbito do teoria de densidade funcional (DFT) foram realizadas com o pacote de software Gaussian16, aplicando o funcional de troca-correlação M06-2X e um 6-31G(d) conjunto de base (ZHAO et al., 2008). Otimizações de geometria foram realizadas sem restrições de simetria e cálculos de frequência seguiram-nos para confirmar que todas as estruturas correspondem a mínimos de energia (Cunha et al., 2023). A interação energias são calculadas como a diferença entre o sistema global energia e as energias para cada componente

(CUNHA et al., 2023). De acordo com o método contrapeso, eles foram corrigidos para a superposição do conjunto de base (BSSE) em todos os complexos (BOYS et al., 1970). Os efeitos do solvente (isto é, água) foram modelados de acordo com o Modelo Contínuo Polarizável (PCM), onde a resposta dielétrica do solvente é projetada na superfície de uma cavidade de forma molecular onde o soluto é colocado (MENNUCCI et al., 2012; MENNUCCI et al., 2002)

#### **4.9 Efluente Sintético**

Dois efluentes simulados da indústria farmacêutica contendo sete e nove fármacos, dois açúcares, três orgânicos, um surfactante e oito compostos inorgânicos foram preparados, e suas composições são mostradas na Tabela 1 e 2. Os estudos do efluente simulado foi feito da seguinte maneira: 30 mg de carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) foram adicionados em tubos Falcon e em cada tubo continha 20 mL de cada efluente simulado (A,B,C e D) que foram deixados em agitação por 24 h, 25 °C, 150 rpm. Após esse período, os tubos foram centrifugados e a concentração inicial e final remanescente do efluente antes e após adsorção foram lidos no espectrofotômetro UV/Vis (T90 + espectrofotômetro de UV-VIS, PG Instruments) na faixa espectral de 200-800 nm.

Tabela 1- Composição química dos efluentes sintéticos		
Composição Efluente	(mgL <sup>-1</sup> )	
	Efluente A	Efluente B
<b>Fármacos</b>		
Captopril	50,0	100,0
Maleato de enalapril	10,0	20,0
Ciprofloxacina	10,0	20,0
Diclofenaco de sódio	10,0	20,0
Ácido Acetilsalicílico	10,0	20,0
Paracetamol	10,0	20,0
Hidrocloridrato de propanolol	10,0	20,0
<b>Açúcares</b>		
Sacarose	25,0	50,0
Glicose	25,0	50,0
<b>Outros compostos orgânicos</b>		
Uréia	10,0	20,0
Ácido cítrico	10,0	20,0
Ácido Húmico	10,0	20,0
Dodecil sulfato de sódio	5,0	10,0
<b>Inorgânicos</b>		
Fosfato de amônia	20,0	30,0
Cloreto de amônia	20,0	30,0
Sulfato de sódio	10,0	20,0
Cloreto de sódio	50,0	70,0
Carbonato de sódio	10,0	20,0
Nitrato de cálcio	10,0	20,0
Cloreto de magnésio	10,0	20,0
Nitrato de potássio	10,0	20,0
pH	7	7

Tabela 2- Composição química dos efluentes sintéticos		
Composição Efluente	(mgL <sup>-1</sup> )	
	Efluente A	Efluente B
<b>Fármacos</b>		
Maleato de Enalapril	50,0	100,0
Captopril	10,0	20,0
Ciprofloxacina	10,0	20,0
Diclofenaco de Sódio	10,0	20,0
Ácido Ascórbico	10,0	20,0
Cafeína	10,0	20,0
Omeprazol	10,0	20,0
Propranolol	10,0	20,0
Amoxicilina	10,0	20,0
<b>Açúcares</b>		
Sacarose	25,0	50,0
Glicose	25,0	50,0
<b>Outros compostos orgânicos</b>		
Ureia	10,0	20,0
Ácido cítrico	10,0	20,0
Ácido Húmico	10,0	20,0
Dodecil sulfato de sódio	5,0	10,0
<b>Inorgânicos</b>		
Fosfato de amônia	10,0	20,0
Cloreto de amônia	10,0	20,0
Sulfato de sódio	10,0	20,0
Cloreto de sódio	30,0	60,0
Carbonato de sódio	10,0	20,0
Nitrato de cálcio	10,0	20,0
Cloreto de magnésio	10,0	20,0
Nitrato de potássio	10,0	20,0
pH	7	7

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão desta tese foram divididos em duas partes:

Na primeira parte (seção 5.1), serão apresentados os resultados e discussão referentes ao primeiro artigo Removal of captopril pharmaceutical from synthetic pharmaceutical-industry wastewaters: Use of activated carbon derived from *Butia catarinensis* publicado no *Journal of Environmental Chemical Engineering* que trata sobre a síntese, caracterização e aplicação do carvão ativado de *Butia catarinensis* ativado com  $ZnCl_2$  nas proporções de 1:1 e pirólise em forno convencional a 600 °C e aplicado para remoção do captopril.

Na Segunda parte (seção 5.2), serão apresentados os resultados e discussão referentes ao segundo artigo Removal of enalapril maleate drug from industry waters using activated biochar prepared from *Butia capitata* seed. Kinetics, equilibrium, thermodynamic, and DFT calculations publicadono *Journal of Molecular Liquids* que trata da síntese de dois carvões ativados de *Butia catarinensis* com agente ativante  $ZnCl_2$  nas proporções de 1:1 e 1:1,5, pirolisados em forno convencional a 600 °C e denominados de ABc-1.0 e ABc-1.5 e que foram caracterizados e posteriormente aplicados para remoção do maleato de enalapril.

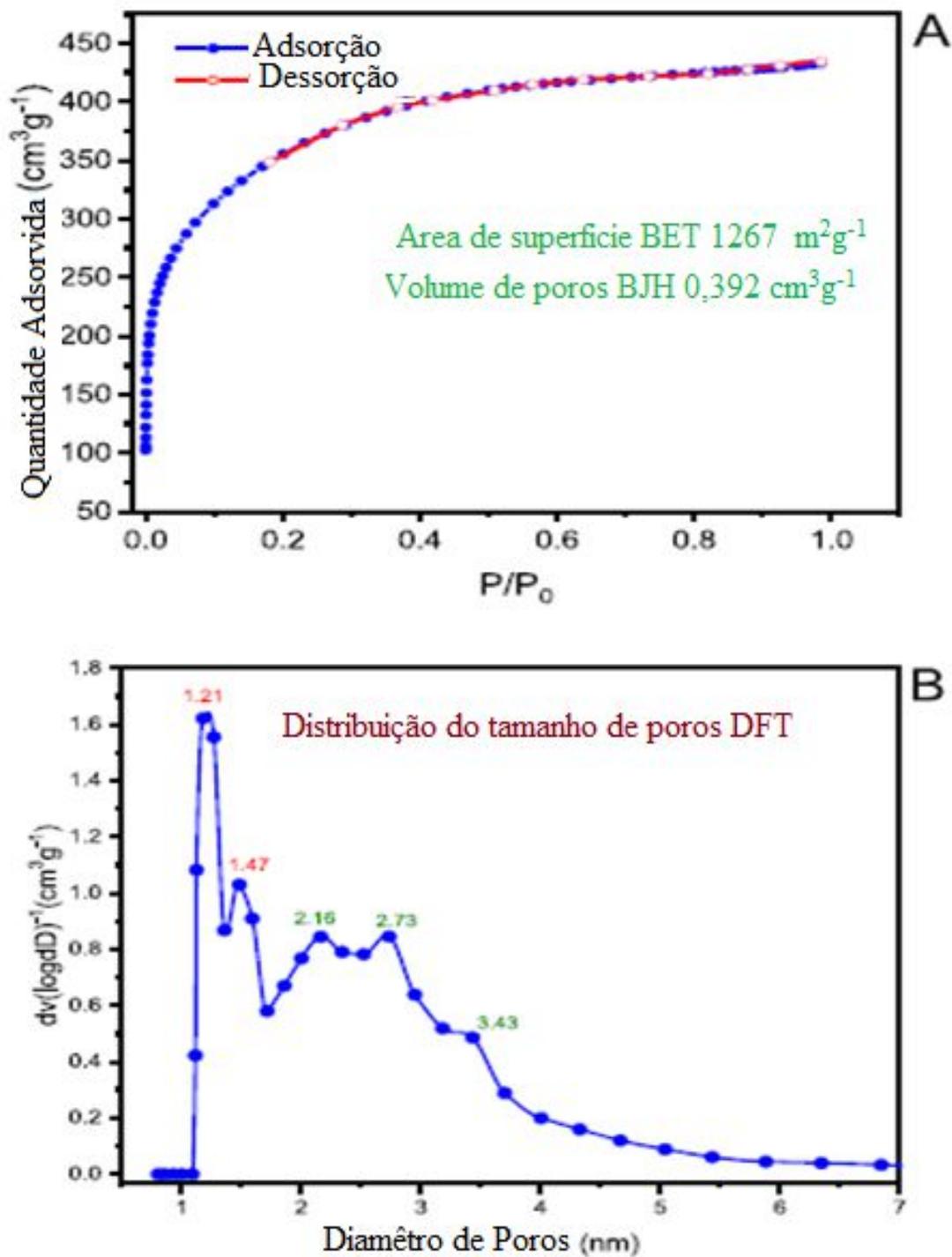
## **5.1- Artigo 1**

### **5.1.1 Caracterização do carvão ativado de Butiá catarinensis**

#### **5.1.1.1 Determinação da área superficial e distribuição dos tamanhos de poros do carvão ativado de Butiá**

A área superficial do ABc-1.0 foi realizada pelas isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> através do método BET e a distribuição do tamanho de poros foi obtido pelo método BJH. Nas Figuras 18a e 18b são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e distribuição do tamanho de poros dos ABc-1.0 respectivamente.

Figura 18– a) Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> e b) distribuição do tamanho de poros do ABc-1.0.



Analisando a curva da isoterma de adsorção/dessorção  $N_2$  do ABC-1.0 demonstrada na Figura 18a podemos classificá-la segundo a IUPAC como isotermas do tipo I. Este tipo de isoterma é característica de adsorventes microporosos (diâmetro de tamanho de poros variando 1,0 a 3,5 nm) (THOMMES et al., 2015).

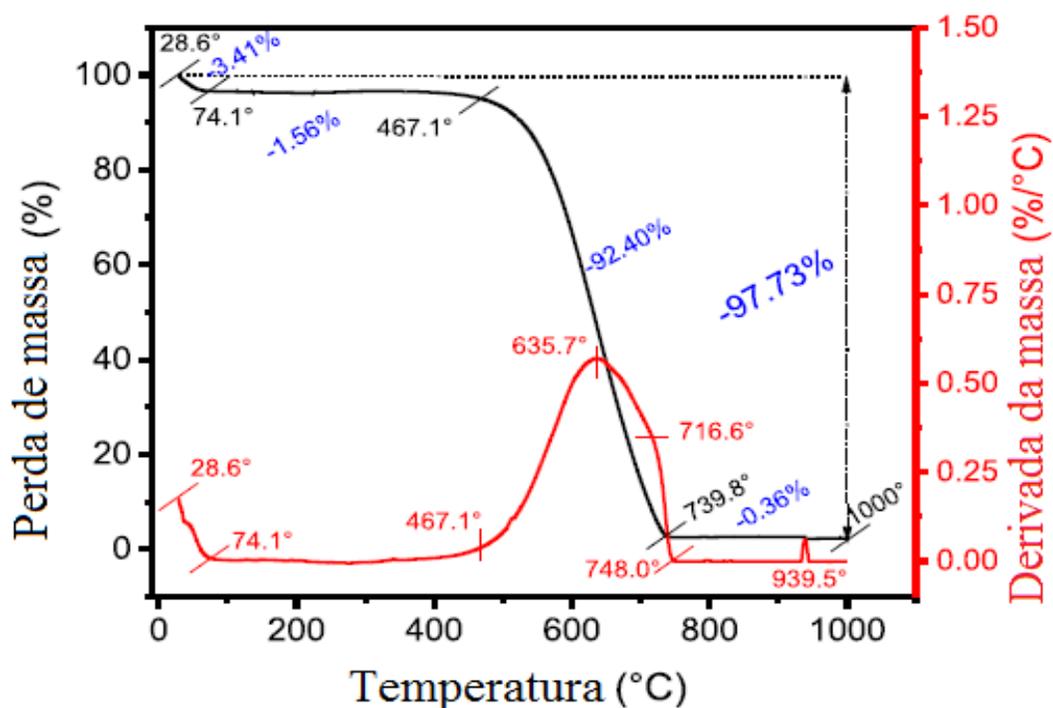
Analisando a curva de distribuição de tamanho de poros do ABC-1.0 obtida através do método BJH na Figura 18b, podemos observar a distribuição de tamanho de poros apresentou o pico mais alto em 1,21 nm, depois um segundo pico cerca de 1,47 nm, um terceiro pico mais amplo 2,16-2,73 nm e o quarto pico a 3,43 nm. Após este último pico, a distribuição dos tamanho poros diminui para aproximadamente zero, o que mostra que o ABC-1.0 apresenta uma porção de microporos e uma pequena porção de mesoporos.

O ABC-1.0 apresenta uma área superficial ( $S_{BET}$ )  $1267 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e volume de poros BJH  $0,397 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , e volume de  $N_2$  adsorvido de  $433,4 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Estes resultados estão em concordância com outros trabalhos citados na literatura (LEITE et al., 2018; KASPERIKI et al., 2018; LIMA, D. et al., 2019)

#### **5.1.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)**

A estabilidade térmica do ABC-1.0 foi investigada através da técnica de Análise Termogravimétrica (TGA). O termograma do ABC-1.0 foi feito em atmosfera de  $N_2$  até  $800^\circ\text{C}$ . No intervalo de  $800^\circ\text{-}1000^\circ\text{C}$ , foi trocado o fluxo de gás  $N_2$  por ar sintético, com uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  (THUE et al., 2022; THUE et al., 2020). Este método de utilizar atmosfera de ar sintético em temperatura mais elevadas tem como objetivo obter o teor de cinzas das amostras durante a análise TGA (THUE et al., 2022; THUE et al., 2020). O Termograma do ABC-1.0 é apresentado na Figura 19. Na Figura 19, a linha em preto corresponde a perda de massa em função da temperatura e a linha em vermelho é a derivada da perda de massa em função da temperatura.

Figura 19- Termograma de ABc-1.0

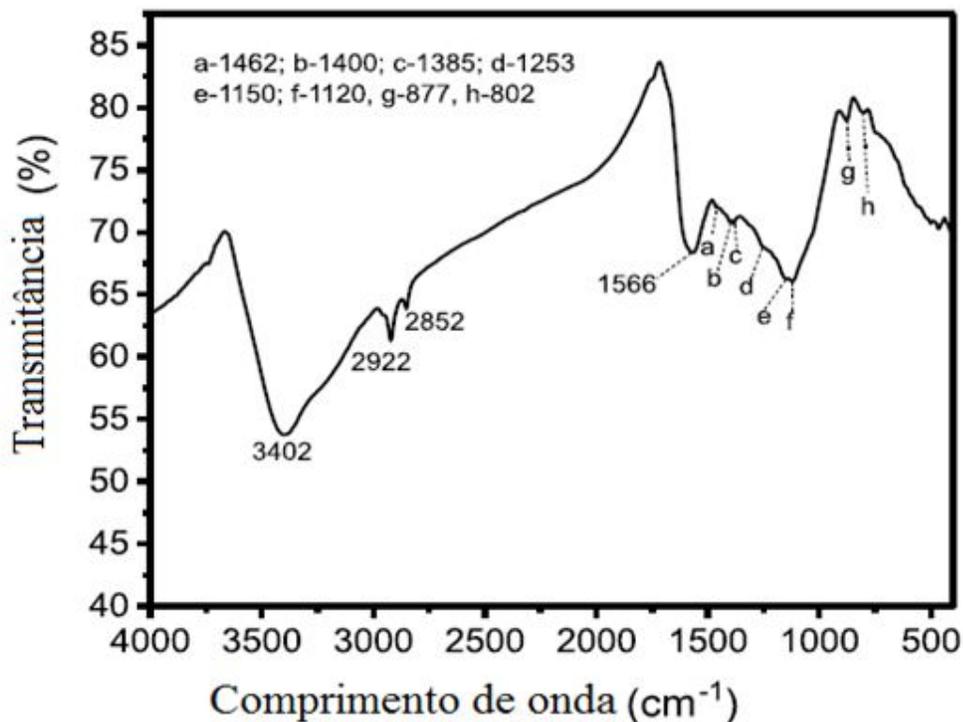


Ao analisarmos a Figura 19 podemos observar o termograma do ABc-1.0, ou seja, a perda de massa do carvão, na faixa de temperatura de 20°-1000°C. A curva TGA apresenta quatro eventos térmicos. O primeiro evento térmico ocorreu de 28,6° a 74,1°C com uma perda de massa de 3,41% correspondendo à perda de água (CUNHA et al., 2020; LIMA, D et al., 2019;). O segundo evento térmico no intervalo 74,1° a 467,1°C apresenta de perda de massa de 1,56% que pode ser atribuída à perda de água nos poros do carvão ativado (THUE et al.; 2020; LIMA, D. et al., 2019; UMPIERRES et al., 2018). O terceiro evento térmico foi mais significativo com uma perda de massa de 92,4 % no intervalo de 467,1 a 716,6 pode ser atribuído a decomposição da estrutura do carbono do carvão ativado sob fluxo de N<sub>2</sub> (CUNHA et al., 2020). No último evento térmico no intervalo de 739,8 a 1000 °C na presença de ar sintético ocorre uma perda de massa de 0,36 % que corresponde a matriz carbonada totalmente oxidada. A perda total de massa do ABc-1.0 foi de 97,73 % e o teor de cinzas de 2,27 %.

### 5.1.1.3 Análise por FTIR

O FTIR foi usado para identificar os grupos funcionais presentes no ABC-1.0. O espectro de FTIR do ABC-1.0 está apresentado na Figura 20.

Figura 20 - Espectro de FTIR do ABC-1.0



A banda em 3402 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento dos grupos (O-H) com ligação de hidrogênio intermolecular (PUCHANA-ROSETO et al., 2016). As bandas em 2922 cm<sup>-1</sup> (assimétrico) e 2852 cm<sup>-1</sup> (simétrico) estão relacionadas ao estiramento (C-H) (LIMA, D. et al., 2019; SAUCIER et al., 2017). A banda em 1566 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao estiramento assimétrico (C=O) do carboxilato e as bandas pequenas em 1462 cm<sup>-1</sup> e 1400 cm<sup>-1</sup> confirmam a presença C=C do anel aromático (LIMA, D. et al., 2019; KASPERISKI et al., 2018; SAUCIER et al., 2017). A banda vibracional em 1385 cm<sup>-1</sup> identifica ligações de (N-C) de amina ou amida, ou a deformação (C-H) (LIMA, D. et al., 2019; LEITE et al., 2017; PUCHANA-ROSETO et al., 2016). A banda em 1253 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuído estiramento (C-O) de fenóis ou ésteres (LIMA, D. et al., 2019; SAUCIER et al., 2017; PUCHANA-ROSETO et al., 2016). A banda em 1150 cm<sup>-1</sup> está relacionada ao estiramento (C-O) de alcoóis e

1120  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento (CCO-) de éster (LIMA, D. et al., 2019; SAUCIER et al., 2017; PUCHANA-ROSETO et al., 2016). As bandas vibracionais em 877  $\text{cm}^{-1}$  e 807  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas à deformação (C-H) fora do plano de anéis aromáticos (LIMA, D. et al., 2019; SAUCIER et al., 2017; PUCHANA-ROSETO et al., 2016).

#### 5.1.1.4 Determinação dos grupos totais ácidos e básicos através do método de titulação de Boehm

A determinação da acidez e da basicidade total presentes no ABc-1.0 a foi obtida através do método de titulação de Boehm adaptado (OICKLE et al., 2010). Neste trabalho não se determinou as frações dos grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos como descrito no método de Boehm, pois as soluções de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaHCO}_3$  que neutralizam estes grupos funcionais, sofrem alta influência do  $\text{CO}_2$  atmosférico. Desta forma, a determinação dos grupos totais ácidos foi obtida com soluções de NaOH e a determinação dos grupos totais básicos com soluções de HCl. A Tabela 3 apresenta os valores de acidez e basicidade total presentes no ABc-1.0.

Tabela 3- determinação da acidez e basicidade total do ABc-1.0 através do método de titulação de boehm

Amostra	Grupos totais ácidos ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	Grupos totais básicos ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
ABc-1.0	0.5021	0.1144

Ao analisarmos a Tabela 3 podemos perceber uma maior quantidade dos grupos totais ácidos cerca 4,4 x maior do que quantidade dos grupos totais básicos.

#### 5.1.1.5 Análise elementar CHN/O

Análise elementar (CHN/O) foi realizada para determinar percentual de C, H, N presente no ABc-1.0. A porcentagem de oxigênio (O) foi obtido pela diminuição dos valores percentuais de cinza, C, N e H da massa total da amostra. Os valores percentuais de C, H, N, O e cinza presente na biomassa precursora Butiá catarinensis (Bc) e no ABc-1.0 e são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Composição elementar do carvão ativado ABc-1.0

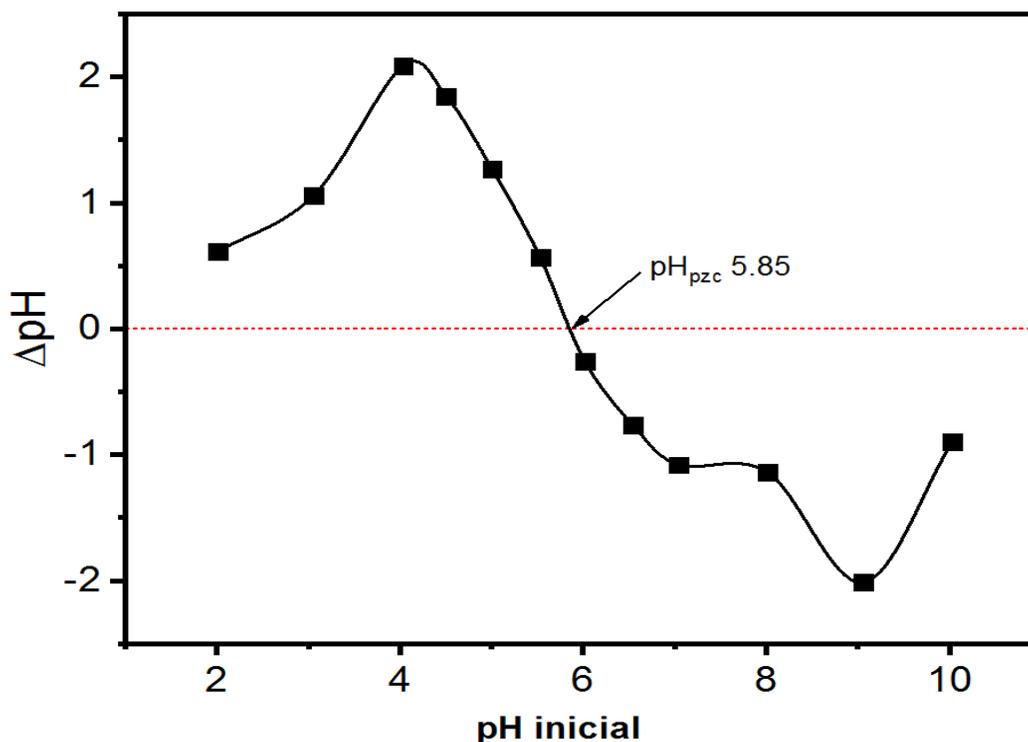
Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Teor de cinza (%)
Bc	52,25	6,42	1,01	39,82	0,50
ABc-1.0	72,56	1,99	1,83	21,35	2,27

Ao comparar a análise CHN/O da biomassa precursora (Bc) e do carvão ativado ABc-1.0, houve um aumento de 38,87% C e 81,19% N, e um decréscimo de 86,51% O, que foi obtido quando o carvão ativado foi formado. A porcentagem de H foi diminuído em 3,23 vezes. O aumento da porcentagem de C é esperado porque grupos orgânicos voláteis contendo H e O são liberados na etapa de pirólise (LIMA et al., 2019; KASPERISKI et al., 2018; LEITE et al., 2017). O aumento na porcentagem de N é devido ao aprisionamento dele como pirrol, imidazol e anéis piridínicos na estrutura de carvão ativado (LIMA et al., 2019).

Os resultados de CHN/O do ABc-1.0 estão de acordo com os resultados obtidos pelo FTIR que identifica a presença de grupos funcionais de fenóis, ácido carboxílicos ésteres e éteres e também está de acordo com a acidez e basicidade total do método de titulação de Boehm.

#### 5.1.1.6 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) do ABc-1.0 foi realizado para determinar o ponto em que a carga superficial líquida do material é zero em função do pH. O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do ABc-1.0 é apresentado na Figura 21.

Figura 21–  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  do ABC-1.0

Conforme pode ser observado na Figura 21, o valor de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  do ABC-1.0 é 5,85. Este resultado está em concordância com o método de titulação de Boehm que apresenta um maior quantidade de grupos totais ácidos do que os grupos totais básicos presentes na superfície ABC-1.0.

#### 5.1.1.7 Razão de Hidrofobicidade

Razão hidrofobicidade (HI) é a razão da capacidade de sorção do vapor de n-heptano pela capacidade de sorção de vapor de água adsorvidos pelo carvão ativado, sendo estas capacidades de sorção expressas em  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (UMPIERRES et al., 2018; dos REIS et al., 2016). Razão hidrofóbica (HI) do ABC-1.0 foi de 0,819  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Este resultado está de acordo com o método de titulação de Boehm onde o somatório da acidez total ( $0,5021 \text{ mmol g}^{-1}$ ) mais basicidade ( $0,1144 \text{ mmol g}^{-1}$ ) foi de  $0,6165 \text{ mmol g}^{-1}$ , da análise FTIR, análise CHN/O do carvão ativado ABC-1.0 portanto podemos esperar que a superfície deste ABC-1.0 apresentaria alguma hidrofobicidade, e isso pode ser confirmado pelo razão de hidrofobicidade. Estes

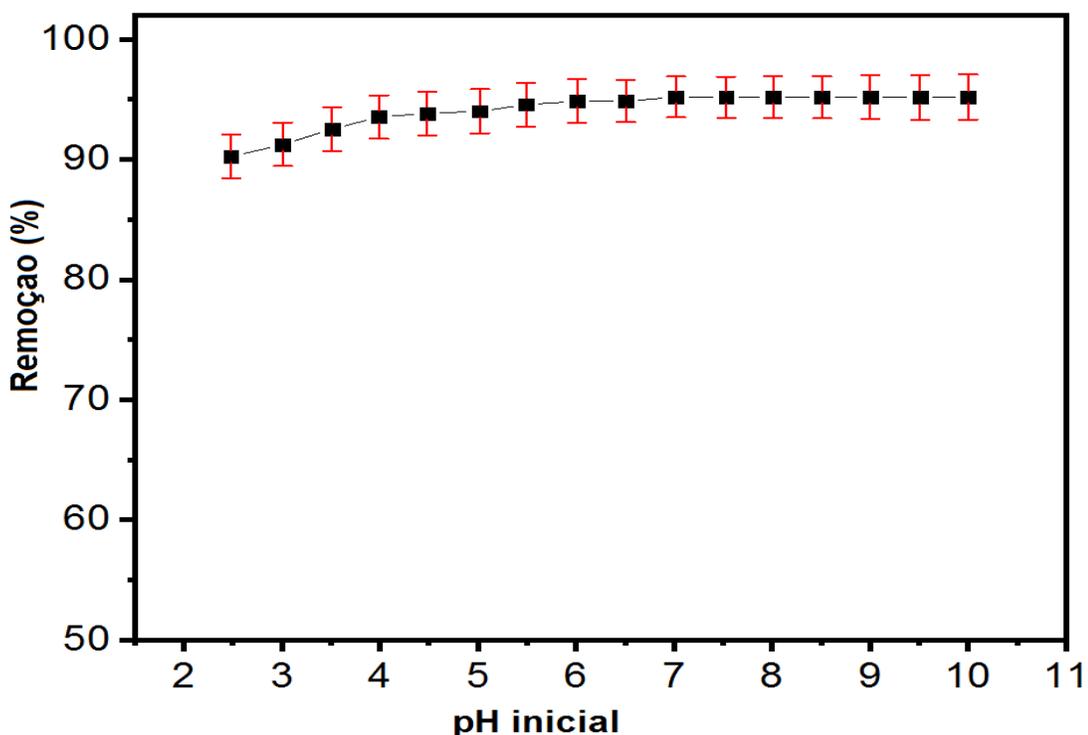
resultado esta concordância com valores encontrados na literatura (UMPIERRES et al., 2018; dos REIS et al., 2016).

### 5.1.2 Estudos de adsorção dos captopril no ABc-1.0

#### 5.1.2.1 Influência do pH e correlação dos valores de $pK_a$ do captopril no ABc-1.0

O pH da solução de adsorvato é um dos principais fatores que pode influenciar no processo de adsorção de contaminantes. O efeito do pH na remoção do captopril ( $200,0 \text{ mgL}^{-1}$ ) utilizando o ABc-1.0 foi investigado dentro faixa de pH da solução de 2,0-10,0, concentração de  $200,0 \text{ mgL}^{-1}$  de captopril, massa de ABc-1,0 de  $30,0 \text{ mg}$ , a  $25^\circ\text{C}$  e 60 minutos. Efeito do pH na capacidade de remoção do captopril apresentados na Figura 22.

Figura 22 - Efeito do pH na capacidade de remoção do captopril.



Analisando os resultados da Figura 22, podemos perceber que em pH 2,5, a porcentagem de remoção do captopril foi de 90,3%. Quando o pH inicial da solução

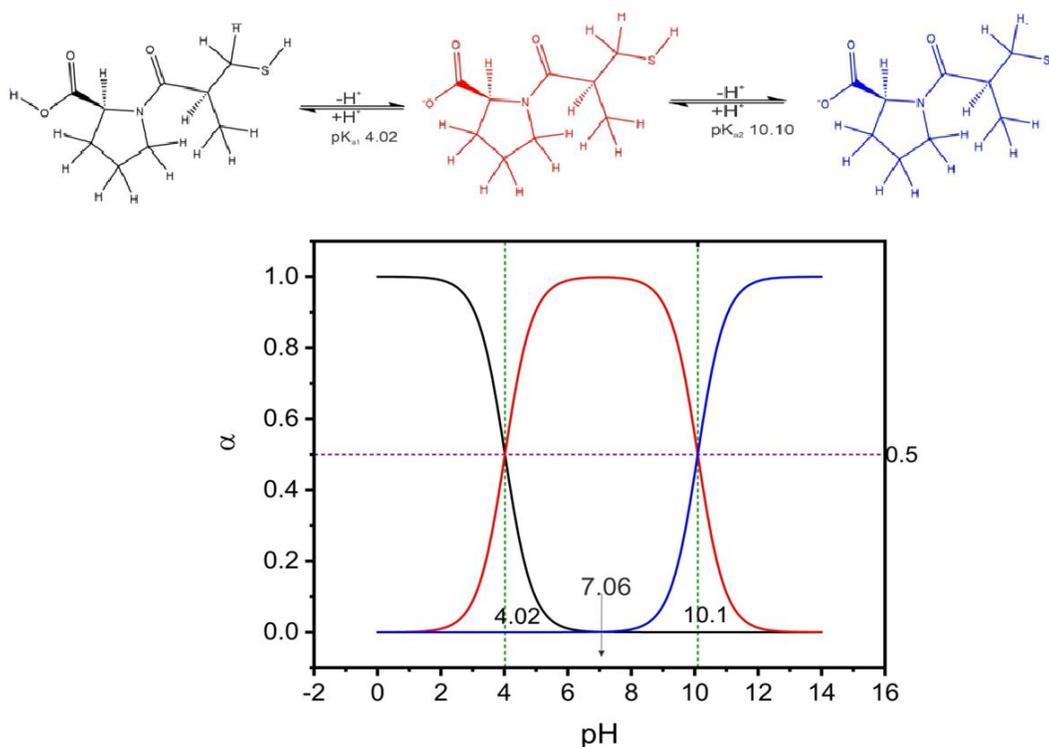
aumenta de 2,5 para 5,5, a porcentagem de remoção do aumenta 94,6%. No intervalo de pH de 5,5 para 10,0 a porcentagem de remoção *se manteve* praticamente constante. Portanto, podemos assumir que pH não influencia significativamente no processo de adsorção de ABc-1.0. Este resultado nos mostra que o mecanismo de atração eletrostática não é adequado para explicar a adsorção captopril no ABc-1.0.

De acordo com o valor  $pH_{pzc}$  do ABc-1.0, em valores de  $pH < 5,85$ , a carga superficial do ABc-1.0 é positivo, e em valores de  $pH > 5,85$ , a superfície do ABc-1.0 fica carregado negativamente. Captopril apresenta dois valores de  $pK_a$  (4.02 e 10.10). Em  $4,02 < pH < 10,10$ , a segunda espécie é a predominante. Em  $pH 7,06$ , que é  $(pK_{a1} + pK_{a2})/2$  99,82% do captopril apresenta-se como segunda espécie predominante. A segunda espécie é carregada negativamente. Na figura 23 é apresentado as espécies de captopril versus variação do pH.

Considerando que em  $pH 7$ , tanto ABc-1.0 e captopril são carregados negativamente, o mecanismo de adsorção não deve ser uma atração eletrostática. O mecanismo de adsorção por atração eletrostática é predominante para adsorção de corantes aniônicos ou catiônicos (LEITE et al., 2017). Entretanto, para adsorção de fármacos o principal mecanismo de adsorção são interações de van der Waals, interações  $n-\pi$ , ligações de hidrogênio (THUE et al., 2020; UMPIERRES et al., 2018; KASPERISKI et al., 2018; LEITE et al., 2017; SAUCIER et al., 2017).

Para os demais experimentos de adsorção do captopril no ABc-1.0, foi escolhido o  $pH = 7$ , levando em consideração que uma solução neutralizada é um meio adequado para tratamento de efluentes.

Figura 23 – Espécies do captopril VS do pH



### 5.1.2.2 Estudos cinéticos de adsorção do captopril no ABC-1.0

A fim de investigar a cinética de adsorção do captopril no ABC-1.0 foram usados os modelos cinéticos não-lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem fracionária de Avrami. Os ensaios cinéticos foram realizados com massa de 30,0 mg de ABC-1.0, concentrações iniciais de 450 mg L<sup>-1</sup> e 900 mg L<sup>-1</sup>, 25°C e pH 7,0. As curvas cinéticas de adsorção do captopril no ABC-1.0 e parâmetros dos modelos cinéticos são apresentadas na Figura 24 e Tabela 5, respectivamente. A adequação dos modelos cinéticos apresentados na Tabela 5 foi por análise dos valores  $R^2_{Adj}$ , SD e BIC. Na Figura 24 é apresentado os estudos cinéticos de adsorção do captopril usando o ABC-1.0 e utilizando os modelos pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e ordem fracionaria de Avrami.

Figura 24 - Modelos cinéticos de pseudo - primeira ordem, pseudo - segunda ordem e ordem fracionária de Avrami para adsorção captopril com concentração inicial de 450,0 mg L<sup>-1</sup> (A), 900,0 mg L<sup>-1</sup> (B) nas seguintes condições: massa de ABc-1.0 1,5 g L<sup>-1</sup>, 25°C e pH = 7,0

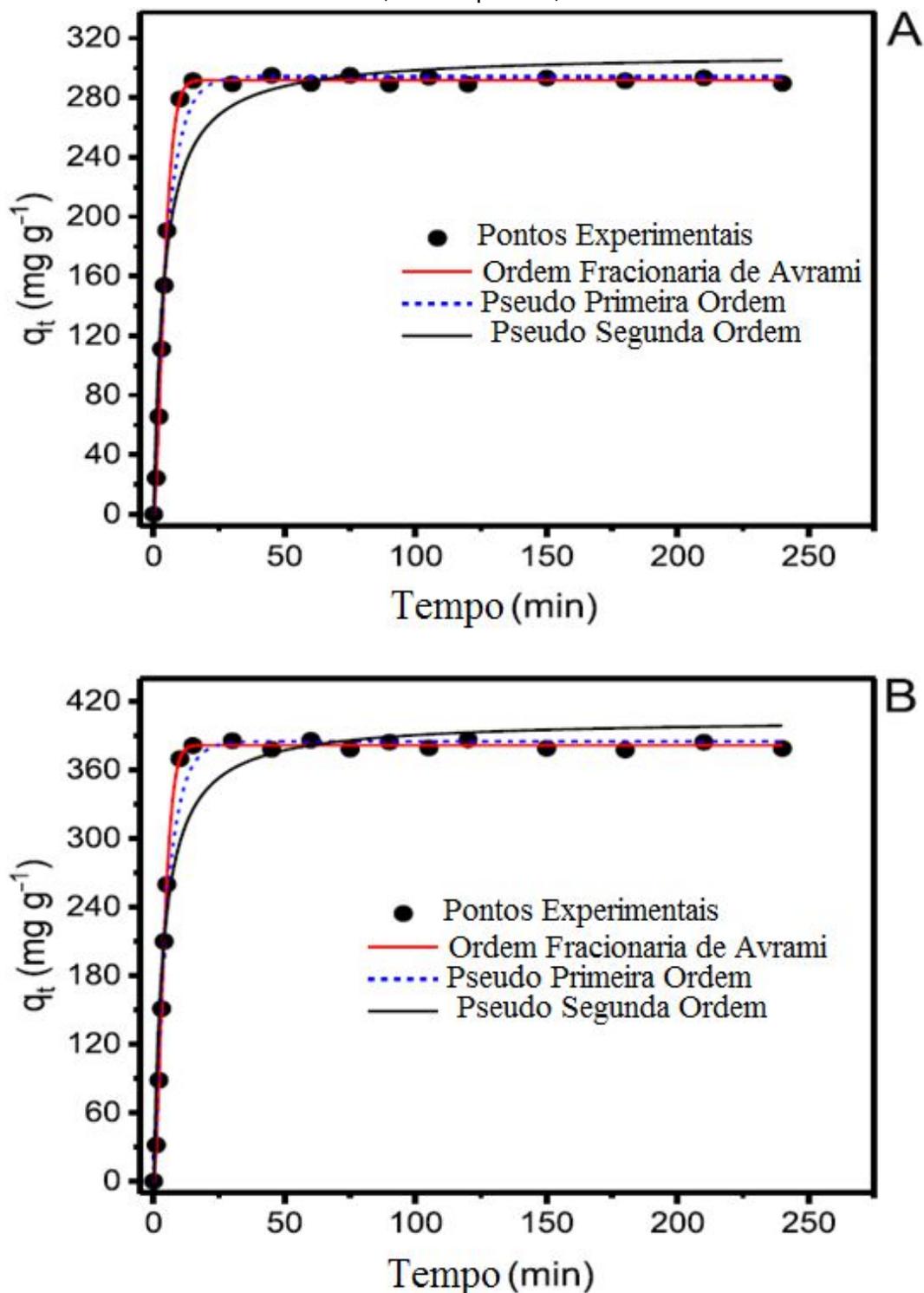


Tabela 5 - Parâmetros cinéticos de adsorção captopril no ABc-1.0 utilizando os modelos cinéticos pseudo- primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Ordem fracionaria de Avrami. Condições:  $C_0 = 450,0; 900,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH } 7,0$ , massa de ABc-1.0  $1,5 \text{ g L}^{-1}$

	Concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ )	
	450,0	900,0
Ordem fracionária de Avrami		
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	291,6	381,6
$k_{AV} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,2078	0,2173
$n_{AV}$	1,558	1,601
$t_{1/2} \text{ (min)}$	3,803	3,659
$t_{0,95} \text{ (min)}$	9,733	9,131
$R^2_{adj}$	0,9996	0,9995
SD ( $\text{mg g}^{-1}$ )	1,943	2,905
BIC	33,75	49,04
Pseudo- Primeira ordem		
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	294,2	385,0
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,1864	0,1949
$t_{1/2} \text{ (min)}$	3,718	3,556
$t_{0,95} \text{ (min)}$	16,07	15,37
$R^2_{adj}$	0,9835	0,9820
SD ( $\text{mg g}^{-1}$ )	13,26	18,01
BIC	105,0	116,6
Pseudo- Segunda ordem		
$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	309,8	404,8
$k_2 \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$8,375 \cdot 10^{-4}$	$6,765 \cdot 10^{-4}$
$t_{1/2} \text{ (min)}$	3,734	3,544
$t_{0,95} \text{ (min)}$	55,42	53,20
$R^2_{adj}$	0,9434	0,9400
SD ( $\text{mg g}^{-1}$ )	24,54	32,83

BIC

128,3

139,4

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que o modelo cinético de Avrami é que melhor se ajustou aos dados cinéticos obtidos, apresentando valores de  $R^2_{adj}$  mais próximos de 1,00 e menores valores de SD e BIC, quando comparados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

O BIC é um critério de avaliação de modelos e o que obter menor valor BIC deve ser escolhido (SCHWARZ et al., 1978). Quando  $\Delta BIC \leq 2,0$  pode concluir que não ha diferença significativa entre os dois modelos (LIMA et al., 2021). Quando a diferença dos valores de  $\Delta BIC$  está entre 2 a 6, há uma perspectiva positiva de que o modelo com o menor valor BIC seja o mais adequado. Para variações de valores de  $\Delta BIC$  de 6 a 10, há uma forte possibilidade de que o modelo com menor valor de BIC seja o melhor modelo a ser ajustado. Quando o valor de  $\Delta BIC \geq 10$ , o modelo com o menor valor de BIC é certamente o mais adequado (KASPERISKI et al., 2018; LIMA et al., 2019; THUE et al., 2020). Os valores de  $\Delta BIC$  entre pseudo-primeira ordem e Avrami foram 67,53 e 71,20, e entre pseudo-segunda ordem e Avrami foram 90,35~94,57. Portanto, o modelo fracional de Avrami é o modelo que melhor descreve a cinética de adsorção de captopril no ABC-1.0.

Considerando que  $k_{Av}$  e  $k_2$  possuem unidades diferentes, e  $k_1$  e  $k_{Av}$  apresentam as mesmas unidades, para comparar os parâmetros cinéticos, obteve-se os valores  $t_{1/2}$  e  $t_{0,95}$ , que corresponde a 50% e 95% da saturação dos sítios de adsorção respectivamente, (KASPERISKI et al., 2018; THUE et al., 2020). Esses valores são obtidos, fazendo-se uma interpolação no modelo da curva ajustada, para uma capacidade de adsorção ( $q_t$ ) 50% e 95% do maior valor de  $q_t$  obtido na curva do modelo (o último ponto da curva ajustada, considerando-se que essa curva ajustada tem 1000 pontos calculados). Considerando que o modelo de ordem fracionária de Avrami foi modelo mais adequado,  $t_{1/2}$  foi de 3,659-3,803 min, e o  $t_{0,95}$  foi 9,131-9,733 min. Esses resultados demonstram que a cinética de adsorção de captopril no ABC-1.0 é rápida. Para os demais experimentos de adsorção, o tempo de contato foi fixado em 30 min (que é muito superior a  $t_{0,95}$ ), para garantir que tal tempo seja suficiente para que o equilíbrio seja alcançado (KASPERISKI et al., 2018; THUE et al., 2020).

### 5.1.2.3 Estudos de equilíbrio de adsorção do captopril no ABc-1.0

A fim de entender o mecanismo de adsorção do captopril no ABc-1.0 foram utilizados os modelos de equilíbrio não-lineares de Langmuir, Freundlich, Liu. Os ensaios equilíbrio de adsorção foram realizados variando a temperatura de 10 °C a 45 °C, massa de ABc-1.0 de 1,5 g L<sup>-1</sup>, pH 7 e tempo contato de 30 min. A isoterma de adsorção do captopril no ABc-1.0 a 45 °C é mostrada na Figura 25. A Tabela 6 apresenta os parâmetros de ajuste dos modelos equilíbrio. A adequação dos modelos isotérmicos apresentados na Tabela 6 foi por análise dos valores R<sup>2</sup><sub>Adj</sub>, SD e BIC.

Figura 25 - Isotermas de adsorção do captopril a 45°C, dosagem de ABc-1.0 1,5 g/L, pH 7,0, tempo de contato de 30min entre o ABc-1.0 e solução de captopril.

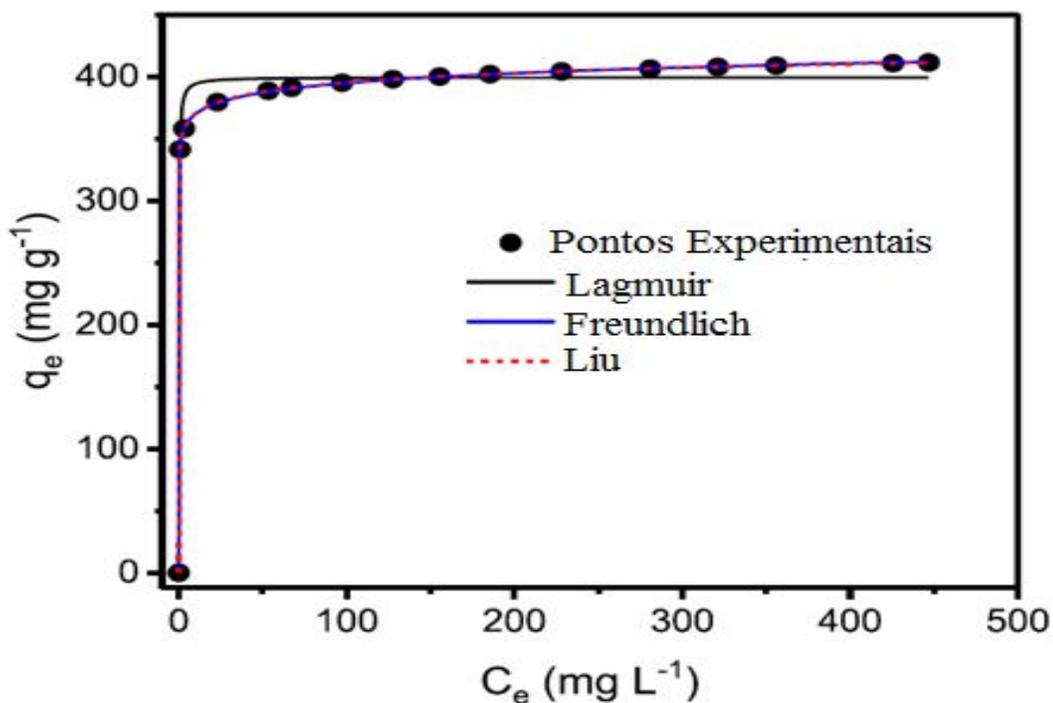


Tabela 6- Parâmetros das isotermas de equilíbrio dos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu para adsorção captopril no ABC-1.0 nas seguintes condições (pH 7,0; massa de ABC-1.0 de 30,0 mg, tempo de contato de 30min e temperatura de 10 a 45°C).

	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	45°C
Langmuir						
$Q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	422,2	367,8	366,0	360,2	387,4	399,5
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,09304	0,3930	1,824	1,759	40,47	7,413
$R^2_{adj}$	0,9948	0,9097	0,9029	0,9638	0,9872	0,9879
SD (mg g <sup>-1</sup> )	9,087	33,51	32,14	17,70	11,11	11,05
BIC	76,80	118,6	117,2	98,14	83,24	83,06
Freundlich						
$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup> )	150,8	193,0	231,9	264,7	330,2	346,3
$n_F$	5,616	8,302	11,07	16,98	32,19	35,11
$R^2_{adj}$	0,9446	0,9862	0,9954	0,9994	0,9999	1,000
SD (mg g <sup>-1</sup> )	29,56	13,09	7,026	2,278	1,072	0,5972
BIC	114,6	88,48	68,57	32,53	8,409	-10,31
Liu						
$Q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	444,2	513,1	556,7	586,4	692,6	717,2
$K_g$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,08555	0,1222	0,1463	0,1741	0,2481	0,2993
$n_L$	0,7811	0,2898	0,2174	0,1357	0,06409	0,06057
$R^2_{adj}$	1,000	0,9999	0,9999	1,000	0,9999	0,9999
SD (mg g <sup>-1</sup> )	0,7144	0,004873	0,02911	0,1141	0,004195	0,004017
BIC	-2,995	-162,6	-105,4	-61,70	-167,4	-168,8

Analisando os resultados apresentados na Tabela 6 pode-se concluir que o modelo de Liu foi o que melhor se ajustou ao conjunto de dados experimentais, apresentando valores de  $R^2_{adj}$  variando de 0,9999 a 1,000, menores valores de SD e BIC quando comparado com o modelo de equilíbrio de Langmuir e Freundlich. Além disso, para complementar as comparações de diferentes modelos isotérmicos foi usado BIC (SCHWARZ et al., 1978). Quando o valor de  $\Delta BIC \geq 10$  para dois modelos diferentes, sugere que o modelo com menores valores de BIC é com

certeza o mais adequado (KASPERISKI et al., 2018; LIMA et al., 2019; THUE et al., 2020). Em relação aos valores  $\Delta BIC$  (BIC Langmuir – BIC Liu, e BIC Freundlich – BIC Liu), todos os valores foram  $> 10$ . O  $\Delta BIC$  de Langmuir e Liu variou de 79,80-281,2, e o  $\Delta BIC$  de Freundlich e Liu variou de 94,23-251,1. Portanto, o modelo Liu foi o modelo mais adequado para descrever a remoção do captopril no ABc-1.0. Considerando o modelo de Liu, para adsorção do captopril no ABc-1.0,  $Q_{max}$  foi 556,7 mg g<sup>-1</sup> a 25 °C e a 45 °C  $Q_{max}$  foi de 717,2 mg g<sup>-1</sup>. O valor  $K_g$  aumentou com a temperatura, indicando que o processo de adsorção do captopril no ABc-1.0 é endotérmico. Os valores de  $Q_{max}$  do captopril no ABc-1.0 estão de acordo com outros valores encontrados na literatura. Como por exemplo Kasperiki et al., 2018 que utilizou um carvão ativado de resíduos de sementes de vagens de *Caesalpinia férrea* onde obteve um  $Q_{max}$  de 535,5 mg g<sup>-1</sup> a 25 °C.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 6 para adsorção de captopril usando ABc-1.0, pode-se afirmar que este adsorvente tem potencial para aplicação no tratamento de efluentes da indústria farmacêutica.

#### 5.1.2.4 Termodinâmica de Adsorção

Os valores da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ) de adsorção foi calculada utilizando a equação não linear de Van't Hoff. De acordo com Lima et al., 2020, a equação linear de Van't Hoff geralmente é empregada na maioria dos artigos sobre termodinâmica de adsorção, levam a valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  menores quando comparados com os mesmos valores usando uma abordagem não linear. A constante de equilíbrio de termodinâmica foram obtidas a partir do modelo Liu para temperaturas que variam de 293 a 318K (10– 45°C; Tabela 7). (LIMA et al., 2019b, 2020)

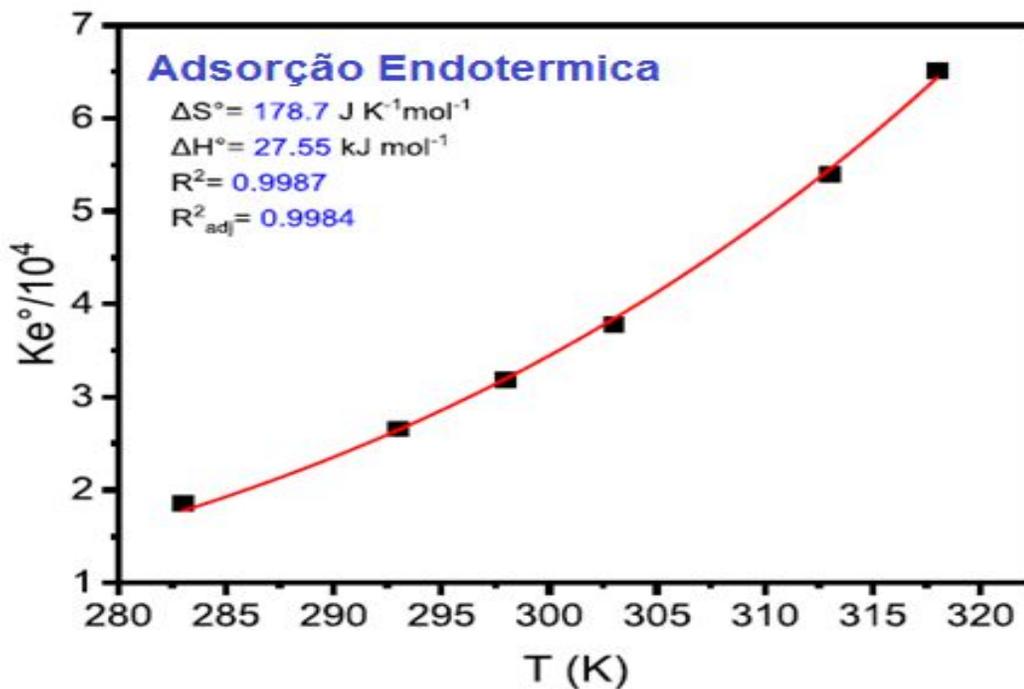
Tabela 7- Termodinâmica de adsorção do captopril no ABc-1.0

T(K)	293	298	303	308	313	318
Ke	$1,859 \cdot 10^4$	$2,655 \cdot 10^4$	$3,178 \cdot 10^4$	$3,783 \cdot 10^4$	$5,391 \cdot 10^4$	$6,504 \cdot 10^4$
$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-23,13	-24,82	-25,68	-26,55	-28,35	-29,30
$\Delta S$ (JK <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	-	178,7	-	-	-	-
$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-	27,55	-	-	-	-

Valores calculados por meio do ajuste não linear

Analisando a Tabela 7, podemos perceber que a variação na energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) <0 para faixa de temperatura de 293 a 318K (10–45°C), indicando que o processo adsorção é espontâneo e favorável. Para entalpia  $25 < \Delta H^\circ < 60$  kJ.mol<sup>-1</sup>, a variação na entalpia corresponde às ligações de hidrogênio o que pode indicar o processo de fisissorção (LIMA et al., 2021). Quando  $\Delta H^\circ < 20$  kJ mol<sup>-1</sup>, interações de van der Waals (íon-dipolo, dipolo-dipolo, induzido por íons dipolo, dipolo induzido por dipolo e dispersão) governam as interações entre ABc-1.0 e captopril (LIMA et al., 2021). O  $\Delta H^\circ$  foi +27,55 kJ.mol<sup>-1</sup> que corresponde a um processo de fisissorção (LIMA et al., 2021). Na Figura 26 mostra o ajuste não linear da equação de van't Hoff para cálculo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção.

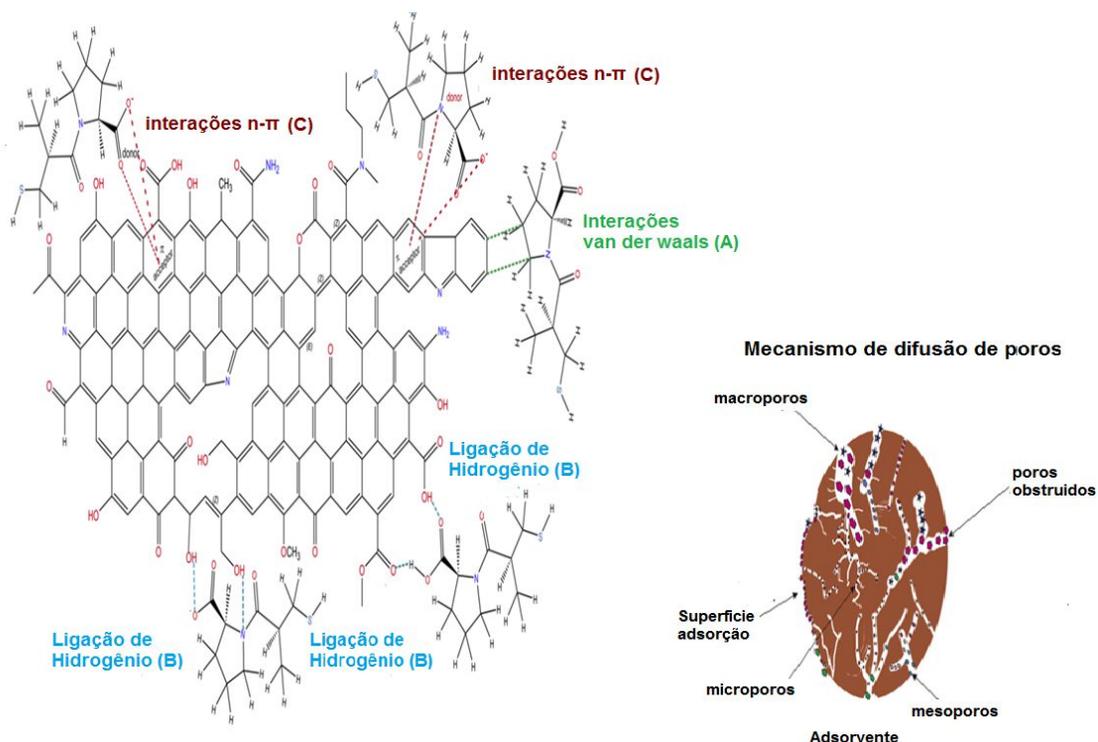
Figura 26- Ajuste não linear da equação de van't Hoff para cálculo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção.



### 5.1.3 Mecanismo de adsorção

Os prováveis mecanismos de adsorção do captopril no ABc-1.0 são as interações doador-receptor (interação n- $\pi$ ) que ocorrem entre os anéis aromáticos na estrutura de ABc-1.0 que atua como um aceptor de elétrons e os grupos carbonila do captopril atuam como doadores de elétrons. Além disso, o ânion do carboxilato O<sup>-</sup> e o N do grupo prolina presente no captopril atuam como aceitador de elétrons (LIMA et al., 2019, TRAN et al., 2020). Outras interações que pode estar ocorrendo são as ligações de hidrogênio do grupo O-H do ABc-1,0 com o N e COO<sup>-</sup> do captopril, interação de van der Waals de C-C (LIMA et al., 2019, TRAN et al., 2020). Na Figura 27 é apresentado o diagrama esquemático do mecanismo de adsorção do captopril no ABc-1,0.

Figura 27- Diagrama esquemático do mecanismo de adsorção do captopril no ABC-1.0.



Fonte: Cunha et al. (2020)

#### 5.1.4 Tratamento de águas residuais da indústria farmacêutica sintética

Considerando as excelentes características do ABC-1.0 para a remoção do captopril, supõe-se que o ABC-1.0 poderia ser utilizado para o tratamento de efluentes da indústria farmacêutica. Dois efluentes sintéticos farmacêuticos foram preparados (Tabela 1) e foram empregadas para avaliar o desempenho do ABC-1.0 para a remoção de vários compostos farmacêuticos misturados com alguns outros compostos orgânicos e inorgânicos geralmente encontrados em águas residuais (THUE et al., 2020 b) (Figura 28).

Os espectros de UV-Vís dos dois efluentes sintéticos foram usados para calcular a quantidade de produtos químicos removidos (Figura 28). O espectro de varredura foi realizado no comprimento de onda de 190 a 800 nm antes e após o tratamento do efluente com ABC-1.0. A quantidade de compostos removidos (em porcentagem) foi calculado de acordo com a área de integração sob a banda de absorção (LIMA et al., 2019; KASPERISKI et al., 2018, THUE et al., 2020b).

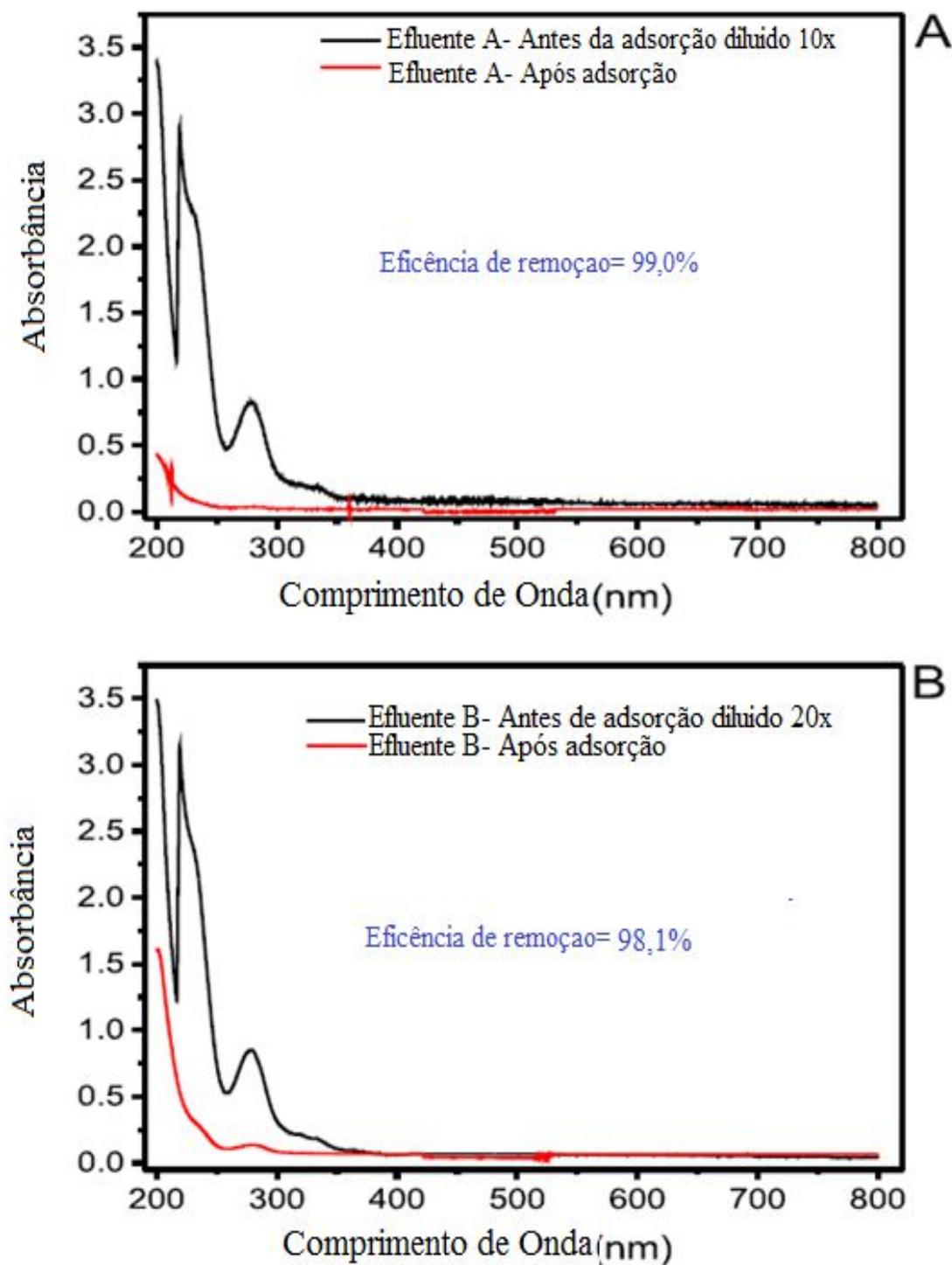
Considerando que a absorvância é uma propriedade aditiva, a integração sobre a banda do UV-Vis, corresponde à soma de todos os componentes orgânicos e inorgânicos presentes no efluente. O percentual de remoção é calculado pela equação abaixo descrita:

$$\% \textit{remoção} = \frac{\textit{área do Espectro UV-Vis após a adsorção} \times \textit{fator de diluição}}{\textit{área do Espectro UV-Vis antes da adsorção} \times \textit{fator de diluição}} \times 100\%$$

(22)

Se não houve diluição da solução, o fator de diluição é 1. Se a solução da amostra foi diluída 10 vezes, o fator de diluição é 10.

Figura 28- Espectros UV-Vís de efluentes sintéticos antes e após adsorção. A) Efluente A antes e após adsorção; B) Efluente B antes após adsorção. Dosagem do ABC-1.0  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ , 1 h,  $25^\circ\text{C}$



Analisando os espectros UV-Vís dos efluentes sintéticos farmacêuticos utilizando o ABc-1.0 antes e após adsorção (Figura 28) podemos perceber uma alta porcentagem de remoção de 99,0% para efluente A e 98,1% para o efluente B. É fundamental destacar que ABc-1.0 ainda apresentou alto desempenho para a remoção de orgânicos, mesmo quando a concentração dos poluentes foi dobrada (Tabela 1). Estas observações são uma indicação de que o ABc-1.0 poderia ser utilizado para o tratamento da indústria farmacêutica real águas residuais.

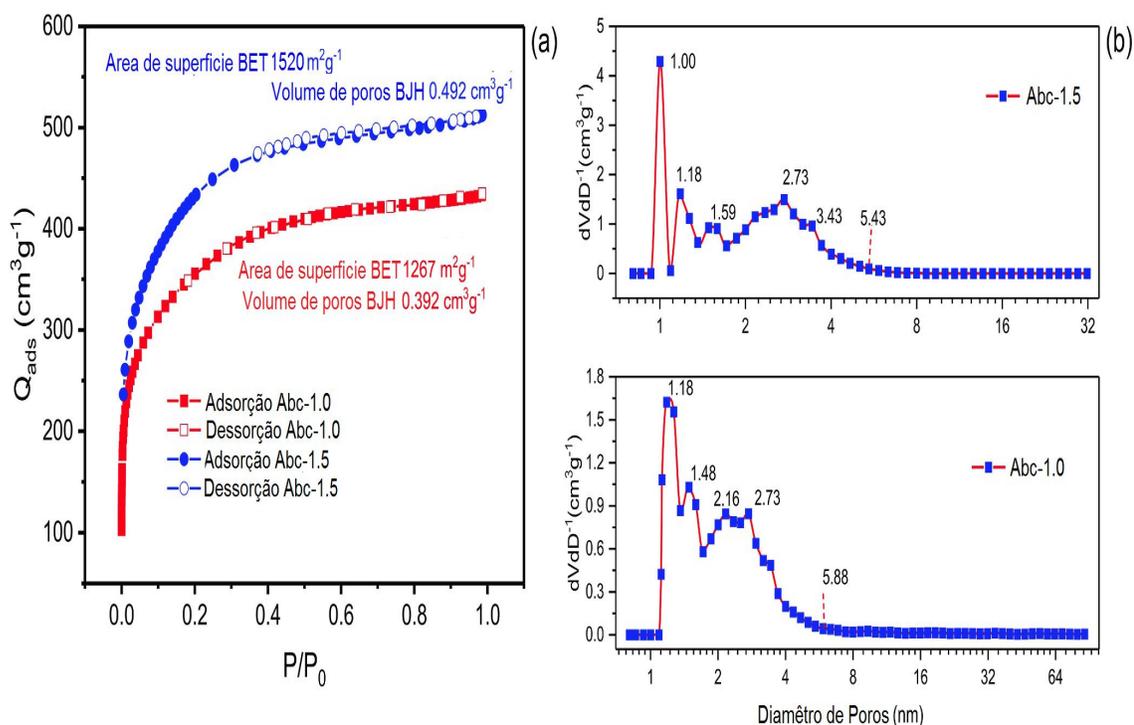
## 5.2- Artigo 2

### 5.2.1 Caracterização do Carvão Ativado de ABC-1.0 e ABC-1.5

#### 5.2.1.1 Determinação da área superficial e distribuição dos tamanhos de poros do ABC-1.0 e ABC-1.5 através dos métodos (BET) e (BJH)

Nas Figuras 29a) e 29b) são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  e distribuição do tamanho de poros dos ABC-1.0 e ABC-1.5 respectivamente.

Figura 29– a) Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  e b) distribuição do tamanho de poros dos carvões ativados ABC-1.0 e ABC-1.5.



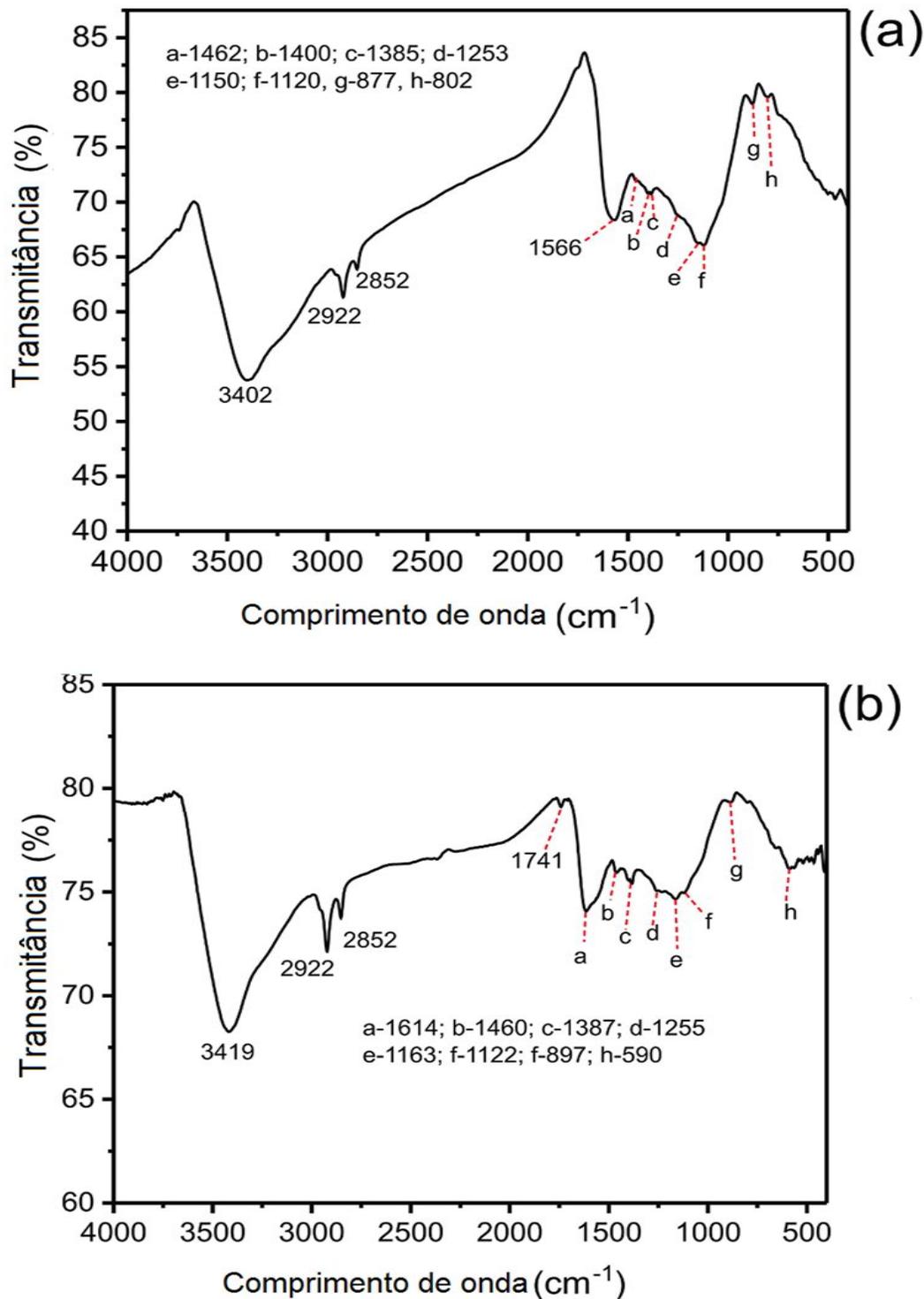
Analisando a Figura 29a podemos perceber que as curvas de isotermas de adsorção/dessorção  $N_2$  dos carvões ativados ABC-1.0 e ABC-1.5 são isotermas do tipo I(b) de acordo com a IUPAC (THOMMES et al., 2015). A isoterma do tipo I(b) é compatível com matérias exibindo uma mistura de microporos e mesoporos (THOMMES et al., 2015). Analisando as curvas de distribuição do tamanho dos

poros de ambos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) (Figura 29b) apresentaram uma fração de poros com diâmetros de poros de 1–2 nm (materiais microporoso) e uma fração de 2-6 nm (mesoporos). Os maiores volumes de nitrogênio adsorvidos por ABc-1.0 e ABc-1.5 em  $P/P_0 = 0,99$  foram 433,4 e 512,4  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ , respectivamente. O volume de poros total dos carvões ativados ABc-1,0 foi 0,392  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  e ABc-1,5 foi 0,492  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ . As áreas de superfície (BET) dos carvões ativados ABc-1.0 foram 1267  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  e ABc-1.5 foi 1520  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Estas características texturais dos carvões ativados de *Butia catarinensis* (ABc-1.0 e ABc-1.5) estão de acordo com outros carvões ativados que foram preparados em outros trabalhos (CIMIRRO et al., 2022; DOS REIS, et al., 2022). Como por exemplo Cimirro et al., 2022 preparou um carvão ativado a partir de serragem de *Pinus elliottii* onde obtive uma área superficial  $S_{\text{BET}}$  de 1473  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  e volume de poros de 0,707  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ . Dos Reis et al., 2022 utilizou casca de árvores como fonte de material precursor para a produção de carvão ativado, ele utilizou diferentes agentes ativadores ( $\text{MgCl}_2$  e  $\text{KOH}$ ) onde obtive uma área superficial  $S_{\text{BET}}$  variando de 98  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  (agente ativador  $\text{MgCl}_2$ ) à 2209  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  (agente ativador  $\text{KOH}$ ) e volume total de poros variando de 0,31 (agente ativante  $\text{MgCl}_2$ ) a 1,49  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  (ativado quimicamente com  $\text{KOH}$ ). Em geral, as características texturais do carvão ativado são fortemente dependentes da matéria-prima, dos métodos de ativação (química ou física), dos programas de aquecimento utilizados durante pirólise, dos ativadores químicos (sais empregados nas etapas de impregnação), e da extração utilizada para remover resíduos inorgânicos após a pirólise (CIMIRRO et al., 2022; DOS REIS et al., 2022; LEITE et al., 2018; THUE et al., 2017)

### 5.2.1.2 Análise por FTIR

O espectro de FTIR dos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5 estão apresentados na Figura 30.

Figura 30 - Espectro de FTIR dos carvões ativados a) ABc-1,0 e b) ABc-1,5



Analisando o espectro de FTIR dos carvões ativados podemos perceber uma banda larga em  $3402 \text{ cm}^{-1}$  (ABc-1.0) e  $3149 \text{ cm}^{-1}$  (ABc-1.5) devido ao estiramento

O–H com ligações de hidrogênio intermoleculares (CIMIRRO et al.,2022; LEITE et al.,2018). Duas bandas em 2922 e 2852  $\text{cm}^{-1}$  para ambos os carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) que correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo C–H, respectivamente (THUE et al.,2017; LEITE et al., 2017). A banda em 1741  $\text{cm}^{-1}$  (ABc-1.5) é atribuída ao estiramento C=O de ácido carboxílico ou aldeído (ABDEL-GHANI et al., 2009; VAGHETTI et al., 2009). Uma banda em 1614  $\text{cm}^{-1}$  de ABc-1.5 ou 1566  $\text{cm}^{-1}$  de ABc-1.0 é designado para estiramento O=C–O de carboxilatos (CIMIRRO et al., 2022; THUE et al., 2020; LEITE et al., 2018). Algumas pequenas bandas em 1462  $\text{cm}^{-1}$  (ABc-1,0), 1460  $\text{cm}^{-1}$  (ABc-1,5) e 1400 $\text{cm}^{-1}$  (ABc-1.0) são atribuídos a C=C de anéis de areno (CUNHA et al., 2020; THUE et al., 2020). As bandas em 1385  $\text{cm}^{-1}$  (ABc-1.0) e 1387  $\text{cm}^{-1}$  (ABc-1.5) podem ser atribuídos ao ligações químicas C–N de amins ou amidas que podem ser sobrepostas com deformação C–H (LEITE et al., 2018; THUE et al., 2017). As bandas em 1253  $\text{cm}^{-1}$  (ABc-1.0) e 1255  $\text{cm}^{-1}$  (ABc-1.5) estão relacionados ao estiramento C–O de éteres ou fenóis (LEITE et al., 2018; 2017). As bandas em 1150  $\text{cm}^{-1}$  (ABc-1.0) e 1163  $\text{cm}^{-1}$  (ABc-1.5) são devidas ao estiramento C-O de álcoois. As bandas em 1120  $\text{cm}^{-1}$  (ABc-1.0) e 1122  $\text{cm}^{-1}$  (ABc-1.5) são devidos ao estiramento C–C–O do éster (ABDEL-GHANI et al., 2009; VAGHETTI et al., 2009). As bandas em 877  $\text{cm}^{-1}$  e 802  $\text{cm}^{-1}$  (ABc-1.0) e 897  $\text{cm}^{-1}$  (ABc-1.5) corresponde a deformação C–H de aromático fora do plano (CIMIRRO et al., 2022; LEITE et al., 2018).

### 5.2.1.3 Determinação dos grupos totais ácidos e básicos através do método de titulação de Boehm

Tabela 8 apresenta os valores de acidez e basicidade total presentes nos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5.

Tabela 8- Determinação da acidez e basicidade total dos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5 através do método de titulação de Boehm

Amostra	Grupos totais ácidos ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	Grupos totais básicos ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
ABc-1.0	0,5021	0,1144
ABc-1.5	0,3937	0,09922

Ao analisarmos a Tabela 8 podemos perceber uma maior quantidade dos grupos totais ácidos e básicos presentes no carvão ativado ABc-1.0 quando comparado ao carvão ativado ABc-1.5.

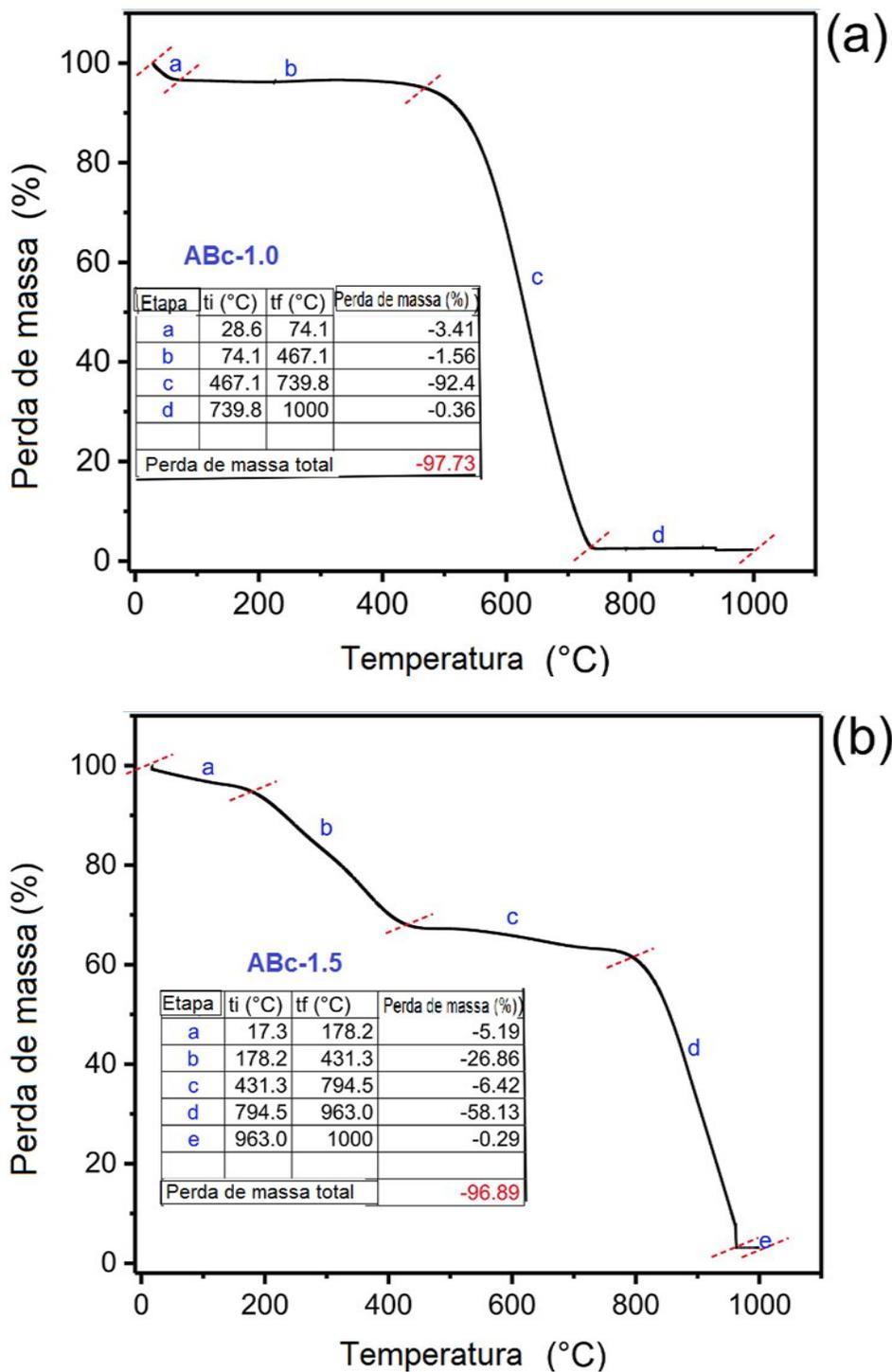
#### **5.2.1.4 Razão de Hidrofobicidade**

Razão hidrofóbica (HI) dos carvões ativados são de ABc-1.0 de 0,819 e de ABc-1.5 de 0,928. Os resultados da razão hidrofóbica (HI) obtidos pelos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5 estão de acordo com a soma dos grupos funcionais presentes nos carvões ativados. A soma de grupos totais ácidos e básicos de ABc-1.0 e ABc-1.5 foi 0,6165 e 0,4929 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente. Quando maior a quantidade de grupos funcionais ácidos e básicos no carvão ativado, um menor valor de HI é obtido (THUE et al., 2020; LEITE et al., 2018). Isso é devido porque os grupos ácidos e básicos são polares e tendem a adsorver vapor da água na superfície do carvão ativado (THUE et al., 2020; LEITE et al., 2018). Portanto, o carvão ativado ABc-1.5 exibiu um comportamento mais hidrofóbico quando comparado ao carvão ativado ABc-1.0 devido a menor quantidade de grupos polares ácidos e básicos (THUE et al., 2020; LEITE et al., 2018).

#### **5.2.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA)**

O Termograma dos carvões ativados de *Butia catarinensis* (ABc-1.0 e ABc-1.5) são apresentados na Figura 31.

Figura 31- Termograma dos carvões ativados a) ABc-1.0 e b) ABc-1.5



Ao analisarmos a Figura 31 podemos observar termograma dos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5, ou seja, a perda de massa do carvão na faixa de

temperatura de 20-1000°C. As curvas do TGA dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5 ) apresentaram quatro eventos térmicos para ABc-1.0 e cinco eventos térmicos para o ABc-1.5 .

Para ABc-1.0, o primeiro evento térmico pode ser atribuído à perda de água. O segundo evento termico pode ser atribuída à perda de água nos poros do carvão ativado e perdas de grupos hidroxilas do carvão ativado (CIMIRRO et al., 2022; THUE et al., 2020). O terceiro evento termico é atribuido a decomposição da matriz carbonácea quando a atmosfera de nitrogênio é alterada para ar sintético (CIMIRRO et al., 2022; THUE et al., 2020). No ultimo evento termico que corresponde a oxidação total da matriz carbonácea utilizando gás oxigênio, resultando em cinzas inorgânicas que são deixadas como um resíduo (THUE et al., 2017).

Para ABc-1.5, o primeiro evento térmico pode ser atribuída às perdas de água adsorvida (CIMIRRO et al., 2022; THUE et al., 2020). O segundo evento térmico pode ser atribuída às perdas de água intersiticial presentes nos poros ou entre as partículas de carbono (CIMIRRO et al., 2022; THUE et al., 2020). O terceiro evento térmico corresponde a liberações de grupos hidroxila e carbonila presente no carvão ativado ABc-1.5 (CIMIRRO et al., 2022; THUE et al., 2020). O quarto evento térmico é atribuída a degradação matriz carbonácea quando o gás de purga é alterado de N<sub>2</sub> ao ar sintético (CIMIRRO et al., 2022; THUE et al., 2020). O ultimo evento térmico corresponde à completa oxidação da matriz orgânica, levando à formação de cinzas inorgânicos. O teor de cinzas remanescentes nos resíduos finais foi de 2,27% (ABc-1.0) e 3,11% (ABc-1.5). A maior quantidade de inorgânicos deixados no ABc-1.5 foi maior que ABc-1.0 porque o ABc-1.5 utilizou 50% mais ZnCl<sub>2</sub> na etapa de impregnação. Durante a etapa de lixiviação com HCl, a maior parte da matéria inorgânica foi removida, mas alguns inorgânicos residuais podem permanecer nos carvões ativados (LEITE et al., 2017; THUE et al., 2017).

#### **5.2.1.6 Análise elementar CHN/O**

Os valores percentuais de C, H, N, O e cinza presente nos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5 e são apresentados na Tabela 9.

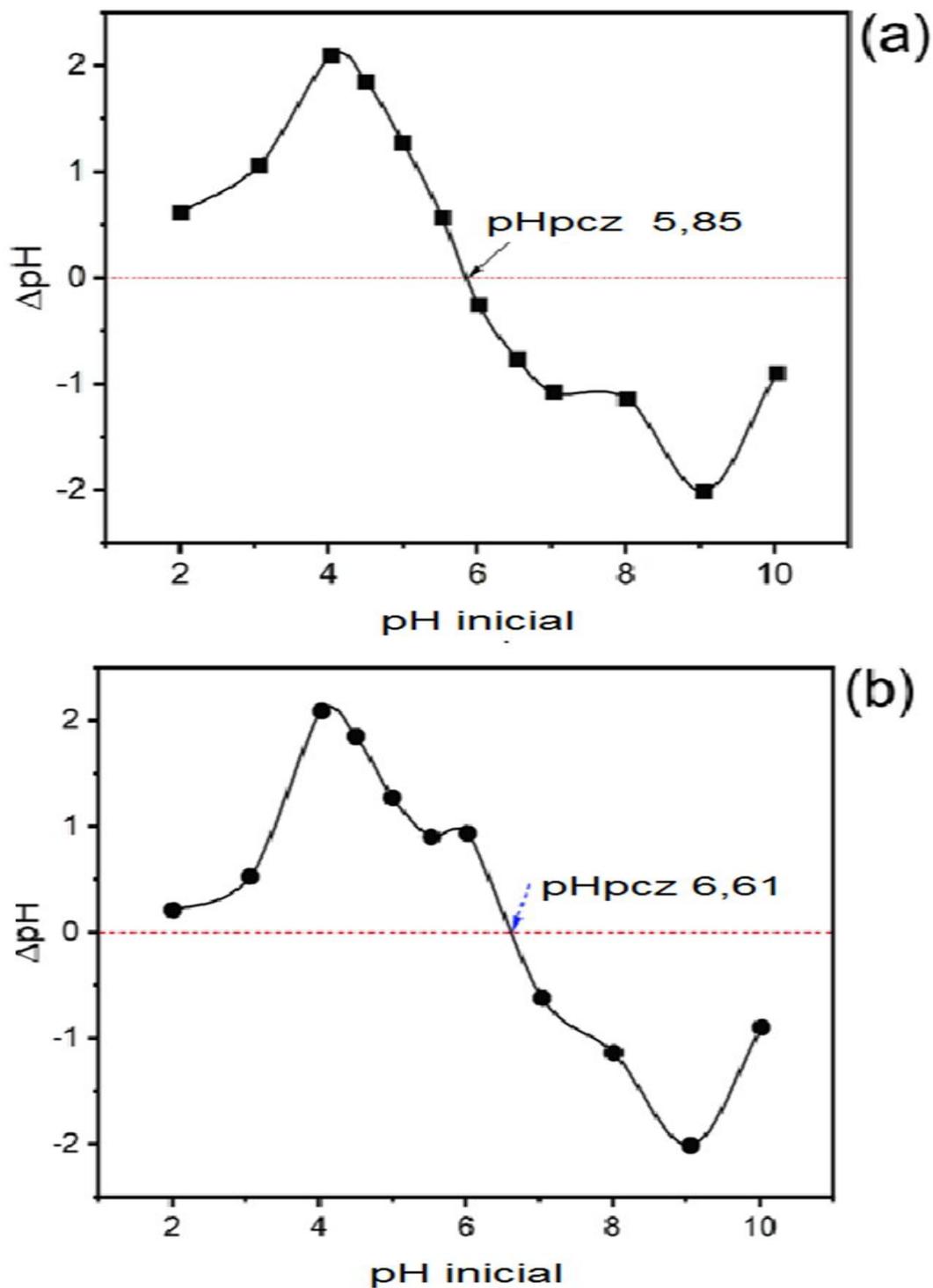
Tabela 9- Análise elementar, teor de cinzas e razão molar							
Amostra	Análise elementar				Teor de Cinzas (%)	Razão molar	
	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)		C/H	C/(N+O)
ABc-1.0	72,56	1,99	1,83	21,35	2,27	3,06	4,12
ABc-1.5	79,94	1,00	0,94	15,01	3,11	6,71	6,62

Comparando os carvões ativados ABc-1.5 e ABc-1.0 podemos perceber que houve um aumento na quantidade de carbono 10,17 %, o teor de H diminuiu 49,75 %, o teor de N diminuiu 48,63 %, o teor de O diminuiu 29,70 % e o teor de cinzas aumentou 37,00 %. Estes resultados mostram que o carvão ativado ABc-1.5 teve menos grupos funcionais do que ABc-1.0, sendo que o ABc-1.5 tem mais caracter hidrofóbico do que ABc-1.0. Além disso, a razão molar C/H de ABc-1,5 foi 119,2 % maior que ABc-1.0, indicando mais átomos de C para cada hidrogênio presente no material carbonáceo. Este resultado mostra que a biomassa formou anéis aromaticos condensados durante a pirolise.

#### 5.2.1.7 Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  dos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5 são apresentados na Figura 32.

Figura 32–  $pH_{pzc}$  dos carvões ativados a)ABC-1.0 e b)ABC-1.5



Conforme pode ser observado na Figura 32, os valores dos  $pH_{pzc}$  dos carvões ativados ABC-1.0 é 5,85 e do ABC-1.5 é 6,61. Este resultado pode ser explicado pela quantidade de grupos totais ácidos e básicos obtidos pelo método de titulação de

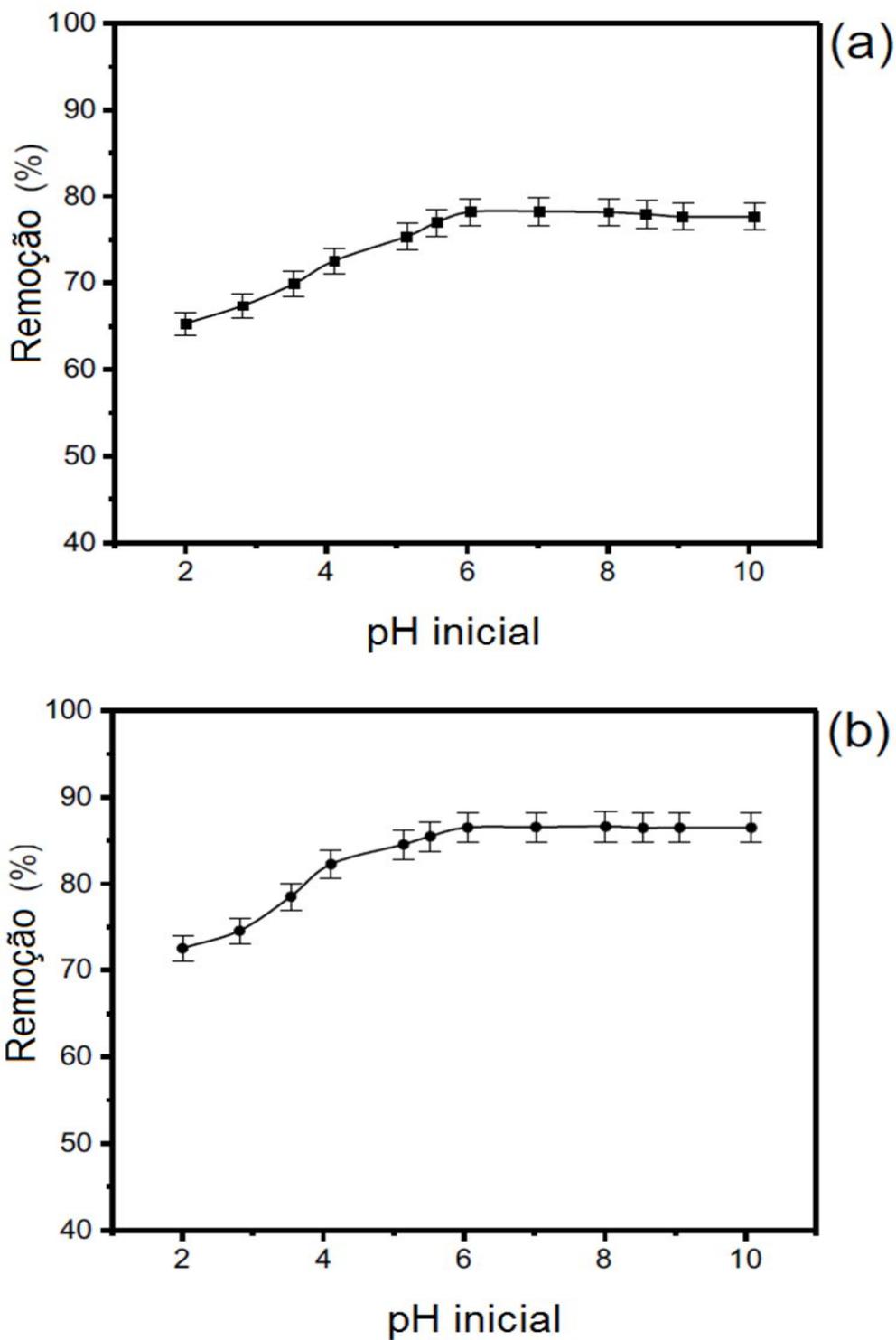
Boehm onde o carvão ativado ABc-1.0 apresenta um maior o quantidade de grupos totais ácidos em comparação a quantidade de grupos totais ácidos presentes na superfície ABc-1.5. Portanto quanto maior a quantidade de grupos totais ácidos presentes na superfície do carvão ativado menor vai ser o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ . Este resultado esta em concordancia com o metodo de titulação de Boehm.

## **5.2.2 Estudos de adsorção do maleato de enalapril nos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5**

### **5.2.2.1 Influência do pH e correlação dos valores de pka do maleato de enalapril nos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5**

O efeito do pH na remoção do maleato de enalapril ( $250,0 \text{ mgL}^{-1}$ ) utilizando os carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) foi investigado dentro faixa de pH da solução de 2,0-10,0, concentração de  $200,0 \text{ mgL}^{-1}$  de maleato de enalapril, massa dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) de 30,0 mg, a  $25^{\circ}\text{C}$  e tempo de contato entre adsorvente e adsorvato de 2 h. Na Figura 33, são apresentados o efeito do pH na capacidade de remoção do maleato de enalapril utilizando os carvões ativados a)ABc-1.0 e b) ABc-1.5 .

Figura 33 - Efeito do pH na capacidade de remoção do maleato de enalapril utilizando os carvões ativados a)ABc-1.0 e b) ABc-1.5.

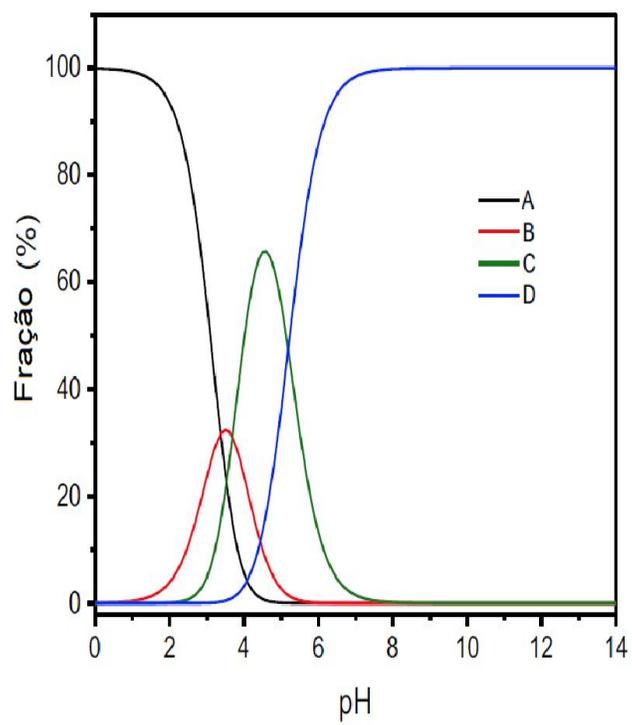
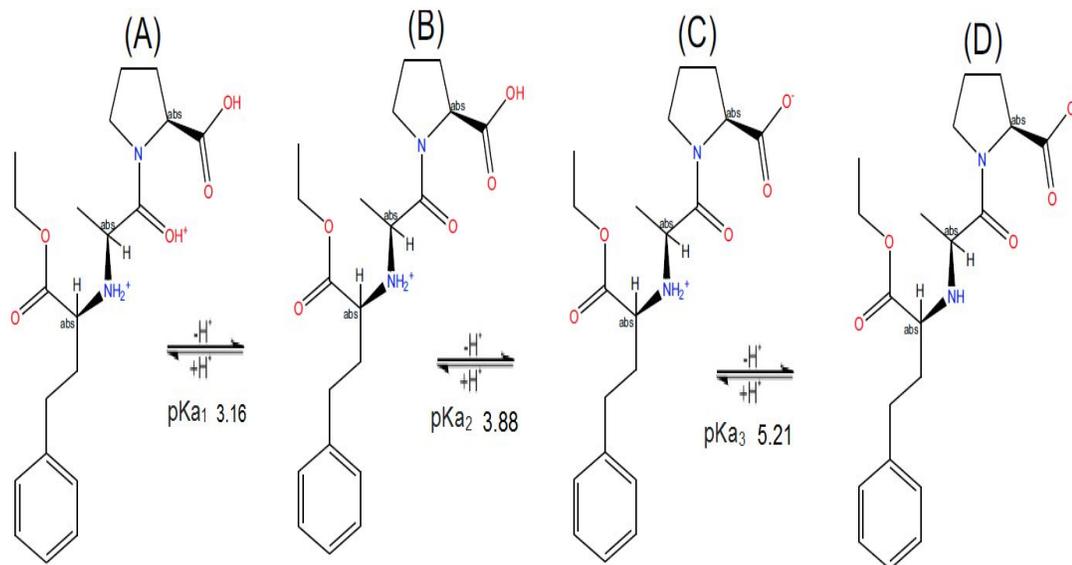


Analisando os resultados apresentado na Figura 33, podemos perceber que em pH 2,0, a porcentagem de remoção do maleato de enalapril foi de 65,32 % para ABc-1.0 e 72,54 % para ABc-1.5. Quando aumenta o pH inicial da solução de

maleato de enalapril de 2,0 para 5,1, a porcentagem de remoção também aumenta de 75,37 % para ABc-1.0 e 85,54 % para ABc-1.5. No intervalo de pH de 5,1 para 10,0 a porcentagem de remoção manteve-se praticamente constante para ambos os adsorventes. Nesse intervalo de pH a porcentagem de remoção média do maleato de enalapril utilizando os carvões ativados como adsorventes foi de  $77,52 \pm 0,96$  para ABc-1.0 e de  $86,27 \pm 0,44$  para ABc-1.5. Para os demais experimentos de adsorção do maleato de enalapril utilizando os carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5, foi escolhido o pH= 7, levando em consideração que soluções neutras são um meio adequado para tratamento de efluentes (CIMIRRO et al., 2022; CAICEDO et al., 2020; SOPHIA et al., 2018).

O  $pH_{pzc}$  dos carvões ativados ABc-1.0 foi de 5,85 e ABc-1.5 foi de 6,61. Os valores de  $pK_a$  do maleato de enalapril são 3,16, 3,88 e 5,21 (Figura 34). Em pH 7,0, a espécie D (Figura 34) é a espécie predominante do maleato de enalapril com 98,39% (CUNHA et al., 2023). A espécie D contém um carboxilato que é negativamente carregada (CUNHA et al., 2023). Em pH 7,0, ambos os carvões ativados são carregados negativamente (CUNHA et al., 2023). Com base nos resultados obtidos no experimento do efeito pH iniciais das soluções maleato de enalapril, valores do  $pH_{pcz}$  dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) e valores de  $pK_a$  do maleato de enalapril, é possível inferir que o mecanismo de adsorção do maleato de enalapril utilizando os carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) não foi eletrostático (CUNHA et al., 2023).

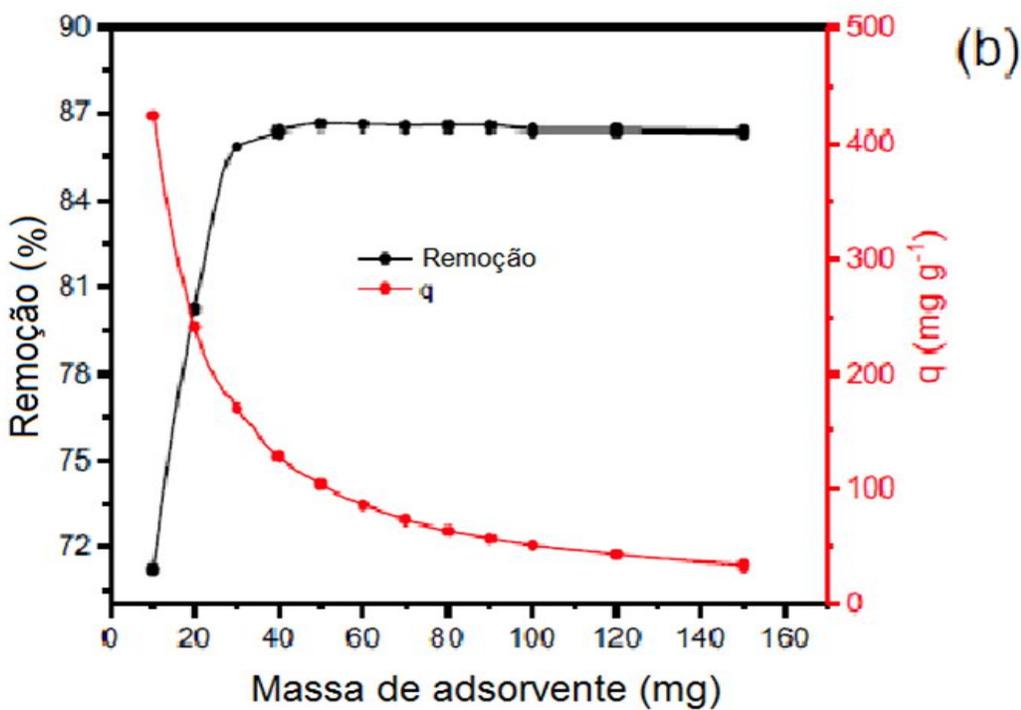
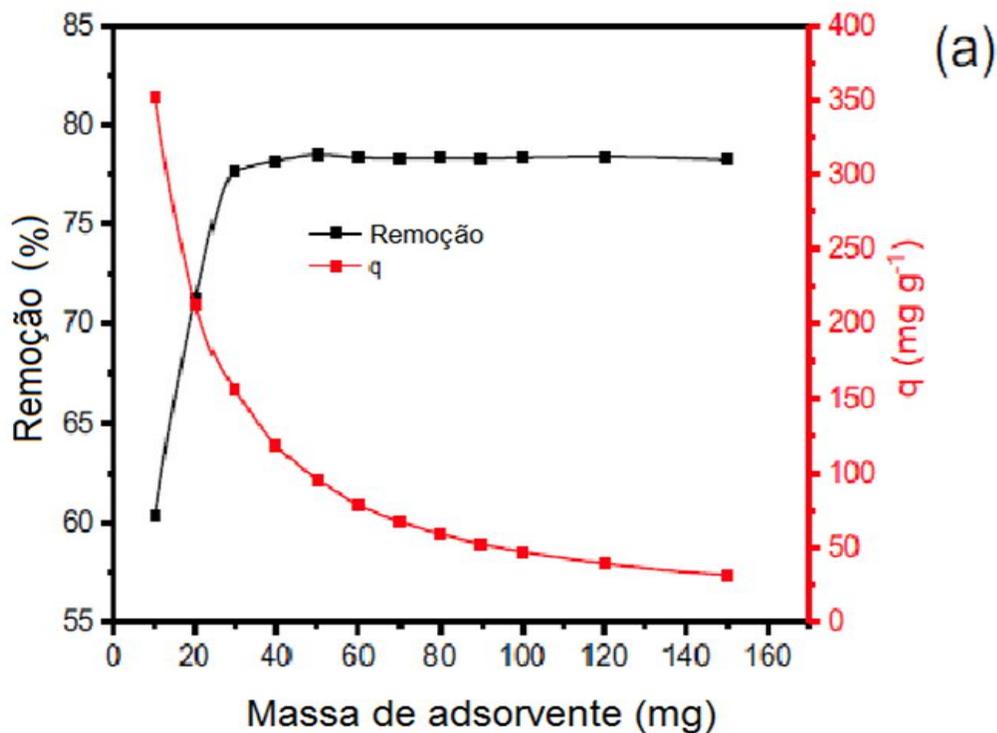
Figura 34– Distribuição das espécies do maleato de enalapril em função do pH



### **5.2.2.2 Efeito da quantidade de massa de adsorvente utilizando os carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) para remoção do maleato de enalapril**

O efeito da quantidade de massa de adsorvente para remoção maleato de enalapril utilizando os carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) foi realizada usando uma quantidade de massas de adsorvente variadas na faixa de 10,0 mg a 200,0 mg e fixando outros parâmetros: 20 mL de solução maleato de enalapril com concentração inicial de  $300 \text{ mgL}^{-1}$ , pH 7, tempo de contato de 2h e temperatura de 25 °C. Na Figura 35 é apresentado o efeito da quantidade de massa do adsorvente (ABc-1,0 e ABc-1,5) para remoção do maleato de enalapril.

Figura 35- Efeito da quantidade de massa de adsorvente na porcentagem de remoção e capacidade de adsorção do maleato de enalapril utilizando a) ABC-1.0 e b) ABC-1.5. Condições: Temperatura 25 °C,  $C_o = 300 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 7



Analisando a Figura 35 podemos perceber que o comportamento das curvas de porcentagem de remoção versus quantidade de massa de adsorvente e capacidade de adsorção ( $q$ ) versus quantidade de massa de adsorvente são semelhantes para a ambos os carvões ativados. A porcentagem de remoção máxima de maleato de enalapril é praticamente constante para massa adsorvente  $>50,0$  mg. Por outro lado, a capacidade de adsorção diminuiu continuamente com um aumento da massa adsorvente. Este efeito pode ser explicado matematicamente pela equação (18), onde a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q$ ) é inversamente proporcional á massa do adsorvente ( $m$ ) (LAZARROTO et al., 2021).

Portanto, um aumento na massa de adsorvente fará com que a capacidade de adsorção diminua (quando considerando valores fixos o volume de adsorbato ( $V$ ) e a concentração inicial do fármaco ( $C_0$ )) (CUNHA et al., 2023). Além disso, esse efeito pode ser explicado por dois fatores (CUNHA et al., 2023):

- Um aumento na massa de adsorvente usando uma concentração inicial fixa e o volume fixo de adsorbato isso levará á insaturação dos sítios ativos do adsorvente através do processo de adsorção (CUNHA et al., 2023);
- A diminuição da capacidade de adsorção ( $q$ ) poderia ser atribuída à agregação de partículas adsorventes para massas de adsorventes elevadas. Esta agregação do adsorvente levará a uma diminuição da área de superfície do adsorvente e a um aumento no comprimento do caminho difusional do adsorvente (LAZARROTO et al., 2021).

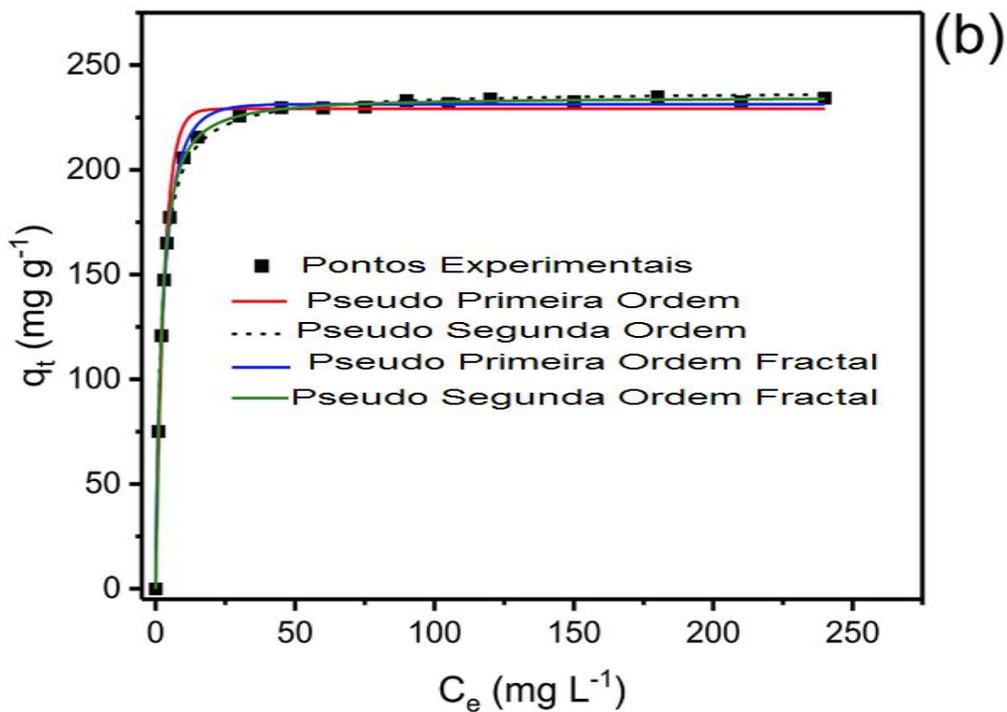
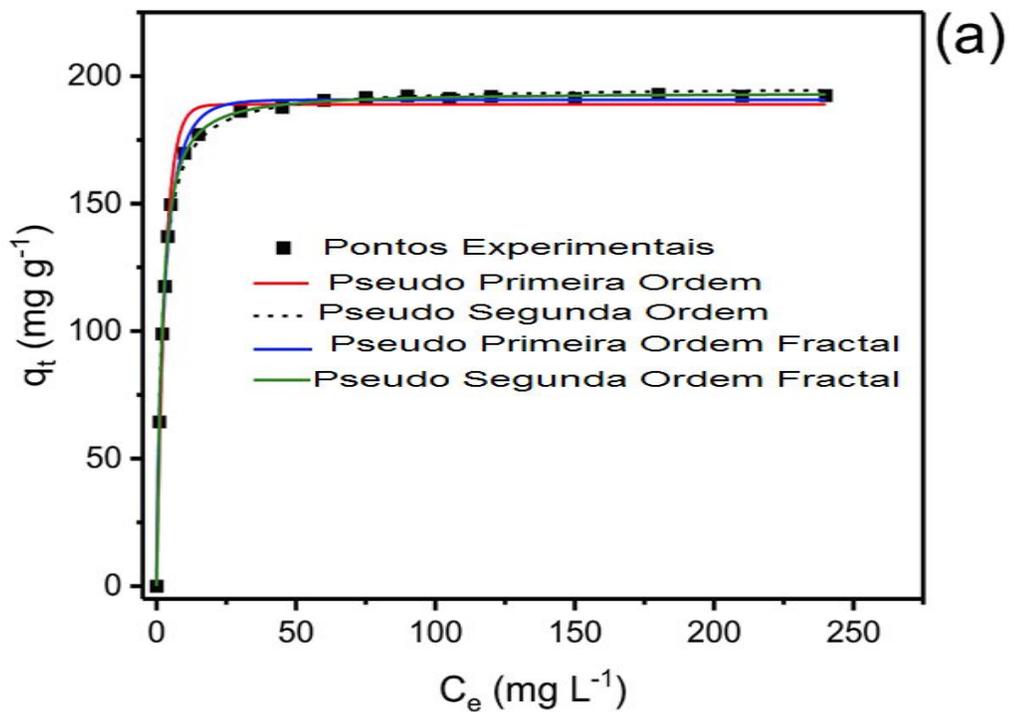
Além disso, a Figura 35 mostra que a diferença na porcentagem de remoção foi de cerca de 1% entre os intervalos de 30-50 mg de massa de adsorvente. Entretanto, a diferença na capacidade de adsorção foram superiores a 63 % no intervalo de 30-50 mg de massa de adsorvente. Neste sentido, a massa de adsorvente foi fixada em 30,0 mg para os demais experimentos.

### **5.2.2.3 Estudos cinéticos de adsorção do maleato de enalapril utilizando os carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5**

A fim de investigar a cinética de adsorção do maleato de enalapril nos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5 foram usados os modelos cinéticos não-lineares

de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, pseudo primeira ordem fractal e pseudo segunda ordem fractal (CUNHA et al., 2023). Os ensaios cinéticos foram realizados com massa de 30,0 mg de carvão ativado ABc-1.0 e ABc-1.5, concentrações iniciais de 450 mg L<sup>-1</sup> e 900 mg L<sup>-1</sup>, 25°C e pH 7,0. As curvas cinéticas de adsorção do maleato de enalapril nos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) e parâmetros dos modelos cinéticos são apresentadas na Figura 36 e Tabela 10, respectivamente. A adequação dos modelos cinéticos apresentados na Tabela 10 foi realizada por análise dos valores  $R^2_{Adj}$ , SD e BIC (GONZALEZ-HOURCADE et al., 2021; THUE et al., 2021; CUNHA et al., 2020).

Figura 36. Cinética de adsorção do enalapril utilizando os carvões ativados (a) e (b) ABC-1.0 e (c) e (d) ABC-1.5. (a) e (c) concentração inicial de  $450,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; (b) e (d)  $900,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Condições: pH inicial 7, massa adsorvente  $30,0 \text{ mg}$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C}$



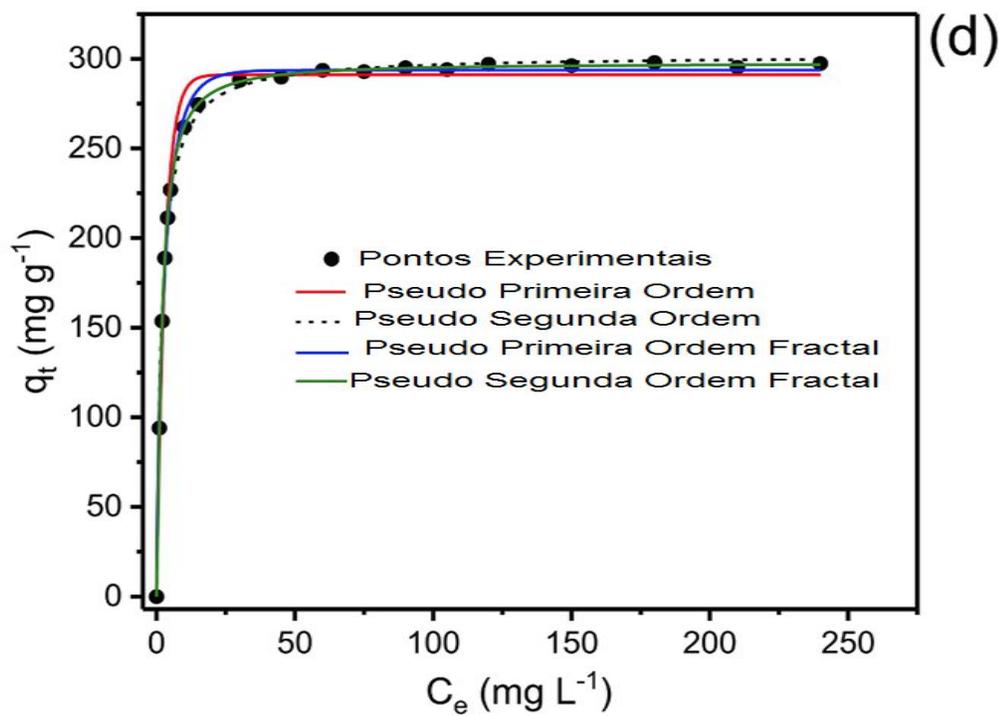
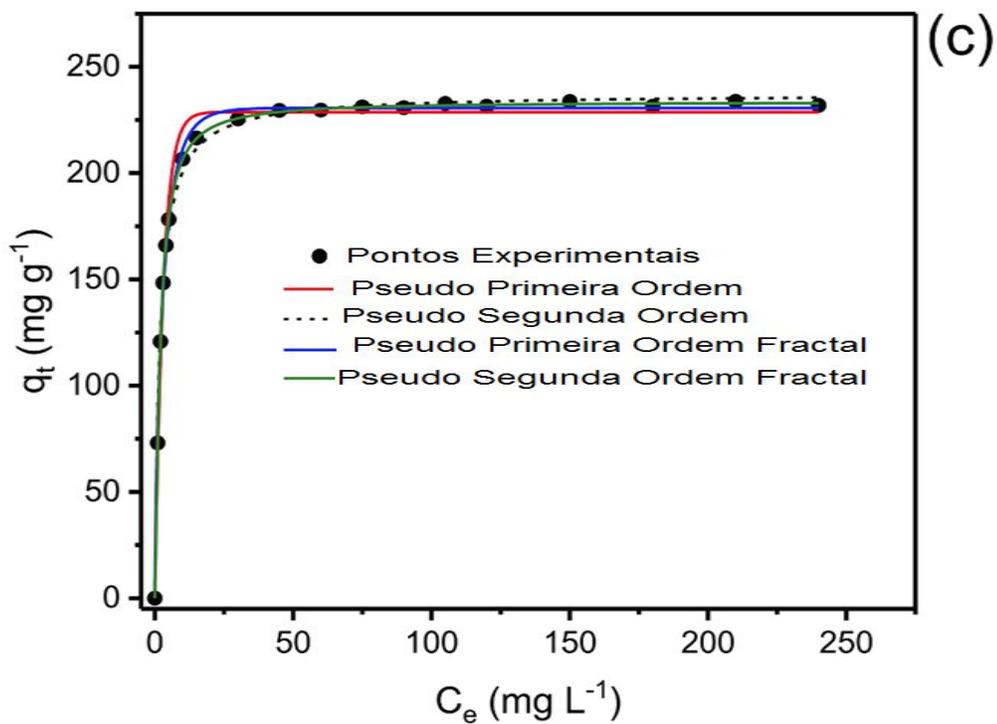


Tabela 10- Parâmetros cinéticos de adsorção do maleato de enalapril nos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5 utilizando os modelos cinéticos (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, pseudo primeira ordem fractal e pseudo segunda ordem fractal). Nas condições: Massa de adsorvente 30mg; pH inicial da solução de maleato de enalapril 7,0; Temperatura 25 °C)

	ABc-1,0		ABc-1,5	
	450 mgL <sup>-1</sup>	900 mgL <sup>-1</sup>	450 mgL <sup>-1</sup>	900 mgL <sup>-1</sup>
<b>Pseudo- primeira ordem</b>				
q <sub>e</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	188,9	229,1	228,7	291,1
k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,3358	0,3347	0,3376	0,3378
t <sub>1/2</sub> (min)	2,064	2,071	2,053	2,052
t <sub>0.95</sub> (min)	8,921	8,950	8,874	8,868
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0,9889	0,9889	0,9910	0,990
SD (mgg <sup>-1</sup> )	5,646	6,862	6,189	8,270
BIC	72,50	79,91	75,99	87,00
<b>Pseudo -Segunda Ordem</b>				
q <sub>e</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	195,9	237,7	237,3	302,0
k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,002774	0,002271	0,002298	0,001805
t <sub>1/2</sub> (min)	1,812	1,824	1,806	1,807
t <sub>0.95</sub> (min)	30,31	30,49	30,22	30,24
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0,9971	0,9977	0,9964	0,9970
SD (mgg <sup>-1</sup> )	2,878	3,154	3,911	4,566
BIC	46,89	50,37	58,54	64,43
<b>Pseudo primeira ordem fractal</b>				
q <sub>e</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	190,7	231,4	230,6	293,7
k <sub>1.0</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,3239	0,3221	0,3270	0,3263
n	0,7292	0,7315	0,7612	0,7489
t <sub>1/2</sub> (min)	1,868	1,881	1,889	1,879
t <sub>0.95</sub> (min)	13,90	13,92	12,93	13,26
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0,9973	0,9973	0,9973	0,9971
SD (mgg <sup>-1</sup> )	2,790	3,380	3,400	4,489
BIC	47,50	54,79	55,02	65,58
<b>Pseudo segunda ordem fractal</b>				
q <sub>e</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	193,5	234,6	233,6	297,6
k <sub>2.0</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,002460	0,002003	0,001954	0,001557

n)				
n	1,163	1,172	1,219	1,201
$t_{1/2}$ (min)	1,881	1,894	1,894	1,888
$t_{0.95}$ (min)	22,44	22,22	20,37	21,00
$R^2_{adj}$	0,9991	0,9998	0,9999	0,9999
SD (mgg <sup>-1</sup> )	1,638	0,8104	0,7256	0,8850
BIC	27,27	0,5222	-3,674	3,872

A Tabela 10 mostra que o modelo cinético do pseudo segunda ordem fractal foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos baseado nos valores de  $R^2_{adj}$  mais próximos de 1,00, e nos menores valores desvio padrão para ambos os carvões ativados (CUNHA et al., 2023). A diferença nos valores BIC entre os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem fractal variaram de 45,23 a 79,39 para ABc-1.0 e 79,66 a 83,13 para ABc-1.5. A diferença nos valores BIC entre pseudo-segunda ordem e fractal pseudo-segunda ordem foram 19,62–49,85 para ABC-1.0 e 60,55–62,22 para ABc-1.5 e entre pseudo-primeira ordem fractal e pseudo-segunda ordem fractal foram 20,23–54,27 (ABc-1.0) e 58,69–61,70 (ABc-1.5). Essas diferenças BIC entre pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem fractal, pseudo segunda ordem e Pseudo segunda ordem fractal, e pseudo primeira ordem fractal e pseudo segunda ordem fractal foram consistentemente superiores a 10, indicando que o modelo pseudo-segunda ordem fractal foi o modelo cinético mais adequado para descrever a cinética de adsorção do maleato de enalapril em ambos os carvões ativados (CIMIRRO et al., 2022; LIMA et al., 2021a; 2021B; LEITE et al., 2017).

Considerando que diferentes modelos cinéticos possuem diferentes unidades para a constante de taxa cinética, torna-se difícil compará-los. Por outro lado, o tempo para atingir 50% ( $t_{0,5}$ ) e 95% ( $t_{0,95}$ ) de saturação do adsorvente foram empregados com sucesso para comparar esses diferentes modelos cinéticos (CIMIRRO et al., 2022; GONZALEZ-HOURCADE et al., 2021; LIMA et al., 2021; THUE et al., 2021; CUNHA et al., 2020; LEITE et al., 2017). Como pseudo-segunda ordem fracionária foi o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais, os valores  $t_{0,5}$  foram 1,894–1,881 min (ABc-1.0) e 1,888–1,894 min (ABc-1.5). Os valores  $t_{0,95}$  foram 22,22–22,44 min (ABc-1.0) e 20,37–21,00 min

(ABc-1.5). Os menores tempos para atingir 50% e 95% da saturação do adsorvente indicou que a cinética de adsorção do maleato de enalapril para ambos carvões ativados foi rápido (LIMA et al., 2021). Então, o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato foi ajustado para 40 min ( $>t_{0,95}$ ) de modo que o tempo de contato é suficiente para atingir o equilíbrio (LIMA et al., 2021).

#### **5.2.2.4 Estudos equilíbrio de adsorção do maleato de enalapril nos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5**

A fim de entender o mecanismo de adsorção do maleato de enalapril nos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) foram utilizados os modelos de equilíbrio não-lineares de Langmuir, Freundlich e Liu (CUNHA et al., 2023). Os ensaios do equilíbrio de adsorção foram realizados variando a temperatura de 10 °C a 45 °C, massa de adsorvente (ABc-1.0 e ABc-1.5) de 1,5g.L<sup>-1</sup>, pH 7 e tempo contato de 40min. A isoterma de adsorção do maleato de enalapril nos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) a 45 °C é mostrada na Figura 37. A Tabela 11 apresenta os parâmetros dos ajustes dos modelos equilíbrio. A avaliação dos modelos de equilíbrios é apresentada na tabela 11 e foi baseada nos valores  $R^2_{Adj}$ , SD e BIC (GONZALEZ-HOURCADE et al., 2021; CUNHA et al., 2020; THUE et al., 2020;).

Figura 37- Isotherma de adsorção de enalapril. Condições: 45 °C, massa adsorvente 30,0 mg, tempo de contato 40 min, pH 7. (a) ABc-1.0 e (b) ABc-1.5

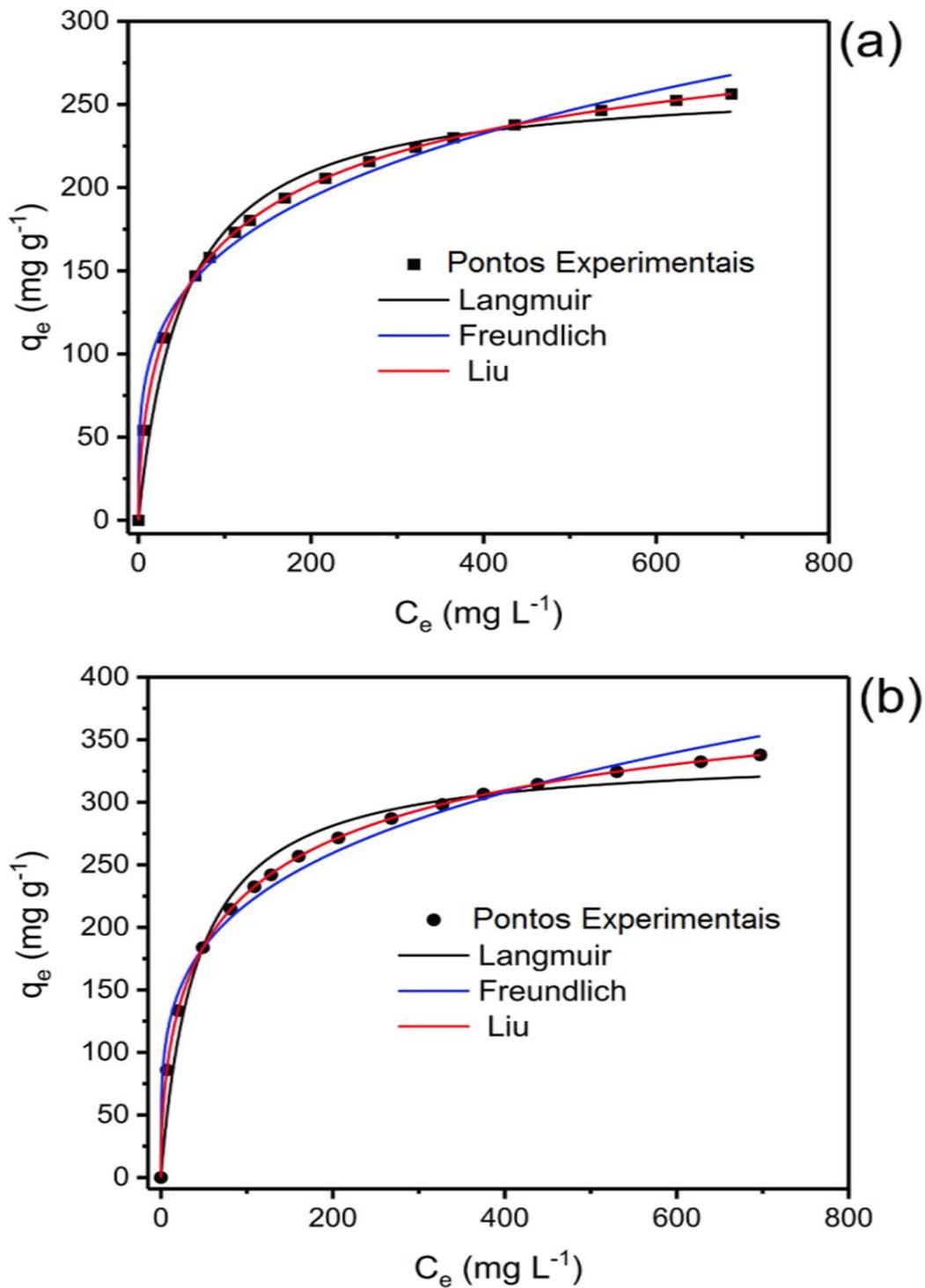


Tabela 11- Parâmetros das isotermas de equilíbrio dos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu para adsorção maleato de enalapril utilizando os carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) nas seguintes condições (pH 7,0; massa de adsorvente de 30,0 mg, 40 min e temperatura de 10 a 45°C)

ABc-1.0						
Langmuir	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	45°C
$Q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	215,6	251,5	240,5	268,0	242,9	264,3
<sup>1)</sup>						
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,04837	0,04010	0,03088	0,01960	0,02387	0,01911
$R^2_{adj}$	0,9985	0,9821	0,9880	0,9987	0,9768	0,9804
SD (mg g <sup>-1</sup> )	2,294	9,795	7,343	2,588	10,18	10,23
BIC	32,76	79,20	69,98	36,61	80,43	80,58
Freundlich	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	45°C
$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	75,29	71,27	60,71	50,51	51,48	48,79
(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup>						
$n_F$	5,998	4,952	4,594	3,893	4,107	3,837
$R^2_{adj}$	0,9128	0,9670	0,9707	0,9599	0,9821	0,9848
SD (mg g <sup>-1</sup> )	17,69	13,30	11,48	14,66	8,957	9,008
BIC	98,11	88,99	84,28	92,10	76,34	76,52
Liu	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	45°C
$Q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	211,3	291,2	274,7	279,9	316,8	347,5
$K_g$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,04856	0,02953	0,02315	0,01799	0,011324	0,008838
$n_L$	1,135	0,6176	0,6693	0,8792	0,5613	0,5731
$R^2_{adj}$	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9991	0,9999
SD (mg g <sup>-1</sup> )	0,6563	0,003682	0,003063	0,003957	2,060	0,003713
BIC	-5,708	-171,6	-177,5	-169,3	30,90	-171,3
ABc-1.5						
Langmuir	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	45°C
$Q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	282,5	329,1	315,5	342,4	314,8	339,5
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,05327	0,04151	0,03026	0,02449	0,02680	0,02415
$R^2_{adj}$	0,9999	0,9843	0,9932	0,9935	0,9751	0,9740
SD (mg g <sup>-1</sup> )	0,5077	12,03	7,211	7,732	13,99	15,50
BIC	-15,51	85,78	69,40	71,63	90,60	83,88
Freundlich	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	45°C

$K_F$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	102,9	95,05	79,78	73,88	70,78	70,26
$(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$						
$n_F$	6,215	5,022	4,615	4,184	4,235	4,056
$R^2_{\text{adj}}$	0,9240	0,9633	0,9634	0,9651	0,9818	0,9854
SD ( $\text{mg g}^{-1}$ )	21,52	18,37	16,78	17,99	11,96	11,60
BIC	104,5	99,33	96,42	98,55	85,60	84,62
Liu	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C	45°C
$Q_{\text{max}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	281,8	374,3	345,1	377,7	411,2	455,3
$K_g$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0,05328	0,03237	0,02554	0,01979	0,01263	0,0009953
$n_L$	1,014	0,6395	0,7433	0,7508	0,5480	0,5451
$R^2_{\text{adj}}$	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
SD ( $\text{mg g}^{-1}$ )	0,4195	0,4375	0,3107	0,4206	0,3618	0,3371
BIC	-20,03	-18,68	-29,64	-19,94	-24,76	-27,02

De acordo com os parâmetros estatísticos demonstrado na Tabela 11, o modelo de Liu foi o que melhor se ajustou ao conjunto de dados experimentais, obtendo valores  $R^2_{\text{adj}}$  variando 0,9991–0,9999 e menores valores de desvio padrão (SD) e BIC (LIMA et al., 2021; CAICEDO et al., 2020). A diferença entre os valores BIC do modelo de Langmuir menos os valores BIC do modelo Liu variou de 38,46 a 251,9 para ABC-1.0. Para o carvão ativado ABC-1.5, a 10 °C,  $\Delta\text{BIC}$  entre o Langmuir e os modelos Liu foi 4.514; entretanto, de 20 °C a 45 °C, os valores de  $\Delta\text{BIC}$  variaram de 91,58 a 120,9. A diferença no valor BIC entre Freundlich e Liu variou de 45,44 a 261,7 (ABC-1.0) e 110,4–126,1 (ABC-1.5). Quando  $\Delta\text{BIC} \leq 2$ , podemos concluir que não há diferença significativa entre os dois modelos (LIMA et al., 2021a; 2021b). Entretanto quando os valores de  $\Delta\text{BIC}$  estão variando entre 2 a 6, o modelo com menor valor de BIC, tende a ser o modelo mais bem ajustado (LIMA et al., 2021a; 2021b). Por outro lado, para  $\Delta\text{BIC} > 10$ , o modelo com valor BIC menor é sem dúvida o modelo mais bem ajustado (LIMA et al., 2021a; 2021b). O modelo Liu é o modelo que melhor explica o equilíbrio de adsorção do maleato de enalapril nos carvões ativados (ABC-1.0 e ABC-1.5) quando comparado aos modelos de Langmuir e Freundlich por apresentar  $\Delta\text{BIC} > 10$  (LIMA et al., 2021a; 2021b).

Analisando a Tabela acima podemos perceber que com o aumento das temperatura os valores de  $Q_{\text{max}}$  para adsorção do maleato de enalapril utilizando os carvões ativados (ABC-1.0 e ABC-1.5) tendem aumentar. Em 45 °C, os valores

máximos de  $Q_{\max}$  do modelo de Liu foram obtidos 347,5  $\text{mgg}^{-1}$  para ABc-1,0 e 455,3  $\text{mgg}^{-1}$  para ABc-1.5. Entretanto, os valores de  $K_g$  diminuiu regularmente com o aumento das temperaturas para ambos os carvões ativados, indicando que o processo de adsorção foi exotérmico para o adsorção de maleato de enalapril em ambos os carvões ativados (LIMA et al., 2020; 2019a;2019b).

### 5.2.2.5 Termodinâmica de adsorção

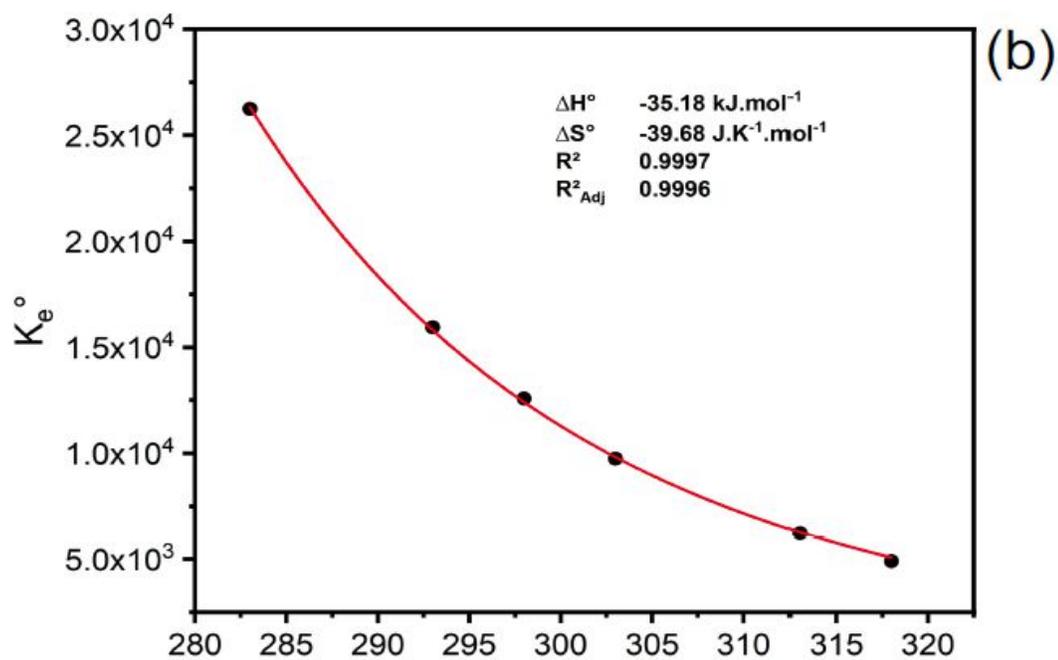
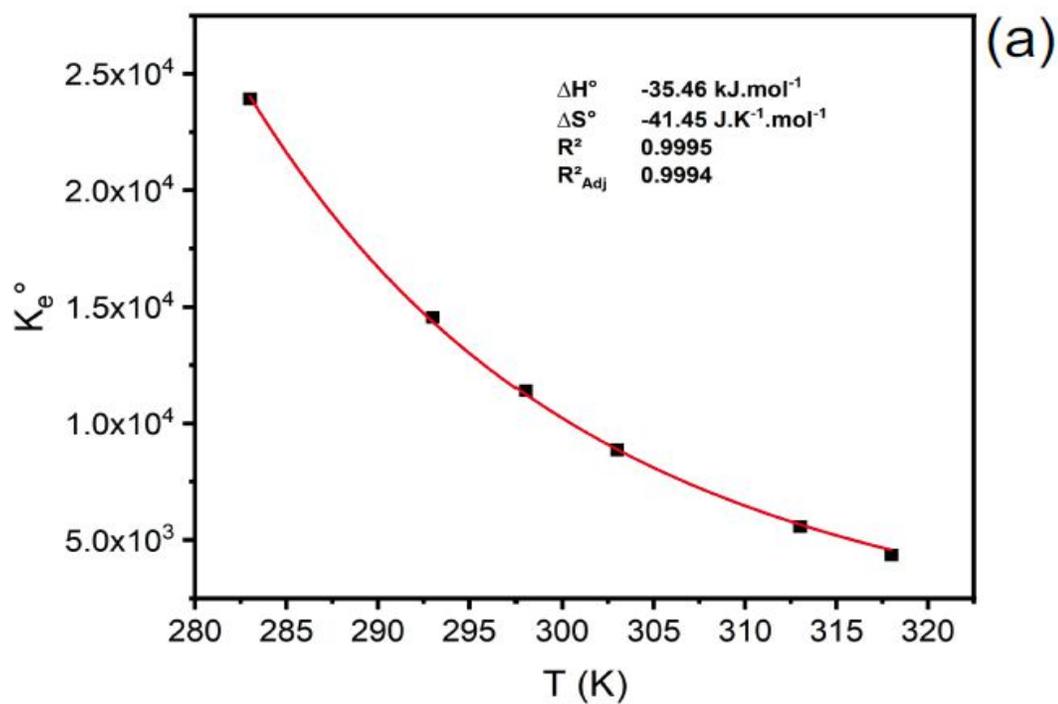
Os parâmetros termodinâmicos de adsorção  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  foram calculados utilizando a equação não linear de van't Hoff. As constantes de equilíbrio de termodinâmica foram obtidas a partir do modelo Liu para temperaturas que variam de 293 a 318 K (10– 45 °C) (Tabela 12). (LIMA et al., 2019b, 2020)

Tabela 12- Termodinâmica de adsorção do maleato de enalapril utilizando os carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5

ABc-1.0						
T(K)	283	293	298	303	313	318
$K_e^0$	$2,392 \cdot 10^4$	$1,454 \cdot 10^4$	$1,140 \cdot 10^4$	$8,861 \cdot 10^3$	$5,573 \cdot 10^3$	$4,353 \cdot 10^3$
$\Delta G$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	-23,72	-23,35	-23,14	-22,90	-22,45	-22,15
$\Delta S$ ( $\text{JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-	-	-41,45	-	-	-
$\Delta H$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	-	-	-35,46	-	-	-
ABc-1.5						
T(K)	283	293	298	303	313	318
$K_e^0$	$2,624 \cdot 10^4$	$1,594 \cdot 10^4$	$1,258 \cdot 10^4$	$9,746 \cdot 10^3$	$6,219 \cdot 10^3$	$4,902 \cdot 10^3$
$\Delta G$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	-23,94	-23,57	-23,39	-23,14	-22,73	-22,47
$\Delta S$ ( $\text{JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-	-	-39,68	-	-	-
$\Delta H$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	-	-	-35,18	-	-	-

Valores calculados por meio do ajuste não linear

Figura 38- Ajuste não linear da equação de van't Hoff para cálculo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção maleato de enalapril nos carvões ativados a) ABC-1.0 e b) ABC-1.5.

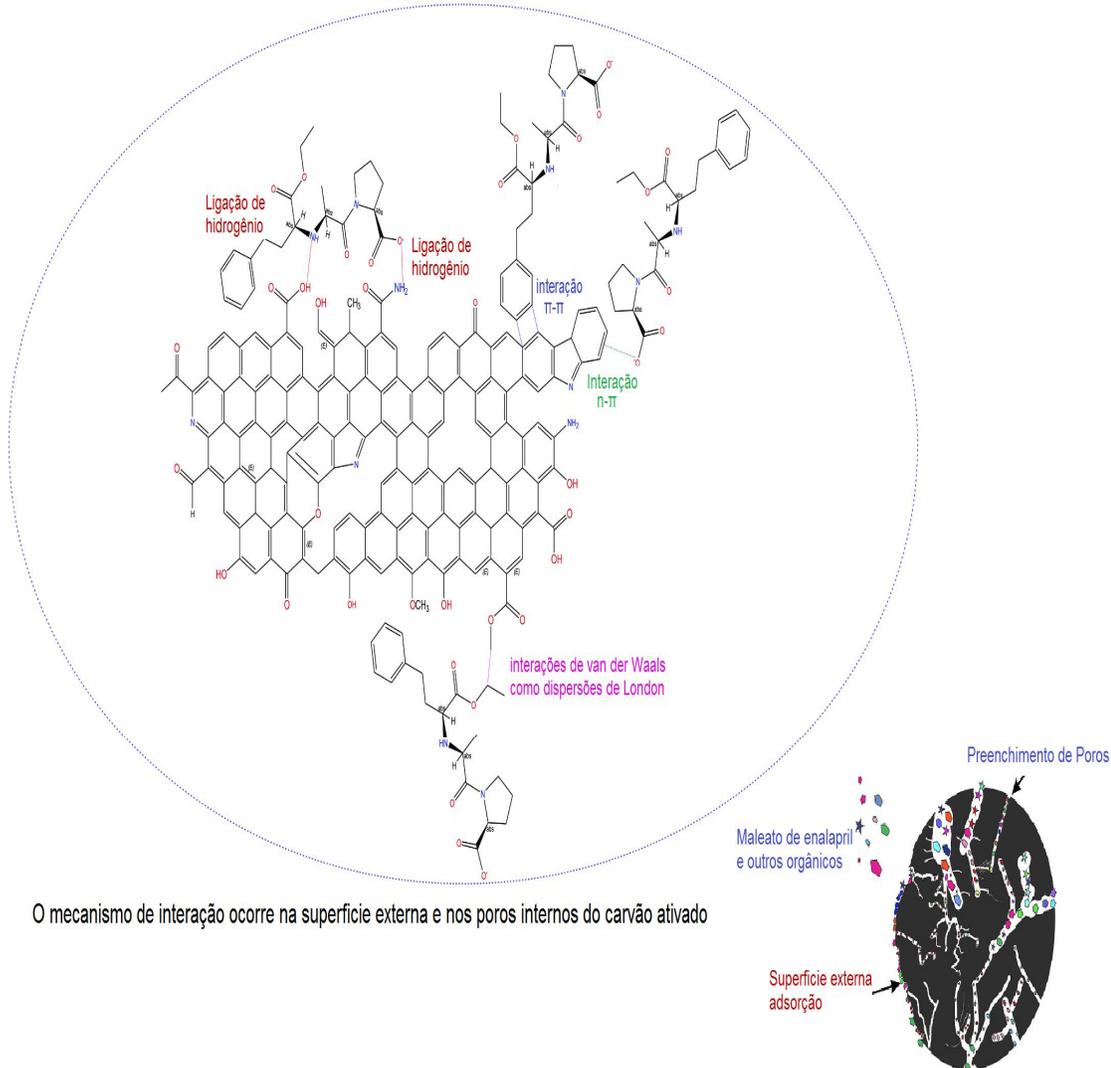


Analisando os resultados apresentados na tabela 12, podemos observar que os valores padrão de mudança de energia de Gibb ( $\Delta G^\circ$ ) foram todos negativos para temperaturas entre 283–318 K, indicando processo de adsorção favorável e espontânea para ambos os carvões ativados (CUNHA et al., 2023). Também, podemos perceber que os valores  $\Delta H^\circ$  foram  $-35,46 \text{ kJ mol}^{-1}$  para ABc-1.0 e  $-35,18 \text{ kJ mol}^{-1}$  para ABc-1.5. Esses valores de  $\Delta H^\circ$  estão de acordo com um processo de adsorção física, em linha com nosso estudo computacional (veja abaixo) (CHANG et al 2020; LIPKOWSKI et al., 2002). As ligações de hidrogênio têm valores  $\Delta H^\circ$  variando de 25 a  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$  o que corresponde ao valor de  $\Delta H^\circ$  de adsorção (CHANG et al 2020; LIPKOWSKI et al., 2002). Portanto, pode-se presumir que o processo de adsorção do maleato de enalapril nos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5 é regido para adsorção física (CUNHA et al., 2023).

### 5.2.3 Mecanismo de adsorção

Os prováveis mecanismos de adsorção do maleato de enalapril utilizando os carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) são as interações doador-aceitador (interação  $n-\pi$ ) envolvendo anéis aromáticos na estrutura dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) que funcionam como um aceitador de elétrons e os grupos carboxilatos do maleato de enalapril (CUNHA et al., 2023). Além disso, o O dos grupos carbonila e o N do grupo amina secundária e prolina presente no maleato de enalapril podem funcionar como aceitador de elétrons (CUNHA et al., 2023). Outras interações que podem estar ocorrendo são as ligações de hidrogênio do grupo O–H disponíveis nos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) com o O (carbonila e carboxilato) e átomos de N (amina secundária e prolina) do maleato de enalapril em pH 7,0 (ver estrutura D na figura 28) (CUNHA et al., 2020). Além disso, ocorrem interações de van der Waals de C-H, conhecidas como interações hidrofóbicas (CUNHA et al., 2020; LEITE et al., 2018). Além disso, considerando as propriedades texturais dos carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5, o mecanismo de preenchimento de poros também deve ocorrer como o principal contribuinte para a adsorção global do maleato de enalapril (CUNHA et al., 2023). A Figura 39 apresenta o diagrama esquemático do mecanismo de adsorção do maleato de enalapril para ambos os carvões ativados.

Figura 39- As diferentes possibilidades interação entre maleato de enalapril e os carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5).



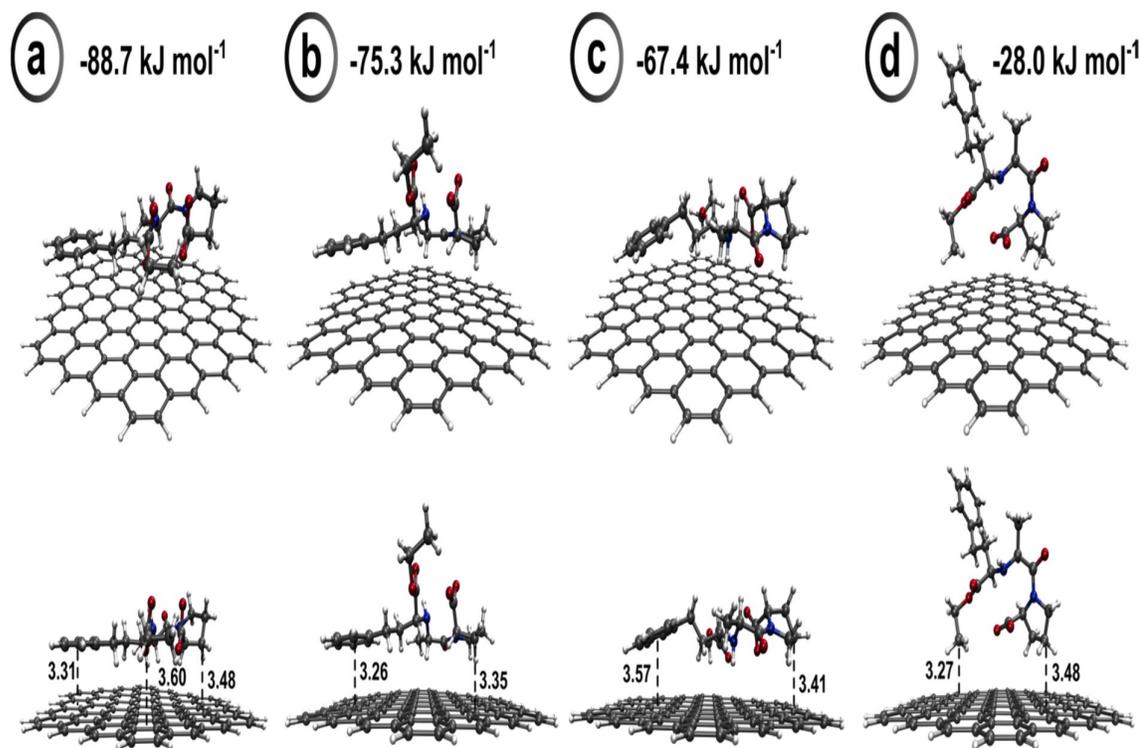
Fonte: Cunha et al.( 2023)

#### 5.2.4 Estudo computacional DFT

A interação entre as moléculas do maleato de enalapril e um domínio grafitico de um poro de carvão ativado, modelado por uma molécula de circumcoroneno ( $C_{96}H_{24}$ ), foi explorada teoricamente por cálculos DFT (CUNHA et al., 2023). Quatro configurações do maleato de enalapril em direção ao domínio grafitico diferiram nos principais segmentos de adsorvatos interagindo com o poros do carvão ativado (Figura 40) (CUNHA et al., 2023). Dentre essas configurações de adsorção, a mais

estável apresenta uma energia de interação de  $-88,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , e implica uma interação de empilhamento  $\pi-\pi$  face a face envolvendo o segmento fenil presente no maleato de enalapril e um anel aromático de  $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$ , bem como Dispersão de London (interação van der Waals) decorrente da proximidade do etoxi/ pirrolidina aos átomos de carbono  $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$ , com distâncias Inter atômicas de  $3,31 \text{ \AA}$  para o primeiro e  $3,60 \text{ \AA}$  /  $3,48 \text{ \AA}$  para o último (Figura 40a) (CUNHA et al., 2023). A magnitude desta energia de interação corresponde à ligação não covalente, de acordo com o processo de adsorção aqui descrito (CUNHA et al., 2023). As energias de interação mais baixas são encontradas para o segundo modo de configuração na adsorção, onde a contribuição do grupo etoxi para a interação não covalente é excluída (Figura 40b), e a terceira configuração, onde ocorre um empilhamento  $\pi-\pi$  inclinado de face para borda (Figura 40c) com uma distância entre anéis de  $3,57 \text{ \AA}$ , maior que a distância face a face observada no caso mais estável. As energias de interação obtidas são  $-75,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $-67,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente, sugerindo um papel mais relevante desempenhado pelo anel fenil comparado ao etoxi na ancoragem do adsorvato ao poro do carvão ativado (CUNHA et al., 2023). Finalmente, na última configuração de maleato de enalapril, o empilhamento  $\pi-\pi$  é excluído (Figura 40d), permitindo que apenas os segmentos etoxi e pirrolidina entrem em contato  $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$ , resultando na menor energia de interação da série considerada, ou seja,  $-28,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , confirmando o papel fundamental do fenil na adsorção do maleato de enalapril em direção a um domínio grafitico de carvão ativado (CUNHA et al., 2023).

Figura 40- Configurações de adsorção do maleato de enalapril em um modelo gráfico de carvão ativado obtido por cálculos DFT conduzidos no nível teórico M06-2X/6-31G (d)

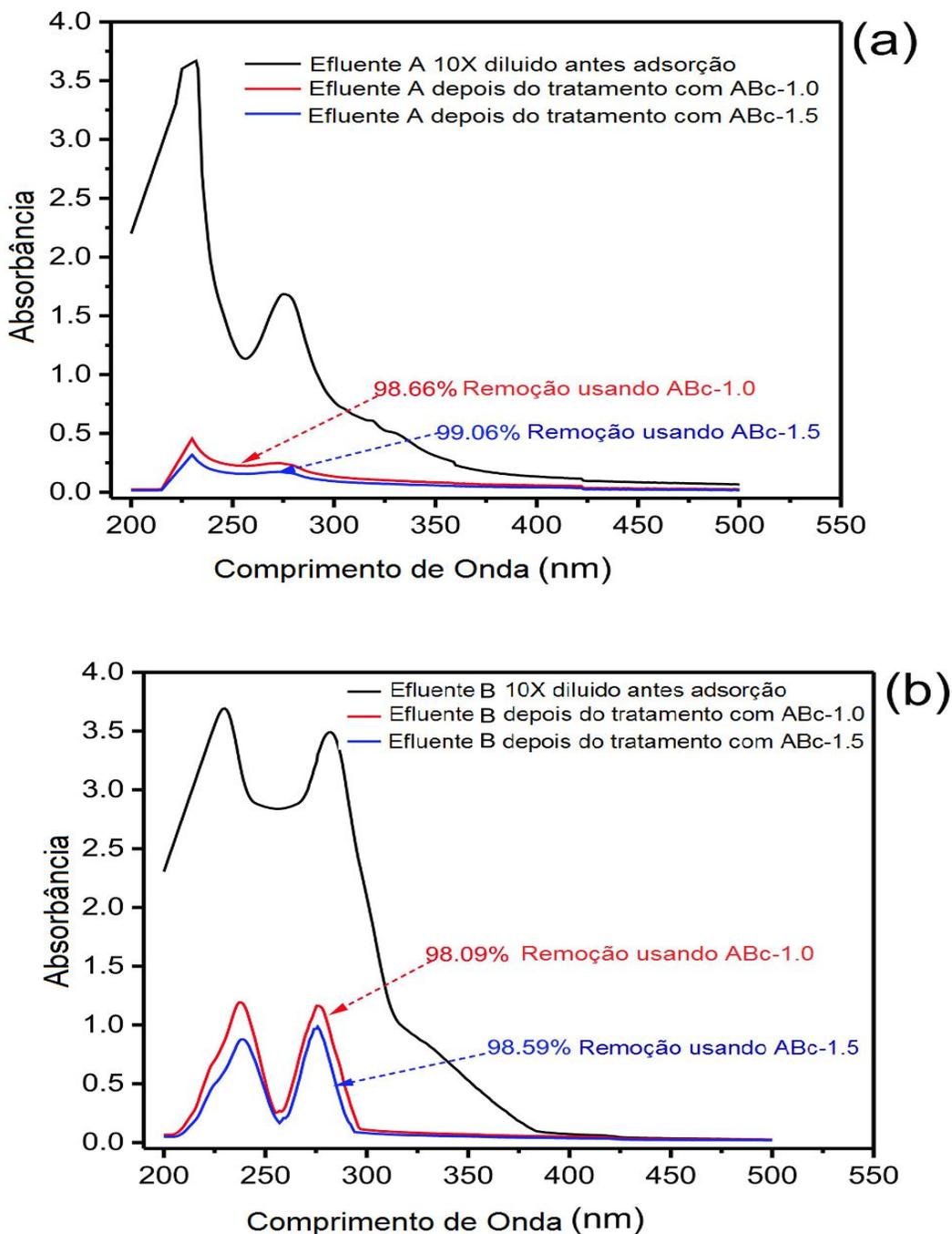


### 5.2.5 Tratamento de águas residuais da indústria farmacêutica sintética

Considerando as excelentes propriedades texturais dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5), supõe-se que ambos os carvões ativados poderiam ser utilizados para o tratamento de efluentes da indústria farmacêutica. Dois efluentes sintéticos farmacêuticos foram preparados (Tabela 2) e foram empregadas para avaliar o desempenho dos carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) para a remoção de vários compostos farmacêuticos misturados com diferentes produtos químicos (compostos orgânicos e inorgânicos) geralmente encontrados em águas residuais (GONZALEZ-HOUCARDE et al., 2022; CAICEDO et al., 2020) (Figura 41). Os espectros de UV-Vís dos dois efluentes sintéticos foram usados para calcular a quantidade de produtos químicos removidos (Figura 41). O espectro de varredura foi realizado no comprimento de onda de 190 a 500 nm antes e após o tratamento do efluente com carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5. A quantidade de compostos

removidos (em porcentagem) foi calculado de acordo com a área de integração sob a banda de absorção (GONZALEZ-HOUCARDE et al., 2022; CAICEDO et al., 2020).

Figura 41. Efluente sintético da indústria farmacêutica. Os espectros de absorção do efluentes sintéticos antes e após adsorção. A) Efluente A antes e após adsorção; B) Efluente B antes após adsorção. Condições: massa de adsorvente 30 mg, tempo de contato 40min, 25 °C



Analisando os espectros UV-Vís dos efluentes sintéticos farmacêuticos utilizando os carvões ativados antes após adsorção (Figura 41) podemos perceber alta porcentagem de remoção de 98,66% do efluente A e 98,09% do efluente B utilizando ABC-1.0 e 99,06% do efluente A e 98,59% do efluente B usando ABC-1.5. Notavelmente, ambos os carvões ativados (ABC-1.0 e ABC-1.5) apresentaram altos desempenhos para a remoção de orgânicos, mesmo quando a concentração foi dobrada dos poluentes (Tabela 1 e 2). Estas observações são uma indicação de que ambos os carvões ativados poderiam ser empregados com sucesso para o tratamento de águas residuais da indústria farmacêutica.

## 6. CONCLUSÕES

Neste estudo, foram produzidos dois carvões ativados de caroço de *Butia catarinensis* através do método ativação química com  $ZnCl_2$  e pirólise em forno convencional a 600 °C. Estes carvões ativados foram denominados de ABc-1.0 e ABc-1.5 e posteriormente foi aplicado na remoção dos contaminantes emergentes (captopril e maleato de enalapril).

Com relação ao trabalho realizado conclui-se que:

- Os carvões ativados (ABc-1.0 e ABc-1.5) apresentaram elevada área superficial  $1267 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e  $1520 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e alto de volume de poros de  $0,392 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e  $0,492 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  respectivamente sendo este predominantemente microporoso.
- Baseado no método de titulação de Boehm foi obtido o total de grupos ácidos  $0,5021 \text{ mmol g}^{-1}$  para ABc-1.0 e  $0,3937 \text{ mmol g}^{-1}$  para ABc-1.5, e foi obtido o total de grupos básicos  $0,1144 \text{ mmol g}^{-1}$  para ABc-1.0, e  $0,09922 \text{ mmol g}^{-1}$  para ABc-1.5.
- A razão de Hidrofobicidade/hidrofilicidade (HI) de ABc-1.0 foi de 0,819 e ABc-1.5 foi de 0,928. Os valores de HI obtidos para ABc-1.0 e ABc-1.5 estão de acordo com a soma dos grupos funcionais presentes nos carvões ativados.
- A análise de FTIR
- no ABc-1.0 e  $455,3 \text{ mg g}^{-1}$  para adsorção do maleato de enalapril no ABc-1.5
- Os estudos cinéticos mostram que o modelo de ordem mostrou que ambos os carvões ativados ABc-1.0 e ABc-1.5 apresentam grupos **hidroxílicos**, **carboxílicos**, fenol, ésteres e grupos que podem interagir bem com o captopril e com maleato de enalapril.
- Os estudos de equilíbrio de adsorção do captopril no ABc-1.0 e do maleato de enalapril no ABc-1.0 e ABc-1.5 mostraram que modelo de Liu é que o melhor se ajustou aos dados de equilíbrio de adsorção experimental, atingindo valores de  $Q_{\text{max}}$  de  $717,2 \text{ mgg}^{-1}$  para adsorção do captopril no ABc-1.0 a 45 °C e de  $347,5 \text{ mgg}^{-1}$  para adsorção do maleato de enalapril fracionária de Avrami foi o modelo cinético mais adequado para descrever adsorção do captopril no ABc-1.0 e o modelo pseudo segunda ordem fractal foi o modelo

mais adequado para descrever adsorção do maleato de enalapril no ABc-1.0 e ABc-1.5.

- Os estudos de termodinâmica de adsorção foram conduzidos usando a constante de equilíbrio obtida a partir da isoterma de Liu de 283 a 318 K.
- Os valores de  $\Delta G^\circ$  foram todos negativos para esta faixa de temperaturas, indicando processo de adsorção é favorável e espontâneo para ambos adsorventes a base de carbono.
- A remoção do captopril no ABc-1.0 e do maleato de enalapril no ABc-1.0 e ABc-1.5 foi um processo espontâneo e endotérmico.
- Os valores de  $\Delta H^\circ$  foram  $-35,46 \text{ kJ mol}^{-1}$  para ABc-1.0 e  $-35,18 \text{ kJ mol}^{-1}$  para ABc-1.5. Esses valores de  $\Delta H^\circ$  concordam com um processo de adsorção física confirmado pelos cálculos DFT.
- O mecanismo de adsorção do captopril no ABc-1.0 e do maleato de enalapril no ABc-1.0 e ABc-1.5 pode ser explicado por interações doador-receptor (interações n- $\pi$ ) entre os anéis aromáticos de carbono com o carbonil, grupos O- de carboxilato e dos grupos N do captopril, a ligação de hidrogênio e o preenchimento dos poros do carbono.
- Os ABc-1.0 e ABc-1.5 foi empregado no tratamento de efluentes farmacêuticos sintéticos e apresentou excelentes resultados de até 99,0% de remoção. Esses resultados demonstram o potencial de utilizar o ABc-1.0 e ABc-1.5 como um adsorvente eficaz para tratamento real de águas residuais.

**REFERENCIAL BIBLIOGRAFICO**

ABDEL-GHANI, N.T.; HEGAZY, A.K.; EL-CHAGHABY, G.A.; LIMA, E.C. **Factorial experimental design for biosorption of iron and zinc using typha domingensis phytomass**. Desalination, V. 249, p. 343–347, 2009.

AHMAD, A. A.; AHMAD, M. A.; YAHAYA, N. K. E.M. ; KARIM, J. **Adsorption of malachite green by activated carbon derived from gasified Hevea brasiliensis root**. Arabian Journal of Chemistry, V.24, p. 103104, 2021.

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.

ALI, N.S.; JABBAR, N.M.; ALARDHI, S.M.; MAJDI, H.S.; ALBAYATI, T.M. **Adsorption of methyl violet dye onto a prepared bio-adsorbent from date seeds: isotherm, kinetics, and thermodynamic studies**. Heliyon, V.8, p. e10276, 2022.

ANTONOPOULOU, M.; KOSMA, C.; ALBANIS, T.KONSTANTINO, I. **An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale**, Science of the Total Environment, V. 765, p. 44163, 2021.

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.

ASLAM, Z.; ANAIT, U.; ABBAS, A.; IHSANULLAH, I.; IRSHAD, U.; MAHMOOD, N. **Adsorption of carbon dioxide onto activated carbon prepared from lawn Grass.** Biomass Conversion and Biorefinery, V.12, p. 3121-3131, 2022.

AZHAGAPILLAI, P.; SHOAIBI, A. A.; CHANDRASEKAR, S. **Surface functionalization methodologies on activated carbons and their benzene adsorption.** Carbon Letters, V.31, p. 419–426, 2021.

AZIZAN, N.A.Z.; YUZIR, A.; ABDULLAH, N. **Pharmaceutical compounds in anaerobic digestion: A review on the removals and effect to the process performance.** Journal of Environmental Chemical Engineering, V.9, p. 105926, 2021.

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.

BARRIOS-ESTRADA, C.; ROSTRO-ALANIS, M.J.; MUÑOZ-GUTIÉRREZ, B.D.; IQBAL, H.M.N; KANNAN, S.; PARRA-SALDÍVAR, R. **Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – A review.** Science of the Total Environment, V.612, p. 1516–1531, 2018.

BARROCAS, B.; CHIAVASSA, L.D.; CONCEIÇÃO OLIVEIRA, M.; MONTEIRO, O.C. **Impact of Fe, Mn co-doping in titanate nanowires photocatalytic performance for emergent organic pollutants removal.** Chemosphere, V.250, p. 126240, 2020.

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.

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

BRASIL, Ministério da Saúde. **Lista de medicamentos gratuitos pelo Programa Farmacia Popular do Brasil.** Brasília, 2022. Disponível em <https://www.gov.br/saude/pt-br/assuntos/assistencia-farmaceutica-no-sus/pfpub/codigos-de-barras-pfpub/lista-de-gratuidade-ean/view> acessado 20/10/2022.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Lista de medicamentos gratuitos pelo Programa Farmacia Popular do Brasil.** Brasília, 2023. <https://www.gov.br/saude/pt-br/composicao/sectics/daf/farmacia-popular/codigos-de-barras/lista-de-medicamentos-pfpub> acessado 20/10/2023

BENREGGA, F. Z.; MAGHCHICHE, A.; NASRI, R.; JRABA, A. **valorization of date seeds for preparation of bio activated carbon.** Journal of Fundamental and Applied Sciences, V.23, p. 292-309, 2021.

BEDIA, J.; PEÑAS-GARZÓN, M.; GÓMEZ-AVILÉS, A.; J. RODRIGUEZ, J.; BELVER, C. **Review on Activated Carbons by Chemical Activation with FeCl<sub>3</sub>.** Journal of Carbon Research, V.6, p. 1–25, 2020.

BORGHEI, S. A.; ZARE, M. H.; AHMADI, M.; SADEGHI, M. H.; MARJANI, A.; SHIRAZIAN, S.; GHADIR, M. **Synthesis of multi-application activated carbon from oak seeds by KOH activation for methylene blue adsorption and electrochemical supercapacitor electrode.** Arabian Journal of Chemistry, V.14, p. 102958, 2021.

CAICEDO, D.F.; DOS REIS, G.S.; LIMA, E.C.; DE BRUM, I.A.S.; THUE, P.S.; CAZACLIU, B.G.; LIMA, D. R.; DOS SANTOS, A.H.; DOTTO, G.L. **Efficient adsorbent based on construction and demolition wastes functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) for the removal ciprofloxacin from hospital synthetic effluents,** Journal of Environmental Chemical Engineering, V. 8, p. 103875, 2020.

CARVALHO, C.O.; RODRIGUES, D.L. C.; LIMA, E.C.; UMPIERRES, C.S.; CHAGUEZAC, D. F.C.; MACHADO, F.M. **Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies on the adsorption of ciprofloxacin by activated carbon produced from Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*)**. Environmental Science and Pollution Research, V. 26, p. 4690-4702, 2019.

CASTRO, J.P.; NOBRE, J.R.C.; NAPOLI, A.; TRUGILHO, P.F.; TONOLI, G.H.D.; WOOD, D.F.; BIANCHI, M.L. **Pretreatment Affects Activated Carbon from Piassava**. Polymers, V. 12, p. 1483. 2020.

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.

CHANG, R.; THOMAN-JR, J.W. **Chapter 17- Intermolecular forces, in “Physical Chemistry for Chemical Sciences”**. University Science Books, p. 779-808, 2014.

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.

CIMIRRO, N.F.G.M.; LIMA, E.C.; CUNHA, M.R.; THUE, P.S.; GRIMM, A.; DOS REIS, G.S.; RABIEE, N.; SAEB, M.R.; KEIVANIMEHR, F.; HABIBZADEH, S. **Removal of diphenols using pine biochar. Kinetics, equilibrium, thermodynamics, and mechanism of uptake**, Journal Molecular Liquids, V. 364 p.119979, 2022.

CRISTÓVÃO, M.B.; TORREJAIS, J.; JANSSENS, R.; LUIS, P.; VAN DER BRUGGEN, B.; DUBEY, K.K.; MANDAL, M.K.; BRONZE, M.R.; CRESPO, J.G.; PEREIRA, V.J. **Treatment of anticancer drugs in hospital and wastewater effluents using nanofiltration**, Separation and Purification Technology, V. 224, p. 273–280, 2019.

CRUZ, P.N.; PEREIRA, T.C.S.; GUINDANI, C.; OLIVEIRA, D.A.; ROSSI, M.J.; FERREIRA, S.R.S. **Antioxidant and antibacterial potential of *Butia (Butia catarinensis)* seed extracts obtained by supercritical fluid extraction.** The Journal of Supercritical Fluids. V. 119, p. 229–237, 2017.

CUNHA, M.R.; LIMA, E.C.; LIMA, D.R.; DA SILVA, R.S.; THUE, P. S.; SELIEM, M.K.; SHER, F.; DOS REIS, G. S.; LARSSON, S.H. **Removal of captopril pharmaceutical from synthetic pharmaceutical-industry wastewaters: Use of activated carbon derived from *Butia catarinensis*.** Journal of Environmental Chemical Engineering, V. 8, p. 104506, 2020.

CUNHA, M.R.; NAUSHAD, M.; PONCE-VARGAS, M.; LIMA, E.C.; SHER, F.; RABIEE, N.; Franco, D.S.P.; THUE, P.S.; TRAN, H.N.; BADAWI, M. **Removal of enalapril maleate drug from industry waters using activated biochar prepared from *Butia capitata* seed. Kinetics, equilibrium, thermodynamic, and DFT calculations.** Journal of Molecular Liquids, V. 386, p.122470, 2023.

DADA, A.O.; INYINBOR, A.A.; TOKULA, B.E.; BELLO, O.S.; PAL, U. **Preparation and characterization of rice husk activated carbon-supported zinc oxide nanocomposite (RHAC-ZnO-NC).** Heliyon, V. 8, p. 10167, 2022.

DALECKA, B.; STRODS, M.; CACIVKINS, P.; ZIVERTE, E.; RAJARAO, G.K.; JUHNA, T. **Removal of pharmaceutical compounds from municipal wastewater by bioaugmentation with fungi: An emerging strategy using fluidized bed pelleted bioreactor.** Environmental Advances, V. 5, p. 100086, 2021.

DAOUDA, M.M.A.; AKOWANOU, A.V.O.; MAHUNON, S.E.R; ADJINDA, C.K.; AINA, M.P.; DROGUI, P. **Optimal removal of diclofenac and amoxicillin by activated carbon prepared from coconut shell through response surface methodology.** South African Journal of Chemical Engineering, V. 38, p. 78-89, 2021.

DA SILVA, M.C.F.; SCHNORR, C.; LUTKE, S.F.; KNANI, S.; NASCIMENTO, V.X.; LIMA, E.C.; THUE, P.S.; VIEILLARD, J. SILVA, L.F.O.; DOTTO, G.L. **KOH activated carbons from Brazil nut shell: Preparation, characterization, and their**

**application in phenol adsorption.** Chemical Engineering Research and Design, V. 187, p. 387-396, 2022.

DA SILVA, Cleomar Pereira. **Computação de Alto Desempenho com Placas Graficas para Acelerar o Processamento da Teoria do Funcional da Densidade.** 2010. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Eletrica) - Pontifica Universidade Catolica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

DE VIDALES, M.J.M.; DE LA FUENTE, E.P.; ATANES-SÁNCHEZ, E.; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, F. **New compact multi option photo reactor for the removal of contaminants of emerging concern from wastewater.** Journal of Environmental Chemical Engineering, V. 10, 107700-107707, 2022.

DHAKA, SARITA; KUMAR, RAHUL; DEEP, AKASH; KURADE, MAYUR B.; JI, SANG-WOO; JEON, BYONG-HUN. **Metal–organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments.** Coordination Chemistry Reviews, V. 380, p. 330–352, 2019 .

DOS REIS, G.S.; LARSSON, S.H.; THYREL, M.; PHAM, T.N.; LIMA, E. C; OLIVEIRA, H.P.D.; DOTTO, G.L. **Preparation and application of efficient biobased carbon adsorbents prepared from spruce bark residues for efficient removal of reactive dyes and colors from synthetic effluents.** Coatings, V. 11, p. 772, 2021.

DOS REIS, G.S.; GUY, M.; MATHIEU, M.; JEBRANE, M.; LIMA, E.C.; THYREL, M.; DOTTO, G.L.; LARSSON, S.H. **A comparative study of chemical treatment by MgCl<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, and KOH on physicochemical properties and acetaminophen adsorption performance of biobased porous materials from tree bark residues.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, V. 642, p. 128626, 2022.

EBELE, A. J.; OLUSEYI, T.; DRAGE, D.S.; HARRAD, S.; ABALLAH, M. A-E. **Occurrence, seasonal variation and human exposure to pharmaceuticals and**

**personal care products in surface waater, groundwater and drinking water in Lagos State, Nigeria.** *Emerging Contaminants*, V. 6, p. 124-132, 2020.

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

FIJOLEK, L.; ŚWIETLIK, J.; FRANKOWSKI, M. **The influence of active carbon contaminants on the ozonation mechanism interpretation.** *Scientific Reports*, V. 11, 9934, 2021.

FOROUTAN, R.; PEIGHAMBARDOUST, S.J.; PEIGHAMBARDOUST, S.H.; PATEIRO, M.; LORENZO, J.M. **Adsorption of Crystal Violet Dye Using Activated Carbon of Lemon Wood and Activated Carbon/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanocomposite from Aqueous Solutions: A Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study.** *Molecules*, V. 26, p. 2241, 2021.

GAIKWAD, M. S.; BALOMAJUMDER, C. **TEA waste biomass activated carbon electrode for simultaneous removal of Cr(VI) and fluoride by capacitive deionization.** *Chemosphere*, V. 184, p. 1141–1149, 2017.

GENÇ, N.; DURNA, E.; ERKIŞI, E. **Optimization of the adsorption of diclofenac by activated carbon and the acidic regeneration of spent activated carbon.** *Water Science e Technology*, V. 83, p. 396–408, 2021.

GIL, A.; TAOUIK, N.; GARCÍA, A.M.; KORILI, S.A. **Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon.** *Environmental Technology*, V. 40, p. 1–40, 2018.

GODOY, M.; SANCHES, J. **Chapter 12- Antibiotics as Emerging Pollutants in Water and Its Treatment.** *Antibiotic Materials in Healthcare*. p. 221–230, 2020.

GOERTZEN, S.L.; THERIAULT, K.D.; OICKLE, A.M.; TARASUK, A.C.; ANDREAS, H.A. **Standardization of the Boehm titration. Part I. CO<sub>2</sub> expulsion and end point determination.** *Carbon*. V. 48, p. 1252–1261, 2010.

GONZALEZ-GARCÍA, P. **Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V. 82, p. 1393–1414, 2018.

GONZALEZ-HOURCADE, M.; DOS REIS, G.S.; GRIMM, A.; DINH, V.M.; LIMA, E.C.; LARSSON, S.H.; GENTILI, F.G. **Microalgae biomass as a sustainable precursor to produce nitrogen-doped biochar for efficient removal of emerging pollutants from aqueous media.** *Journal of Cleaner Production*, V. 348, p. 131280, 2022.

GOGOI, A.; MAZUMDER, P.; TYAGI, V. K.; CHAMINDA, G.G.T.; AN, A.K.; KUMAR, M. **Occurrence and Fate of Emerging Contaminants in Water Environment: A Review.** *Groundwater for Sustainable Development*, V.6, p. 169-180, 2018.

GUCLU, C., ALPER, K., ERDEM, M., TEKIN, K., KARAGOZ, S. **Activated carbons from co-carbonization of waste truck tires and spent tea leaves.** *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, V.21, p. 100410, 2021.

GUMIŃSKI, R.; SKOCZKO, I. **Preparation of Granular Activated Carbons Using Various Binders.** *Proceedings*, V.51, p. 27, 2020.

HAN, Q., WANG, J., GOODMAN, B. A., XIE, J., LIU, Z. **High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue.** *Powder Technology*, V. 366, p. 239-248, 2020.

HANAFY, H.; LI, Z.; SELLAOUI, L.; YAZIDI, A.; WANG, H.; LIMA, E.C.; CIMIRRO, N. F.G.M.; LAMINE, A.B.; ERTO, A. **Theoretical interpretation of the adsorption of amoxicillin on activated carbon via physical model.** *Environmental Science and Pollution Research*, V. 28, p.1-8, 2021.

HAROUNE, L.; SAIBI, S.; THIEC, C.; CABANA, H.; LEDUC, R.; BELLENGER, J-P. **Evaluation of oxidation processes for pharmaceutical compounds removal.** *Catalysis Communications*, V. 172, p. 106533, 2022.

HEO, J.; KIM, S.; HER, N.; PARK, C. M.; YU, M. YOON, Y. **CHAPTER 5 Removal of contaminants of emerging concern by FO, RO, and UF membranes in water and wastewater. Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater. Advanced Treatment Processes**, p. 139-176, 2020.

HWANG, S.Y.; LEE, G.B.; KIM, J.H.; HONG, B.U.; PARK, J.E. **Pre-Treatment Methods for Regeneration of Spent Activated Carbon**. *Molecules*, V. 25, p. 4561, 2020.

HEIDARINEJAD, Z.; DEHGHANI, M.H.; HEIDARI, M.; JAVEDAN, G.; ALI, I.; SILLANPÄÄ, M. **Methods for preparation and activation of activated carbon: a review**. *Environmental Chemistry Letters*, V. 18, p. 393-415, 2020.

HOFFMANN, J.F.; BARBIERI, R.L.; ROMBALDI, C.V.; CHAVES, F.C. **Review. *Butia spp. (Arecaceae): An overview***. *Scientia Horticulturae*, V. 179, p. 122–131, 2014.

HU, L.; PAN, Y.; LIU, S.; JIANG, L.; CUI, Q.; HUANG, Y.; TANG, J.; LIU, J., XU, W. **Study on Manganese Dioxide/Loofah-Activated Carbon Supercapacitors**. *International Journal of Electrochemical Science*, V. 15, p. 8241 – 8252, 2020.

ILAVSKÝ, J.; BARLOKOVÁ, D.; MARTON, M. **Triazine Herbicides Removal from Water with Granular Activated Carbon**. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, V. 609, p. 012088, 2020.

IHEANACHO, O. C.; NWABANNE, J. T. OBI, C. C.; ONU, C. E. **Packed bed column adsorption of phenol onto corn cob activated carbon: linear and nonlinear kinetics modeling**. *South African Journal of Chemical Engineering*, V. 36, p. 80-93, 2021.

ISLAM, K.; CHAWDHURI, R. ; URMI, S.A.; ALI, M.; KABIR, H.; KAIYUM, A. **Preparation and Characterization of Activated Carbon from Tea Waste by Chemical Activation Method**. *International Conference on Materials, Energy, Environment and Engineering*, V. 29-30, 2020

JOURIS, I.M.; MATOS, C.F.; SAUCIER, C.; LIMA, E.C.; ZARBIN, A.J.G.; FAGAN, S.B.; MACHADO, F.M., ZANELLA, I. **Adsorption of sodium diclofenac on graphene: a combined experimental and theoretical study.** Physical Chemistry Chemical Physisc, V.18, p. 1526–1536, 2016.

JOURIS, I.M.; MATOS, C.F.; ZARBIN, A.J.G.; UMPIERRES, C.S.; SAUCIER, C.; LIMA, E.C.; FAGAN, S.B.; ZANELLA, I.; MACHADO, F.M. **Adsorption of antiinflammatory nimesulide by graphene materials: a combined theoretical and experimental study.** Physical Chemistry Chemical Physisc, V. 19, p. 22099–22110, 2017.

JAGIELLO, J.; THOMMES, M. **Comparison of DFT characterisation methods based on N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> adsorption applied to carbons with various pore size distributions.** Carbon, V. 42, p. 1227–1232, 2004.

JJAGWE, J.; OLUPOT, P.W.; MENYA, E.; KALIBBALA, H. M. **Synthesis and application of Granular activated carbon from biomass waste materials for water treatment: A review.** Journal of Bioresources and Bioproducts, V.6, 2021.

JUAN, Z. KAIXUAN, F.; PINGPING, W.; YUE, Z.; YONGKE, Z. **Enhancement of the adsorption of bilirubin on activated carbon via modification.** Results in Materials, V.9, p. 100172, 2021.

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.

KASPERISKI, Fernando Marchioro. **Produção de Carbonos Ativados Porosos a partir de Resíduos de Sementes obtidos das Vagens de *Caesalpinia ferrea*: Remoção Eficiente de Captopril em Soluções Aquosas.** 2021. 101 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

KHALIL, A. M.E.; MEMON, F. A.; TABISH, T. A.; SALMON, D.; ZHANG, S.; BUTLER, D. **Nanostructured porous graphene for efficient removal of emerging contaminants (pharmaceuticals) from water.** Chemical Engineering Journal, V. 398, p. 125440, 2020.

KERKHOFF, C.M.; MARTINELLO, K.B.; FRANCO, D.S.P; NETTO, M.S.; GEORGIN, J.; FOLETTTO, E.L.; PICCILLI, D.G.A; SILVA, L.F.O; DOTTO, G.L. **Adsorption of ketoprofen and paracetamol and treatment of a synthetic mixture by novel porous carbon derived from *Butia capitata* endocarp.** Journal of Molecular Liquids, V. 339, p. 117184-117198, 2021.

KIEJZA, D.; KOTOWSKA, U.; POLIŃSKA, W.; KARPIŃSKA, J. **Review Peracids - New oxidants in advanced oxidation processes: The use of peracetic acid, peroxymonosulfate, and persulfate salts in the removal of organic micropollutants of emerging concern - A review.** Science of the Total Environment, V.790, p. 148195, 2021.

KIERZEK, K.; GRYGLEWICZ, G. **Review Activated Carbons and Their Evaluation in Electric Double Layer Capacitors.** Molecules, V. 25, p. 4255, 2020.

KIM, S.; CHU, K.H.; AL-HAMADANI, Y.A.J.; PARK, M.C.; JANG, M.; KIM, D-H.; YU, M.; HEO, J.; YOON, Y. **Removal of contaminants of emerging concern by membrane in water and wastewater: A review.** Chemical Engineering Journal, V. 335, p. 896-914, 2018.

KONG, S.H.; CHIN, C.Y.J.; YEK, P.N.Y.; WONG, C.C.; WONG, C.S.; CHEONG, K.Y.; LIEW, R.K.; LAM, S.S. **Removal of heavy metals using activated carbon from microwave steam activation of palm kernel Shell.** Environmental Advances, V. 9, 100272, 2022.

KOSHELEVA R., MITROPOULOS A.C., KYZAS G.Z. Activated Carbon from Food Waste. In: Crini G., Lichtfouse E. (eds) **Green Adsorbents for Pollutant**

**Removal.** Environmental Chemistry for a Sustainable World. Springer, V. 19, p. 159-182, 2018.

KUMAR, M.; NGASEPAM, J.; DHANGAR, K.; MAHLKNECHT, J.; MANNA, S. **Critical review on negative emerging contaminant removal efficiency of wastewater treatment systems: Concept, consistency and consequences. Review.** Bioresource Technology, V. 352, p. 127054, 2022.

KUMAR, R.; QURESHI, M.; VISHWAKARMA, K.D.; AL-ANSARI, N.; KURIQI, A.; ELBELTAGI, A.; SARASWAT, A. **A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal Technologies.** Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, V. 6, p. 100219-100233, 2022.

KULKARNI, P.; WATWE, V.; DOLTADE, T.; KULKARNI, S. **Fractal kinetics for sorption of Methylene blue dye at the interface of Alginate Fullers earth composite beads.** Journal of Molecular Liquids, V. 336, p. 1162225, 2021.

KWIATKOWSKI, M.; BRONIEK, E.; FIERRO, V.; CELZARD.; A. **An Evaluation of the Impact of the Amount of Potassium Hydroxide on the Porous Structure Development of Activated Carbons.** Materials, V. 14, p. 1-11, 2021.

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

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.

LAZAROTTO, J.S.; MARTINELLO, K.B.; GEORGIN, J.; FRANCO, D.S.P.; NETTO, M.S.; PICCILLI, D.G.A.; SILVA, L.F.O.; LIMA, E.C.; DOTTO, G.L. **Application of araçá fruit husks (*Psidium cattleianum*) in the preparation of activated carbon with FeCl<sub>3</sub> for trazine herbicide adsorption.** Chemical Engineering Research and Design, V. 180, p. 62-78, 2022.

LEE, C-C.; HSIEH, C-Y.; CHEN, C.S.; TIEN, C-J. **Emergent contaminants in sediments and fishes from the Tamsui River (Taiwan): Their spatial-temporal distribution and risk to aquatic ecosystems and human health.** Environmental Pollution, V. 258, p. 113733, 2020.

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.

LEITE, A.J.B; SAUCIER, C.; LIMA, E.C.; DOS REIS, G.S.; UMPIERRES, C.S.; MELLO, B.L.; SHIRMARDI, M.; DIAS, S.L.P; SAMPAIO, C.H. **Activated carbons from avocado seed: optimisation and application for removal of several emerging organic compounds.** Environmental Science and Pollution Research, V. 25, 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, 2015a.

LIMA, E.C.; ADEBAYO, M.A.; MACHADO, F.M. **Chapter 4: Experimental Adsorption** in Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications, Bergmann, C.P.; Machado, F.M. Eds. Springer International Publishing, p.71–84, 2015 b.

LIMA, E.C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJAN, J.C.; ANASTOPOULOS, I. **A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption.** Journal of Molecular Liquids, V. 273, p. 425–434. 2019a.

LIMA, E.C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; ANASTOPOULOS, I. **Response to “some remarks on a critical review of the estimation of the thermodynamic**

**parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption.**

Journal of Molecular Liquids, V. 273, p. 425–434, 2019b.

LIMA, E.C.; GOMES, A.A.; TRAN, H.N. **Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters ( $\Delta S^\circ$  and  $\Delta H^\circ$ ).** Journal of Molecular Liquids, V. 311, p. 113315, 2020.

LIMA, E.C.; DEGHANI, M.H. ; GULERIA, A.; SHER, F.; KARRI, R. R.; DOTTO, G.L.; TRAN, H.N. **Chapter 3: Adsorption: Fundamental aspects and applications of adsorption for effluent treatment.** In: Green Technologies for Defluorination of Water (M.H. Dehghani, R.R. Karri, E.C. Lima). Elsevier, Amsterdam, Netherlands, p. 41-88, 2021a.

LIMA, E.C.; SHER, F.; GULERIA, A.; SAEB, M.R.; ANASTOPOULOS, I.; TRAN, H.N.; HOSSEINI- BANDEGHARAEI, A. **Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly?** Journal of Environmental Chemical Engineering, V.9, p. 104813, 2021b.

LIMA, D.R.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; THUE, P.S.; LIMA, E.C.; DE ALBUQUERQUE, Y.R.T.; DOS REIS, G.S.; UMPIERRES, C.S.; DIAS, S.L.P. ; TRAN, H.N.. **Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells.** Colloid Surf. A 583, p.123966-123978, 2019a.

LIMA, D.R.; GOMES, A. A.; LIMA, E. C.; UMPIERRES, C. S.; THUE, P. S.; PANZENHAGEN, J. C.P.; DOTTO, G. L.; EL-CHAGHABY, G. A.; DE ALENCAR, W. S. **Evaluation of efficiency and selectivity in the sorption process assisted by chemometric approaches: Removal of emerging contaminants from water.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, V.218, p.366-373, 2019b.

LINCHO, J.; ZALESKA-MEDYNSKA, A.; MARTINS, R.C.; GOMES, J. **Review Nanostructured photocatalysts for the abatement of contaminants by**

**photocatalysis and photocatalytic ozonation: An overview.** Science of the Total Environment, V. 837, p. 155776, 2022.

LIPKOWSKI, P.; KOLL, A.; KARPFEN, A.; WOLSCHANN, P. **An approach to estimate the energy of the intramolecular hydrogen Bond.** Chemical Physics Letters, V. 10, p. 256–263, 2002.

LIU, L.; LUO, X-B.; DING, L.; LUO, S-L.; **4 - Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water.** Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization. Micro and Nano Technologies, p. 83-147, 2019.

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

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.

LOPES, G.K.P.; ZANELLA, H.G.; SPESSATO, L.; RONIX, A. ; VIERO, P.; FONSECA, J. M.; YOKOYAMA, J.T.C. ; CAZETTA, A.L.; ALMEIDA, V. C. **Steam-activated carbon from malt bagasse: Optimization of preparation conditions and adsorption studies of sunset yellow food dye.** Arabian Journal of Chemistry, V. 14, p. 103001, 2021.

LOPERA, A. E-C; RUIZ, S.G; ALONSO, J.M.Q. **Removal of emerging contaminants from wastewater using reverse osmosis for its subsequent**

**reuse: Pilot plant.** Journal of Water Process Engineering, V.29, p. 100800–1008102019., 2019.

MARŠÁLEK, R.; ŠVIDRNOCH, M. **The adsorption of amitriptyline and nortriptyline on activated carbon, diosmectite and titanium dioxide.** Environmental Challenges, V. 1, p. 100005, 2020.

MARYJOSEPH, S. KETHEESAN, B. **Microalgae based wastewater treatment for the removal of emerging contaminants: A review of challenges and opportunities.** Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, V. 2, p. 100046, 2020.

MENNUCCI, B. **Polarizable continuum model wiley interdisciplinary reviews.** Computational Molecular Science, V.2, p. 386–404, 2012.

MENNUCCI, B.; TOMASI, J.; CAMMI, R.; CHEESEMAN, J.R.; FRISCH, M.J.; DEVLIN, F.J.; GABRIEL, S.; STEPHENS, P.J. **Polarizable continuum model (PCM) calculations of solvent effects on optical rotations of chiral molecules.** The Journal of Physical Chemistry A, V.106, p. 6102–6113, 2002.

MEDHAT, A., EL-MAGHRABI, H.H., ABDELGHANY, A., ABDEL MENEM, N. M., RAYNAUD, P., MOUSTAFA, Y.M., ELSAYED, M.A.; NADA, A.A. **Efficiently activated carbons from corn cob for methylene blue adsorption.** Applied Surface Science Advances, V. 3, p.100037, 2021.

MUTIARADINI, S.; EFIYANTI, L., PARI, G.; SOEBRATA, B. M. **The utilization of activated carbon from cassava stems on the glucose and cholesterol adsorption;** International Journal of Electrical and Computer Engineering (IJECE), V. 980, p. 1-8, 2020.

NADDEO, V.; SECONDES, M.F.N.; BOREA, L.; HASAN, S. W.; BALLESTEROS JR., F.; BELGIORNO, V. **Removal of contaminants of emerging concern from real wastewater by an innovative hybrid membrane process – UltraSound,**

**Adsorption, and Membrane ultrafiltration (USAMe®).** Ultrasonics – Sonochemistry, V. 68, p.105237, 2020.

NEHA, R.; ADITHYA, S.; JAYARAMAN, R.S.; GOPINATH, K.P.; PANDIMADEVI, M.; PRABURAMAN, L.; ARUN, J. **Nano-adsorbents an effective candidate for removal of toxic pharmaceutical compounds from aqueous environment: A critical review on emerging trends.** Chemosphere, V. 272, p. 129852, 2021.

NGUYEN, D. T.; TAGUCHI, K. A water-activated battery based on activated carbon. **International Journal of Electrical and Computer Engineering (IJECE)**, V. 9, 4053-4059, 2019.

**Norman Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances**, 2018.  
[www.norman-network.net](http://www.norman-network.net)

OGUNTIMEIN, G.B. **Biosorption of Heavy Metals, Dyes and Contaminants Emerging of Concern by Lignocellulosic Biomass.** Journal of Chemical Science and Chemical Engineering, V. 1, 2020.,

OGUNGBENRO, A.E.; QUANG, D.V.; AL-ALI, K.A.; VEJA, L.F.; ABU-ZAHRA, M.R.M. **Synthesis and characterization of activated carbon from biomass date seeds for carbon dioxide adsorption.** Journal of Environmental Chemical Engineering, V. 8, p.104257, 2020.

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.

OKONIEWSKA, E. **Removal of Selected Dyes on Activated Carbons.** Sustainability, V. 13, p. 4300, 2021.

OMAR, T.F.T., ARIS, A.Z., YUSOFF, F.M., MUSTAFA, S., **Occurrence and level of emerging organic contaminant in fish and mollusk from Klang River estuary,**

**Malaysia and assessment on human health risk.** Environmental Pollution, V. 248, p. 763–773, 2019.

OMORIYEKOMWAN, J.E.; TAHMASEBI, A.; DOU, J.; WANG, R.; YU, J. **A review on the recent advances in the production of carbon nanotubes and carbon nanofibers via microwave-assisted pyrolysis of biomass.** Fuel Processing Technology, V.214, p. 106686, 2021.

OLASUPO, A.; SUAH, F.B.M. **Recent advances in the removal of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds in the aquatic system: A case of polymer inclusion membranes.** Journal of Hazardous Materials, V. 406, p.124317, 2020.

OLIVEIRA, L.S.; FRANCA, A.S.. **Chapter 5- Conventional and non-conventional thermal processing for the production of activated carbons from agro-industrial wastes.** In: Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications. Editor: James F. Kwiatkowski. Nova Science Publishers, Inc. p. 1-30, 2011.

PATEL, H.K.; KALARIA, R.K.; JOKHAKAR, P.H.; PATEL, C.R.; PATEL, B.Y.. **Chapter 17 - Removal of emerging contaminants in water treatment by an application of nanofiltration and reverse osmosis.**Development in Wastewater Treatment Research and Processes. Removal of Emerging Contaminants from Wastewater Through Bio-nanotechnology, p. 385-400, 2022.

PAN, Y.; ZHANG, Y.; ZHOU, M.; CAI, J.; TIAN, Y. **Enhanced removal of emerging contaminants using persulfate activated by UV and pre-magnetized Fe<sup>0</sup>.** Chemical Engineering Journal, V. 361, p. 908–918, 2019.

PÉREZ, J.A.S.; ARZATE, S.; SORIANO-MOLINA, P.; SÁNCHEZ, J.L.G; LÓPEZ, J.L.C; PLAZA-BOLAÑOS, P. **Neutral or acidic pH for the removal of contaminants of emerging concern in wastewater by solar photo-Fenton? A techno-economic assessment of continuous raceway pond reactors.** Science of the Total Environment, V. 736, p. 139681, 2020.

PRIYADARSHINI, M.; AHMAD, A.; DAS, S.; GHANGREKAR, M.M. **Application of innovative electrochemical and microbial electrochemical technologies for the efficacious removal of emerging contaminants from wastewater: A review.** Journal of Environmental Chemical Engineering, V. 10, p. 108230, 2022.

POKKILADATHU, H.; FARISSI, S.; MUTHUKUMAR, A.; MUTHUCHAMY, M. **A novel activated carbon-based nanocomposite for the removal of bisphenol-A from water via catalytic ozonation: Efficacy and mechanisms.** Results in Chemistry, V. 4, p. 100593-100604, 2022.

PUBCHEM, 2023. **Enalapril maleate.**  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Enalapril-maleate> acessado 20/10/2023.

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.

PUTRANTO, A.; NG, Z.W.; HADIBARATA, T.; AZIZ, M.; YEO, J.Y.J.; ISMADJI, S.; SUNARSO, J. **Effects of pyrolysis temperature and impregnation ratio on adsorption kinetics and isotherm of methylene blue on corn cobs activated carbons.** South African Journal of Chemical Engineering, V. 42, p. 91-97, 2022.

RAHMAN, N.; RAHEEM, A.; NASIR, M., FRANCO, D.S.P. **Fractal-like kinetic modelling for sorption of diclofenac onto graphene oxide/polypyrrole composite: Mechanism analysis and response surface methodology for optimization.** Diamond and Related Materials, V.139, p. 110328, 2023.

RAI, B.; SHRIVASTAV, A. **Chapter 26 - Removal of emerging contaminants in water treatment by nanofiltration and reverse osmosis.** Development in Wastewater Treatment Research and Processes. Removal of Emerging Contaminants from Wastewater Through Bio-nanotechnology, 605-628, 2022.

RAMÍREZ-MALULE, H.; QUIÑONES-MURILLO, D. H.; MANOTAS-DUQUE, D. **Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis.** *Emerging Contaminants*, V. 6, p. 179-193, 2020.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S.; SHOW, P-L. **A Review on Effective Removal of Emerging Contaminants from Aquatic Systems: Current Trends and Scope for Further Research.** *Journal of Hazardous Materials*, V. 409, p. 124413, 2021a.

RATHI, B.S.; KUMAR, P.S. **Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater.** *Environmental Pollution*, V. 280, p. 116995, 2021b.

RODRIGUEZ, O; PERALTA-HERNANDEZ, J.M., GOONETILLEKE, A., BANDALA, E.R. **Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review.** *Chemical Engineering Journal*, V. 323, p. 361–380, 2017.

ROMERO, R.; CONTRERAS, D.; SEPÚLVEDA, M.; MORENO, N.; SEGURA, C.; MELIN, V. **Assessment of a Fenton reaction driven by insoluble tannins from pine bark in treating an emergent contaminant.** *Journal of Hazardous Materials*, V. 382, p. 120982-120991, 2020.

ROUT, P.R.; ZHANG, T. C.; BHUNIA, P.; SURAMPALLI, R.Y. **Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review.** *Science of the Total Environment*, V. 753, p. 149190, 2021.

SAMUEL, M.S.; KIRANKUMAR V.S.; CHANDRASEKAR, N.; BALAJI, R.; SELVARAJAN, E. **Removal of environmental contaminants of emerging concern using metal–organic framework composite.** *Environmental Technology & Innovation*, V. 25, p. 102216-102226, 2022.

SANZ-SANTOS, E.; ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; CEBALLOS, L.; LARRIBA, M.; ÁGUEDA, V. I.; GARCÍA, J.. **Application of Sludge-Based Activated Carbons for the Effective Adsorption of Neonicotinoid Pesticides.** *Applied Sciences*, V. 11, p. 3087, 2021.

SARTOVA, K.; OMURZAK, E.; KAMBAROVA, G.; DZHUMAEV, I.; BORKOEV, B.; ABDULLAEVA, Z. **Activated carbon obtained from the cotton processing wastes**. *Diamond and Related Materials*, V. 91, p. 90-97, 2019.

SAUCIER, C.; KARTHICKEYAN, P.; RANJITHKUMAR, V.; LIMA, E.C.; DOS REIS, G.S.; DE BRUM, I.A.S. **Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic-activated carbon**. *Environmental Science and Pollution Research*, V.24, 5918–5932, 2017.

SCARIA, J.; GOPINATH, A.; RANJITH, N.; RAVINDRAN, V.; UMMAR, S.; NIDHEESH, P.V.; KUMAR, S.K. **Carbonaceous materials as effective adsorbents and catalysts for the removal of emerging contaminants from water**. *Journal of Cleaner Production*, V. 350, p. 131319, 2022.

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

SHARMA, G.; SHARMA, S.; KUMAR, A.; LAI, C.W.; NAUSHAD, M.; IQBAL, S.J.; AND STADLER, F. J. **Review Article Activated Carbon as Superadsorbent and Sustainable Material for Diverse Applications**. *Adsorption Science & Technology*, V. 2022, p. 1-20, 2022.

SEKULIC, M.T.; BOSKOVIC, N.; SLAVKOVIC, A.; GARUNOVIC, J.; KOLAKOVIC, S.; PAP, S. **Surface functionalised adsorbent for emerging pharmaceutical removal: Adsorption performance and mechanisms**. *Process Safety and Environmental Protection*, V. 125, p. 50-63, 2019.

SELLAOUI, L.; GOMEZ-AVILES, A.; DHAOUADI, F.; BEDIA, J.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; RTIMI, S.; BELVER, C. **Adsorption of emerging pollutants on lignin-based activated carbon: Analysis of adsorption mechanism via characterization, kinetics and equilibrium studies**. *Chemical Engineering Journal*, V. 452, p. 139399, 2023.

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

SOPHIA, C.; LIMA, E.C.; ALLAUDEEN, N.; RAJAN, S. **Application of graphene based materials for adsorption of pharmaceutical traces from water and wastewater—a review.** *Desalination and Water Treatment*, V. 57, p. 27573–27586, 2016.

SOUSA, E.; ROCHA, L.; JARIA, G.; GIL, M.V.; OTERO, M.; ESTEVES, V.I.; CALISTO, V. **Optimizing microwave-assisted production of waste-based activated carbons for the removal of antibiotics from water.** *Science of the Total Environment*, V. 752, p. 141662, 2021.

SRIPROM, P.; KRUSONG, W.; ASSAWASAENGRAT, P. **Preparation of Activated Carbon from Durian Rind with Difference Activations and Its Optimization.** *Journal of Renewable, Materials*, V.9, p. 311-324, 2021.

SUJIONO, E.H.; ZABRIAN, D.; ZURNANSYAH; MULYATI; ZHARVAN, V.; SAMNUR; HUMAIRAH, N.A.. **Fabrication and characterization of coconut shell activated carbon using variation chemical activation for wastewater treatment application.** *Results in Chemistry*, V. 4, p. 100291, 2022.

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.

TAGNE, R.F.T.; NDIFOR-ANGWAGOR, N.G.; TEMGOUA, R.C.T.; TCHUIFON, D.R.T.; VINTILA, T.; NGUEABOUOA, A.S.; ANAGHO, S.G. **Development of an electroanalytical method using activated rice husk-derived carbon for the detection of a paraquat herbicide.** *Carbon Trends*, V. 4, p. 100060, 2021.

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.

TEODOSIU, C.; GILCA, A-F.; BARJOVEANU, G.; FIORE, S. **Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment**. Journal of Cleaner Production, V.197, p. 1210-1221, 2018.

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, 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.

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

THUE, P. S.; LIMA, E.C.; SIELIECHI, J.M.; SAUCIER, C.; DIAS, S.L.P.; VAGHETTI, J.C.P.; RODEMBUSCH, F.S.; PAVAN, F.A. **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.

THUE, P. S.; 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, P. S.; LIMA, D.R.; NAUSHAD, M.; LIMA, E.C.; de ALBUQUERQUE, Y. R.T.; DIAS, S.L.P.; CUNHA, M.R.; DOTTO, G.L.; BRUM, I.A.S. **High removal of emerging contaminants from wastewater by activated carbons derived from the shell of cashew of Para.** Carbon Letters, V. 31, p. 13-28, 2020a.

THUE, P.S.; UMPIERRES, C.S.; LIMA, E.C.; LIMA, D.R.; MACHADO, F.M.; DOS REIS, G.S.; DA SILVA, R.S.; PAVAN, F.A.; TRAN, H.N. **Single-step pyrolysis for producing magnetic activated carbon from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed and nickel(II) chloride and zinc(II) chloride. Application for removal of Nicotinamide and Propanolol.** Journal of Hazardous Materials, V. 398, p. 122903, 2020.

THUE, P.S.; LIMA, D.R.; LIMA, E.C.; TEIXEIRA, R.A.; dos REIS, G.S.; DIAS, S.L.P.; MACHADO, F.M. **Effect of different zinc salts on the physicochemical properties of biochar materials from *jerivá* biomass and Application for the removal of pharmaceuticals, dyes and Emerging Contaminants,** p. 1-38, 2022.

TIAN, D.; XU, Z.; ZHANG, D.; CHEN, W.; CAI, J.; DENG, H.; SUN, Z.; ZHOU, Y. **Micro-mesoporous carbon from cotton waste activated by  $\text{FeCl}_3/\text{ZnCl}_2$ : Preparation, optimization, characterization and adsorption of methylene blue and eriochrome black T.** Journal of Solid State Chemistry, V.269, p. 580–587, 2019.

TRAN, H. N.; TOMUL, F. ; HA, N. T. H.; NGUYEN, D.T.; LIMA, E. C. ; LE, G.T.; CHANG, C-T.; MASINDIH, V.; WOOL , S.H. **Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism..** Journal of Hazardous Materials, V. 394, p. 122255, 2020

TOLBOOM, S.N.; CARRILLO-NIEVES, D.; ROSTRO-ALANIS, M.J.; QUIROZ, R.C; BARCELÓ, D.; IQBAL, H.M.N.; PARRA-SALDIVAR, R. **Algal-based removal**

**strategies for hazardous contaminants from the environment – A review.**

Science of The Total Environment, V. 665, p. 358- 366, 2019.

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, p.1173-1187, 2018.

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

VAGHETTI, J.C.P.; LIMA, E.C.; ROYER, B.; CARDOSO, N.F.; MARTINS, B.; CALVETE, T. **Pecan nutshell as biosorbent to remove toxic metals from aqueous solution**, Separation Science and Technology, V. 44, p. 615–644, 2009.

VILAR, D. S.; TORRES, N.H.; BHARAGAVA,R.N.; BILAL, M. IQBAL, H.M.N, SALAZAR-BANDA, G. R.; EGUILUZ, K.I.B.; FERREIRA, L.F.R. Microbe Mediated Remediation of Environmental Contaminants. **Chapter 1 Emerging contaminants in environment: occurrence, toxicity, and management strategies with emphasis on microbial remediation and advanced oxidation processes.**, 1–14, 2021.

XU, Z.; SUN, Z.; ZHOU, Y.; CHEN, W.; ZHANG, T.; HUANG, Y.; ZHANG, D. **Insights into the pyrolysis behavior and adsorption properties of activated carbon from waste cotton textiles by FeCl<sub>3</sub>-activation.** Colloids and Surfaces A, V. 582, p. 123934, 2019.

XU, Z., ZHOU, Y., SUN, Z., ZHANG, D., HUANG, Y., GU, S., CHEN, W. **Understanding reactions and pore-forming mechanisms between waste cotton woven and FeCl<sub>3</sub> during the synthesis of magnetic activated carbon.** Chemosphere, V. 241, p. 125120, 2020.

YADAV, A.; BAGOTIA, N.; SHARMA, A.K.; KUMAR, S. **Simultaneous adsorptive removal of conventional and emerging contaminants in multi-component systems for wastewater remediation: A critical review.** *Science of the Total Environment*, V. 799, p. 149500, 2021.

YOKOYAMA, J.T.C.; CAZETTA, A.L.; BEDIN, K. C.; SPESSATO, L.; FONSECA, J. M.; CARRARO, P. S.; RONIX, A.; SILVA, M. C.; SILVA, T.L.; ALMEIDA, V. C. **Stevia residue as new precursor of CO<sub>2</sub>-activated carbon: Optimization of preparation condition and adsorption study of triclosan.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, V. 172, p. 403–410, 2019.

YUSOP, M. F. M.; AHMAD, M. A.; ROSLI, N. A.; MANAF, M. E. A. **Adsorption of cationic methylene blue dye using microwave-assisted activated carbon derived from acacia wood: Optimization and batch studies.** *Arabian Journal of Chemistry*, v.14, p.103122, 2021a.

YUSOP, M.F.M., AHMAD, M.A., ROSLI, N.A., GONAWAN, F.N., ABDULLAH, S.J., **Scavenging malachite green dye from aqueous solution using durian peel based activated carbon.** *Malaysian Journal Fundamental and Applied Sciences*, V. 17, p. 95–103, 2021b.

YUSUF, A.; GIWA, A.; ENIOLA, J.O.; AMUSA, H.K.; BILAD, M.R. **Recent advances in catalytic sulfate radical-based approach for removal of emerging contaminants.** *Journal of Hazardous Materials Advances*, V.7, p. 100108, 2022.

WANG, L.; ZHAO, M.; MA, H.; HAN, G.; YANG, D.; CHEN, D.; ZHANG, Y.; ZHOU, J. **Extraction of SiO<sub>2</sub> from gasified rice husk carbon simultaneously rice husk activated carbon production: Restudy on product properties, activation mechanism, and evolution law of pore structure.** *Energy Reports*, V. 6, p. 3094-3103, 2020.

WANG, S.; NAM, H.; NAM, H. **Preparation of activated carbon from peanut shell with KOH activation and its application in H<sub>2</sub>S adsorption: isotherm and kinetic studies.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V.8, p. 103683, 2020.

ZHANG, Z.; LEI, Y.; LI, D.; ZHAO, J.; WANG, Y.; ZHOU, G.; YAN, C.; HE, Q. **Sudden heating of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-loaded coconut shell in CO<sub>2</sub> flow to produce super activated carbon and its application for benzene adsorption.** *Renewable Energy*, V. 153, p.1091-1099, 2020.

ZHAO, L.; DENG, J.; SUN, P.; LIU, JIASHU; 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.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D.G. **The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals.** *Theoretical Chemistry Accounts*, V. 120, p. 215–241, 2008.

ZHOU, D., LI, D., LI, A., QI, M., CUI, D., WANG, H., WEI, H. **Activated carbons prepared via reflux-microwave-assisted activation approach with high adsorption capability for methylene blue.** *Journal Environmental Chemical Engineering*, V. 9, 2021.

ZHOU, J.; LUO, A.; ZHAO, Y. **Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea by physical activation using steam.** *Journal of the Air e Waste Management Association*, 1269-1277, 2018.

ZUBIR, M.H.M.; ZAINI, M.A.A. **Twigs-derived activated carbons via H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/ZnCl<sub>2</sub> composite activation for methylene blue and congo red dyes removal.** *Scientific Reports*, V. 10, p. 14050, 2020.

