

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**

**ILOMARA VASCONCELOS FERREIRA**

**CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUO DE BARU PARA ADSORÇÃO DE FÁRMACOS**

**Bagé  
2022**

**ILOMARA VASCONCELOS FERREIRA**

**CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUO DE BARU PARA ADSORÇÃO DE FÁRMACOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Flávio André Pavan

**Bagé  
2022**

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

F383c Ferreira, Ilomara Vasconcelos  
CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUO DE BARU PARA ADSORÇÃO DE FÁRMACOS  
/ Ilomara Vasconcelos Ferreira.  
91 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Pampa,  
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2022.

"Orientação: Flávio André Pavan".

1. pirólise. 2. micro-ondas. 3. material carbonoso. 4.  
adsorção. 5. cafeína. I. Título.

**ILOMARA VASCONCELOS FERREIRA**

**CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUO DE BARU PARA ADSORÇÃO DE FÁRMACOS**

Defesa apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Defesa defendida e aprovada em: 15 de dezembro de 2022.

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Flávio André Pavan  
Orientador  
Unipampa, Bagé

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Gean Delise L. Pasquali  
UFFS, Erechim

---

Prof. Dr. Silvio L. Pereira Dias  
UFRGS, Porto Alegre



Assinado eletronicamente por **FLAVIO ANDRE PAVAN, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 15/12/2022, às 20:20, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Silvio Luis Pereira Dias, Usuário Externo**, em 17/12/2022, às 19:02, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Gean Delise Leal Pasquali, Usuário Externo**, em 19/12/2022, às 09:16, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0992909** e o código CRC **C154675C**.

---

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus primeiramente por ter me dado forças para não desanimar, para persistir e por tornar tudo possível.

À minha família, pelo amor e carinho incondicional. Especialmente, à minha mãe, a quem eu serei eternamente grata, pela incansável e constante dedicação para comigo, a ela dedico todos os meus esforços.

Ao meu orientador Prof. Dr. Flavio André Pavan um agradecimento especial, pelo incentivo, dedicação e confiança depositada em mim durante a graduação e mestrado. Sou grata por todos os ensinamentos.

À minha amiga Kelly Vargas Treicha pela amizade, suporte e apoio na realização dos experimentos.

Ao meu colega Fábio da Fonseca pela amizade.

À minha Banca de Examinadores a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gean Delise e Prof. Dr. Silvio Pereira Dias pelas valiosas contribuições na minha qualificação e agora na defesa do mestrado.

Agradeço aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM) que contribuíram com conhecimentos.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

“A persistência é o caminho do êxito.”

Charles Chaplin

## RESUMO

O presente trabalho descreve o preparo de carvão ativado de resíduo de baru (CARB) obtido via pirólise em forno micro-ondas doméstico adaptado e ativação química com  $H_3PO_4$ . O CARB obtido foi caracterizado através da Análise Elementar (CHN), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Isotermas de Adsorção/dessorção de  $N_2$  usando os métodos BET, BJH e DFT, Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difractometria de raios-X, (DRX), Espectroscopia Raman, Método de Titulação de Boehm e Ponto de Carga Zero ( $pH_{PCZ}$ ). Após caracterização, o CARB foi empregado para a remoção por adsorção de cafeína (Caf) e paracetamol (Par) de água. Ensaios de adsorção foram conduzidos utilizando o procedimento em batelada a 25,0 °C. Parâmetros de adsorção foram investigados como quantidade massa de adsorvente, pH da solução, tempo de contato entre adsorvente e adsorbato, e concentração inicial do adsorbato. A capacidade máxima de adsorção para Caf e Par foram obtidos em pH 6-8. A quantidade mínima de massa de adsorvente necessária para obtenção das máximas capacidades de adsorção para ambos fármacos foi de 100,0 mg de CARB em 20,0 mL do adsorbato. A cinética de adsorção foi investigada utilizando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e avrami. O modelo de Avrami foi que melhor descreveu a cinética de adsorção para ambas as moléculas apresentando os valores mais próximos da unidade  $R^2_{adj}$  e os menores valores para desvio padrão. A condição de equilíbrio foi atingida com tempo de agitação de 60 minutos para ambos fármacos. Os modelos não lineares de equilíbrio Langmuir, Freundlich e Liu foram utilizados para descrever o mecanismo de interação adsorvente-adsorbato. O modelo de Liu é o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Baseado no modelo de Liu a capacidade máxima de adsorção ( $Q_{max}$ ) foi de 279,5 mg  $g^{-1}$  para Caf e 163,9 mg  $g^{-1}$  para o Par. A viabilidade de aplicação do CARB na remoção de Caf e Par de matriz aquosa ambiental foi investigada. Os resultados destes estudos mostram que CARB pode ser utilizado como eficiente adsorvente para remediação de Caf e Par em água.

Palavras-Chave: pirólise, micro-ondas, material carbonoso, adsorção, cafeína.

## ABSTRACT

The present work describes the preparation of activated charcoal from Baru waste (CARB) obtained via pyrolysis in an adapted domestic microwave oven and chemical activation with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . The obtained CARB was characterized through Elemental Analysis (CHN), Scanning Electron Microscopy (SEM),  $\text{N}_2$  Adsorption/desorption isotherms using BET, BJH, and DFT methods, Fourier Transform Infrared Vibrational Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffractometry, (XRD), Raman Spectroscopy, Boehm Titration Method and Zero Point Charge ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ). After characterization, CARB was employed for the adsorption removal of caffeine (Caf) and paracetamol (Par) from water. Adsorption assays were conducted using the batch procedure at  $25.0^\circ\text{C}$ . Adsorption parameters were investigated, such as the amount of adsorbent mass, pH solution, contact time between adsorbent and adsorbate, and initial concentration of adsorbate. The maximum adsorption capacity for Caf and Par was obtained at pH 6-8. The minimum amount of adsorbent mass necessary to get the maximum adsorption capacities for both drugs was 100.0 mg of CARB in 20.0 mL of the adsorbate. The adsorption kinetics was investigated using the Pseudo-first-order, Pseudo-second-order and Avrami kinetic models. The Avrami model best described the adsorption kinetics for both molecules showing the closest values to the  $R^2_{\text{adj}}$  unit and the lowest values for standard deviation. The equilibrium condition was reached with a stirring time of 60 minutes for both drugs. The Langmuir, Freundlich, and Liu nonlinear equilibrium models were used to describe the adsorbent-adsorbate interaction mechanism. Liu model is the best fit for the experimental data. Based on Liu model, the maximum adsorption capacity ( $Q_{\text{max}}$ ) was  $279.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  for Caf and  $163.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  for Par. The feasibility of applying CARB in removing Caf and Par from the aqueous environmental matrix was investigated. The results of these studies show that CARB can be used as an efficient adsorbent for the remediation of Caf and Par in water.

Keywords: pyrolysis, microwave, carbonaceous material, adsorption, caffeine.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais rotas de excreção de fármacos no meio ambiente .....	27
Figura 2- Esquema da estrutura de materiais carbonosos grafiticos e não grafiticos .....	28
Figura 3 – Foto ilustrativa, A. Fruto do baru ( <i>Dypteryx alata vogel</i> ); B. Partes do fruto (epicarpo, pericarpo, endocarpo e amêndoa) .....	33
Figura 4 – Fluxograma geral da metodologia adotada.....	35
Figura 5 – Resíduo lenhoso de Baru (A) antes e (B) após tratamento mecânico.....	37
Figura 6- Esquema experimental de preparo do CA.....	38
Figura 7 – Esquema de pirólise por forno microondas adaptado.....	39
Figura 8 – CARB obtido por pirólise em forno microondas e ativação química com $H_3PO_4$ .....	40
Figura 9 – Determinação do índice de hidrofobicidade.....	45
Figura 10 – Curva analítica da Caf.....	48
Figura 11 – Curva analítica do Par .....	48
Figura 12 – Determinação do pHPCZ do CARB .....	56
Figura 13 – Isotermas de adsorção do CARB pelo método BET.....	58
Figura 14 – Distribuição do tamanho de poros do CARB pelo método DFT.....	59
Figura 15 – Espectros de FT-IR da biomassa precursora e do CARB.....	60
Figura 16 – Curva termogravimétrica (TGA e DTG) da biomassa precursora sob atmosfera de $N_2$ na temperatura variando de $25^\circ C$ a $1000^\circ C$ , com taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ .....	62

Figura 17–	Curva termogravimétrica (TGA e DTG) do CARB sob atmosfera de N <sub>2</sub> na temperatura variando de 25°C a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.....	63
Figura 18–	Difratograma de Raios - X da biomassa precursora e do CARB.....	64
Figura 19 –	Espectroscopia Raman do CARB.....	65
Figura 20 –	MEV da biomassa precursora (A e B) e do CARB.....	66
Figura 21 –	Efeito do pH na adsorção de Caf e Par (Co = 100 mg L <sup>-1</sup> , T = 25°C, t = 60 min, rpm= 130 e m=100 mg) no CARB.....	67
Figura 22 –	Efeito da massa de CARB na adsorção de Caf (Co = 100 mg L <sup>-1</sup> , T = 25°C, t = 60 min, rpm= 130 e pH=6).....	69
Figura 23 –	Efeito da massa de CARB na adsorção de Par (Co = 100 mg L <sup>-1</sup> , T = 25°C, t = 60 min, rpm=130 e pH = 6).....	70
Figura 24 –	Efeito do tempo de contato na adsorção de Caf e Par na (T = 25°C, rpm=130, m=100 mg e pH = 6).....	71
Figura 25 –	Perfis das curvas cinéticas de adsorção pelos modelos não lineares para Caf no CARB com concentração inicial de (A) 200 e (B) 400 mg.L <sup>-1</sup> (T=25°C, pH=6, rpm=130 e m=100mg).....	73
Figura 26 –	Perfis das curvas cinéticas de adsorção pelos modelos não lineares para Caf no CARB com concentração inicial de (C) 200 e (D) 400 mg.L <sup>-1</sup> (T=25°C, pH=6, rpm=130 e m=100mg).....	74
Figura 27 –	Isotermas de adsorção da Caf(A) e do Par(B) por CARB (pH=6, t=60min, m=100 mg, rpm=130 e T=25°C).....	76

Figura 28 – Espectros de absorção no UV-Vis da remoção da Caf em água real.....	79
Figura 29 – Espectros de absorção no UV-Vis da remoção do Par em água real.....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de compostos da classe de COE.....	24
Tabela 2 – Classes terapêuticas e compostos.....	25
Tabela 3 – Características químicas da Caf e do Par .....	36
Tabela 4 – Modelos matemáticos não lineares cinéticos e de equilíbrio utilizando no trabalho.....	49
Tabela 5 – Composição elementar da biomassa precursora e do CARB .....	53
Tabela 6 – Interpretação dos resultados de FT-IR.....	61
Tabela 7 – Condições experimentais ideias de adsorção de Caf e Par no CARB.....	72
Tabela 8 – Parâmetros cinéticos, $R^2_{adj}$ , e SD para adsorção de Caf e Par no CARB .....	75
Tabela 9 - Parâmetros de isotermas, $R^2_{adj}$ , e SD para adsorção de Caf e Par no CARB.....	77

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1-	Biomassas utilizadas para produção de CAs.....	29
Quadro 2-	Utilização do baru como adsorvente.....	34
Quadro 3-	Composição elementar de CAs produzidos por outros autores.....	54
Quadro 4-	Capacidades de adsorção para Caf e Par em CAs encontrados na literatura.....	78

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR – Refletância Total Atenuada

BET – Método de Brunauer, Emmet e Teller para determinação de área superficial específica

BJH – Método de Barret, Joyner e Halenda para determinação de distribuição do volume de poros

CA – Carvão ativado

CARB - Carvão Ativado de resíduo de baru

Caf – Cafeína

CHN - Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

Co - Concentração inicial do adsorvato em contato com o adsorvente ( $\text{mg L}^{-1}$ )

Ce - Concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )

Cf - Concentração final de adsorvato após a adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ )

CEVO – Contaminantes orgânicos emergentes e/ou vestigiais orgânicos

DRX - Difração de raios -X

DFT - Teoria do Funcional da Densidade, do inglês, Density Functional Theory

DTG- Derivada termogravimétrica

FT-IR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

HI- Razão hidrofobicidade- hidrofiliicidade (do ingles *hydrophobicity-hydrophilicity ratio*)

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

KAV - Constante de ordem fracionaria de Avrami ( $\text{min}^{-1}$ )

Kg - Constante de equilíbrio de adsorção de Liu ( $\text{L.mg}^{-1}$ )

KL - Constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ )

KF - Constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção [ $\text{mgg}^{-1} (\text{mgL}^{-1})^{-1/nF}$ ]

K1 - Constante de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

K2 - Constante de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

Kow- coeficiente de partição

LD – Limites de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

m - Massa do adsorvente (g)

$n_{AV}$  - Ordem fracionária (Avrami) que está associada as mudanças de ordem de adsorção de acordo com o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato

$n$  - Número de pontos experimentais

$n_F$  - Expoente de Freundlich (adimensional).

$n_L$  - Expoente de Liu (adimensional)

nm – Nanômetro

$\rho$  - Número de parâmetros do modelo

pH – potencial hidrogênionico

pHPCZ - pH do Ponto de Carga Zero

pHi – Valor de pH inicial

pHf – Valor de pH final

$q$  - Capacidade de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

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

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

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

$R^2$  – Coeficiente de determinação

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

rpm – Rotações por minuto

RSS - Soma residual de quadrados

$S_{\text{BET}}$ - área superficial específica

SD - Desvio padrão

$t$  - Tempo de contato (min)

TGA - Análise Termogravimétrica

$v$  - Volume da solução de adsorbato (L)

$\Delta\text{pH}$  - Variação de pH

$\sigma$  – Desvio padrão de 10 leituras da concentração do branco analítico

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

$k$  - Constante da taxa de pseudo-primeira ordem

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>22</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral.....</b>	<b>22</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>22</b>
<b>3</b>	<b>CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>23</b>
<b>3.1</b>	<b>Contaminantes orgânicos emergentes.....</b>	<b>23</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Fármacos .....</b>	<b>24</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Cafeína .....</b>	<b>25</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Paracetamol.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2</b>	<b>Fármacos no meio ambiente .....</b>	<b>26</b>
<b>3.3</b>	<b>Carvão Ativado .....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Processos de Ativação Química e Física de CAs.....</b>	<b>30</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Pirólise em Forno Microondas .....</b>	<b>31</b>
<b>3.4</b>	<b>Dipteryx alata Vogel para produção de Carvão Ativado.....</b>	<b>32</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1</b>	<b>Reagentes e Soluções... ..</b>	<b>35</b>
<b>4.2</b>	<b>Coleta dos frutos de Dipteryx alata Vogel (baru).....</b>	<b>36</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Preparo da biomassa precursora .....</b>	<b>37</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Análise Granulométrica do resíduo de baru .....</b>	<b>38</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Preparo CARB por pirólise em forno micro-ondas.....</b>	<b>38</b>
<b>4.3</b>	<b>Caracterização do carvão ativado.....</b>	<b>40</b>
<b>5.3.1</b>	<b>Rendimento.....</b>	<b>41</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Análise de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (BET) .....</b>	<b>41</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Análise elementar (CHNO).....</b>	<b>42</b>

4.3.4	Análise termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG)....	42
4.3.5	Difração de Raios-X (DRX).....	42
4.3.6	Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR) .....	43
4.3.7	Espectroscopia Raman.....	43
4.3.8	Titulação de Boehm .....	43
4.3.9	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	44
4.3.10	Ponto de carga zero(pHpcz) .....	44
4.3.11	Índice Hidrofóbico (HI).....	45
4.4	Ensaio de adsorção.....	46
4.4.1	Estudo sobre efeito do pH da solução na capacidade de adsorção de Caf e Par.....	46
4.4.2	Estudo sobre efeito da quantidade de massa de adsorvente na capacidade de adsorção de Caf e Par.....	46
4.4.3	Estudo sobre efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção do Caf e Par.....	47
4.5	Modelos cinéticos e equilíbrio .....	49
4.5.1	Avaliação estatística dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio.....	51
4.6	Remoção de cafeína e paracetamol de matriz aquosa natural por CARB...	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	53
5.1.1	Rendimento.....	53
5.1.2	Análise elementar (CHN).....	53
5.1.3	Determinação dos grupos ácidos e básicos.....	55
5.1.4	Determinação da hidrofobicidade/hidrofilicidade .....	55
5.1.5	Ponto de carga zero(pHpcz) .....	56
5.1.6	Análise de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> (BET) .....	57
5.1.7	Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FT-IR) ....	60
5.1.8	Análise termogravimétrica (TGA) .....	62

<b>5.1.9 Difração de Raios-X (DRX).....</b>	<b>64</b>
<b>5.1.10 Espectroscopia Raman.....</b>	<b>65</b>
<b>5.1.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</b>	<b>66</b>
<b>5.2 Estudos de adsorção .....</b>	<b>67</b>
<b>5.2.1 Efeito do pH da solução na capacidade de adsorção de Caf e Par.....</b>	<b>67</b>
<b>5.2.2 Efeito da quantidade de massa de adsorvente na capacidade de adsorção de Caf e Par.....</b>	<b>68</b>
<b>5.2.3 Efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção do Caf e Par.....</b>	<b>70</b>
<b>5.2.4 Estudos cinéticos.....</b>	<b>73</b>
<b>5.2.5 Estudos de equilíbrio.....</b>	<b>76</b>
<b>5.3 Remoção de cafeína e paracetamol de matriz aquosa natural com CARB..</b>	<b>79</b>
<b>6 RESUMO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>81</b>
<b>7CONCLUSÃO .....</b>	<b>82</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>83</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Contaminantes emergentes e/ou vestigiais orgânicas são substâncias químicas naturais ou sintéticas, que englobam fármacos, pesticidas, químicos industriais, surfactantes, produtos de cuidado pessoal, nanomateriais, poluentes orgânicos persistentes e disruptores endócrinos (KUMMERER, 2010). Dentre os compostos farmacêuticos comumente detectados em corpos d'água estão o paracetamol e a cafeína (STREIT *et al.*, 2021), objeto deste estudo. O paracetamol (N-(4-hidroxifenil)acetamida), também conhecido como acetaminofeno é um dos analgésicos e antipiréticos que atua no alívio de dores e febre (SPALTRO *et al.*, 2021; HARO *et al.*, 2021). A cafeína é um estimulante e analéptico que é amplamente consumido pela população humana e excretado através da urina que pode afetar negativamente o metabolismo da biota aquática (BOUHCAIN *et al.*, 2022).

O tratamento convencional realizado nas estações de tratamento de águas (ETAs) não é efetivo na remoção desses compostos o que contribui para a busca por tecnologias sustentáveis e de baixo custo que atuem na remoção efetiva de fármacos de solução aquosa (LIU *et al.*, 2021).

Dentre os diversos processos empregados para remover fármacos de matriz aquosa, a técnica de adsorção utilizando carvão ativado como adsorvente tem se destacado como um método promissor devido apresentar vantagens como alta eficiência, fácil operação e possibilidade de reutilizar e reciclar o adsorvente. O uso de carvão ativado se torna atraente devido as suas características como elevada área superficial, estrutura dos poros, e a sua estabilidade térmica (HARO, 2017).

O carvão ativado pode ser obtido através de processos de ativação física e/ou química e pirólise e as suas propriedades físicas e químicas são afetadas pelo grau de ativação. O processo de ativação da biomassa precursora é dividido em dois métodos: ativação física, no qual vapor, nitrogênio e dióxido de carbono são usados para redução leve da matéria carbonácea. E ativação química em que um agente químico desidratante é aplicado para ativar a biomassa (DANISH; AHMAD, 2018). A ativação química apresenta vantagens, como por exemplo, utilização de temperaturas mais baixas e tempos de ativação mais curtos para a obtenção de carvões de elevado rendimento (SILVA *et al.*, 2019; MANSOUR *et al.*, 2018).

O processo de pirólise pode ser realizado por forno convencional ou forno micro-ondas. Forno convencional, onde o calor deve ser transferido para as partículas

por condução ou radiação de convecção, a pirólise por micro-ondas envolve a transferência de calor do interior para o exterior da partícula por mecanismo de irradiação (JJAGWE *et al.*, 2021). O aquecimento por micro-ondas é vantajoso em relação à pirólise convencional, pois permite o alcance de altas temperaturas em curtos tempos de processamento e, portanto, grande economia de energia (LEITE *et al.*, 2018).

A utilização de resíduos orgânicos e biomassas como materiais precursores na produção de carvão ativado têm atraído cada vez mais a atenção da comunidade científica devido à sua ampla disponibilidade, baixo custo e composição carbonácea (JJAGWE *et al.*, 2021).

*Dypteryx alata vogel* popularmente conhecido como baru é uma espécie frutífera que é cultivada no Brasil, principalmente no cerrado. O resíduo de baru (epicarpo, pericarpo e endocarpo) descartado no meio ambiente forma grandes volumes tornando-se passivo ambiental. O resíduo é constituído de lignina, hemicelulose e celulose o que torna um interessante material precursor na conversão de carvão ativado (NEMET *et al.*, 2021).

A produção de carvão ativado por forno convencional e ativação química com  $ZnCl_2$ ,  $K_2CO_3$  e  $NaOH$  partir de resíduo de baru é relatada na literatura (NEMET *et al.*, 2021; EMILIANO, 2019). Porém, relatos do preparo utilizando aquecimento em forno de micro-ondas e  $H_3PO_4$  como agente ativante são inexistentes.

Sendo assim, o presente trabalho propões a utilização do resíduo de *Dypteryx alata vogel* também conhecido como baru como biomassa precursora sustentável para a produção de carvão ativado utilizando aquecimento em forno micro-ondas e ativação química com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ). O carvão ativado produzido será aplicado como adsorvente para remoção de cafeína e paracetamol de água.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral a utilização de resíduo (epicarpo, pericarpo e endocarpo) de *Dipteryx alata Vogel* (Baru) como biomassa precursora para a produção de carvão ativado, caracterização e aplicação em processos de adsorção.

### 2.2 Objetivos Específicos

Fazem parte deste trabalho os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar CARB pelo método de pirólise assistida em forno micro-ondas e ativado quimicamente com  $H_3PO_4$ ;
- Caracterizar o CARB quanto aos grupos funcionais presentes na sua superfície, área superficial específica, tipos de poros, morfologia, composição elementar, estabilidade térmica, grupos químicos, cristalinidade, ligações químicas presentes e hidrofobicidade;
- Investigar a capacidade adsorptiva do CARB na remoção de cafeína e paracetamol em água;
- Estudar a influência dos parâmetros de adsorção como: pH da solução, quantidade de massa de adsorvente, tempo de contato e concentração inicial do adsorbato;
- Realizar estudos cinéticos empregando os modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem fracionária de Avrami;
- Realizar estudos de equilíbrio aplicando os modelos não lineares de equilíbrio Langmuir, Freundlich, Liu e ajustando esses modelos aos resultados experimentais obtidos.

### 3 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Contaminantes Orgânicos Emergentes

Contaminantes orgânicos e/ou vestigiais orgânicos (CEVO) são compostos por uma ampla classe de espécies químicas tanto de origem natural como sintética podendo representar dependendo da concentração ameaça tanto para a saúde humana como ecossistemas aquáticos(SCARIA *et al.*, 2022).

Cabe ressaltar, que a maioria desses contaminantes não são monitorados e nem estão incluídos nos programas de regulamentação ambiental, e incluem fármacos, produtos de higiene pessoal, pesticidas, disruptores endócrinos, drogas ilícitas e produtos industriais, como retardantes de chama, plastificantes, etc. ((ALVES; GIRARDI; PINHEIRO, 2017).

A onipresença desses contaminantes potencialmente tóxicos no meio ambiente fortalece a necessidade de entender melhor sua ocorrência, destino e consequentes efeitos prejudiciais aos organismos vivos (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015).

A Tabela 1 fornece informações sobre os principais contaminantes emergentes e /ou vestigiais orgânicos encontrados no ambiente aquoso.

Tabela 1 – Exemplos de compostos da classe de CEVO

Compostos	Exemplos
Drogas ilícitas	Anfetamina, cocaína, maconha
Produtos de higiene pessoal	Benzofenonas, parabenos, triclosano, clorofeno
Fármacos	Ácido acetilsalicílico, atenolol, diclofenaco, ampicilina, paracetamol, ibuprofeno e cafeína
Esteróides e hormônios	Estradiol, progesterona, testosterona, estrona
Pesticidas (inseticidas, herbicidas e fungicidas)	DDT, DDE, carbofurano, atrazina, linuron, carbendazine
Surfactantes	Alquilfenóis, etoxilados, compostos perfluorados

Fonte: (HARO, 2017)

Dentre os CEVOs citados na Tabela 1, os fármacos estão entre os mais comumente encontrados em ecossistemas aquáticos (PAPAGIANNAKI *et al.*, 2022).

### 3.1.1 Fármacos

Fármacos são um grupo amplo e diversificado de compostos orgânicos utilizados no tratamento de enfermidades tanto humanas quanto animais (GABRIEL ROVIGATTI CHIAVELLI *et al.*, 2019).

De acordo com a finalidade dos fármacos podem ser classificados como: analgésicos, antibióticos, antidepressivos, anti-inflamatórios, contraceptivos hormonais, antidiabéticos, anticancerígenos e reguladores lipídicos (BISOGNIN; WOLFF; CARISSIMI, 2018). Na Tabela 2 é demonstrado a classe terapêutica dos fármacos e alguns dos seus respectivos representantes.

Tabela 2 – Classes terapêuticas e compostos

Classe terapêutica dos fármacos	Composto
Antibiótico	Amoxicilina
Analgésico	Paracetamol
Anti-inflamatório	Acetilsalicílico; diclofenaco; ibuprofeno
Antidiabéticos	Glibenclamida;
Estimulante	Cafeína
Contraceptivos Hormonais	Etinilestradiol; desogestrel; mestranol

Fonte: BISOGNIN; WOLFF; CARISSIMI, (2018)

De acordo com pesquisas publicadas dentre os analgésicos e estimulantes mais comumente detectados em ecossistemas aquáticos estão o paracetamol e a cafeína como decorrência de seu elevado consumo. (RIGUETO; ALESSANDRETTI; DETTMER, 2021). Assim, tal fato justifica a escolha destes fármacos no presente trabalho.

### 3.1.2 Cafeína

Cafeína (1,3,7-trimetilxantina) é um composto químico da classe dos alcalóides que pertence à família das metilxantinas, presentes em refrigerantes, bebidas energéticas, chocolates, e em diversos produtos alimentícios (FERREIRA, 2011). A cafeína possui efeito estimulante no sistema nervoso central atuando na redução da sonolência, sendo também utilizada para aumentar o efeito dos analgésicos no combate a gripes, tosses e dores de cabeça e como diurético (RIGUETO; ALESSANDRETTI; DETTMER, 2021). As propriedades físico-químicas e estrutura molecular são apresentadas na Tabela 3, na seção 4.1.

De acordo com RIGUETO *et al.*, (2021), em torno de 5% da cafeína ingerida é excretada através da urina e pode atingir os sistemas hídricos por meio das estações de tratamento esgoto, descarte de alimentos, bebidas e medicamentos. Devido a constante exposição da cafeína aos organismos aquáticos e mamíferos, a mesma pode causar efeitos adversos, interferindo no crescimento anormal e na redução da

fecundidade. Podendo prejudicar também a fertilidade do solo, impedindo a germinação das sementes e reduzindo o crescimento das mudas (HARO, 2017).

### **3.1.3 Paracetamol**

Paracetamol (acetaminofeno (N-acetil-4-aminofenol)) é um fármaco da classe dos analgésicos e anti-inflamatórios, sendo um medicamento muito utilizado no alívio de dores, inflamações e febre. É amplamente aplicado no tratamento de crianças devido a sua eficiência como analgésico e antitérmico, sendo isento de prescrição médica. As propriedades físico-químicas e estrutura molecular são apresentadas na Tabela 3 da seção 4.1 (HARO, 2017).

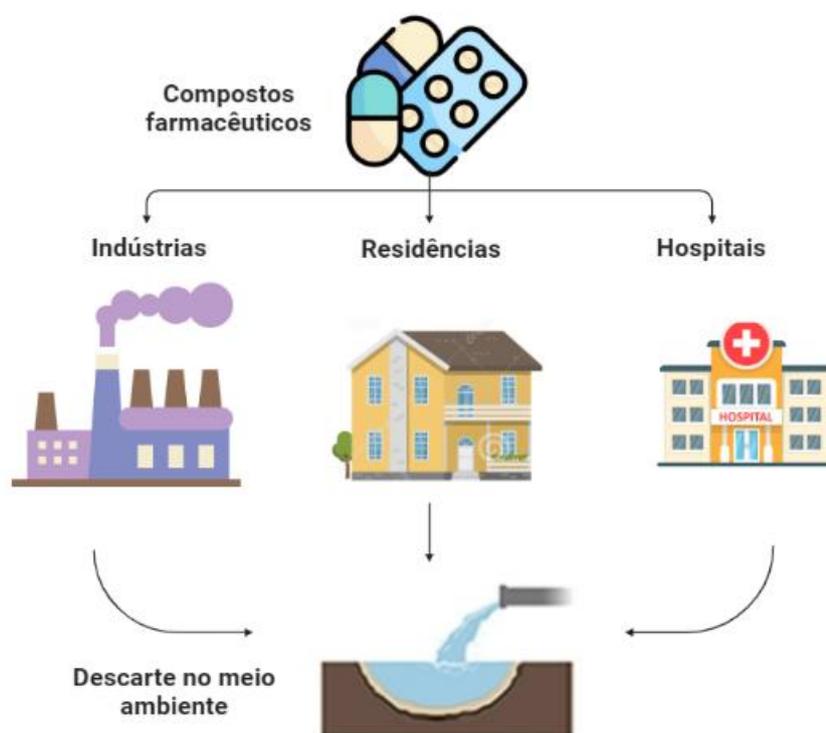
Na bibliografia aborda-se que cerca de 58-68% do paracetamol é liberado pela urina, sendo este descartado em águas subterrâneas, superficiais, potável, residuais municipais e principalmente em estações de tratamento de águas residuais. O paracetamol possui capacidade de bioacumulação nos organismos aquáticos, sendo que sua degradação forma compostos carcinogênicos e tóxicos (4-aminofenol), que pode causar mutação as células humanas (HARO, 2017).

## **3.2 Fármacos e meio ambiente**

Fármacos, dentre eles a cafeína e o paracetamol são frequentemente detectados em águas superficiais e subterrâneas, causando efeitos nocivos crônicos e agudos na flora, fauna naturais e humana, o que tem alertado e causado o interesse de órgãos ambientais, agências regulamentadoras e a comunidade em geral ao monitoramento da presença desses compostos no meio ambiente (CHIAVELLI *et al.*, 2019).

Em países considerados mais pobres os medicamentos atingem o meio ambiente em lixo comum ou esgoto, bem como através da excreção após metabolizados pelos seres vivos. Outra forma dos fármacos chegarem no meio ambiente é a excreção pela urina e pelas fezes, tendo fim em águas superficiais ou estações de tratamento de esgoto (ARAGÃO, 2018; FONSÊCA, 2020). Os corpos hídricos recebem esses contaminantes de diversas fontes, como estações de tratamento de águas residuais, sistemas de esgoto, lixiviados de aterros sanitários, vazamentos acidentais, escoamento agrícola e de ruas. A Figura 1 apresenta as principais rotas de excreção dos fármacos no meio ambiente.

Figura 1 – Principais rotas de excreção de fármacos no ambiente aquático



Fonte: Autora (2022)

Os sistemas de estações de tratamento de efluentes geralmente utilizam processos convencionais tais como, biológicos e físico-químicos que são ineficientes para mitigação desses compostos em coleções de águas. Outras tecnologias incluindo biorreatores com membranas, processos de oxidação avançados e nanofiltração são alternativas eficientes na remediação de águas contaminadas com fármacos. O processo de adsorção na qual utiliza carvão ativado como adsorvente

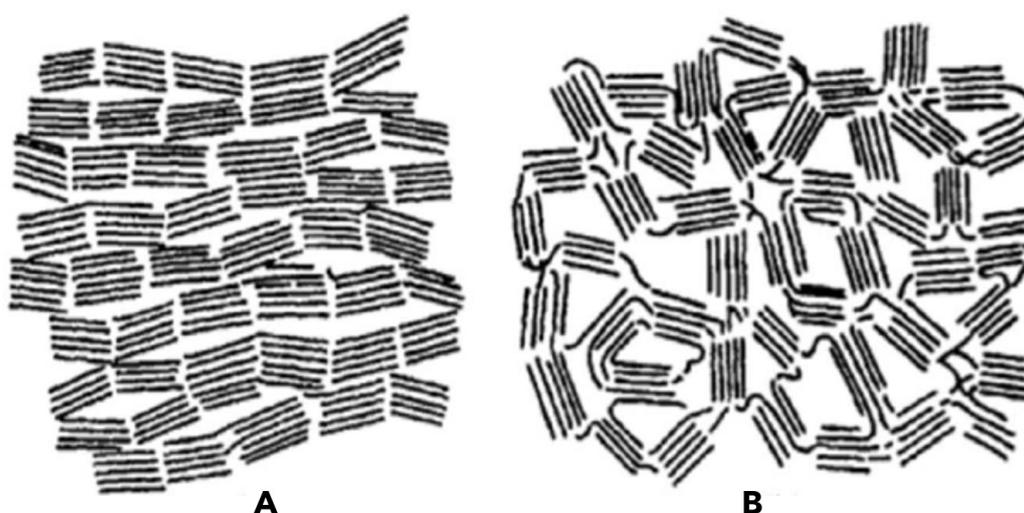
apresenta-se como uma tecnologia interessante à essas acima apresentadas no que se refere a eficiência de remoção e custo de processamento(OLIVEIRA, 2022).

### 3.3 Carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um material carbonáceo com porosidade elevada que apresenta forma microcristalina, não grafítica e estrutura composta por heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre, ligado aos átomos de carbono (CUNHA, 2019; LEITE *et al.*, 2018). Carvões ativados (CAs) podem ser produzidos a partir de diferentes de biomassas lignocelulósicas, resíduos orgânicos e inorgânicos e dependendo das suas características físicas e químicas podem ser aplicados em processos de adsorção, catálise e remediação de solos degradados.

Materiais carbonosos mais grafíticos apresentam estrutura mais organizada dos seus microcristalitos quando comparados aos materiais carbonosos menos grafíticos (BRAZIL, 2022). No caso de processos envolvendo adsorção a presença de desordem pode influenciar favoravelmente o processo de interação entre adsorvente e adsorbato. A Figura 2 representa a estrutura grafítica e não grafítica de materiais carbonáceos.

Figura 2 - Esquema da estrutura de materiais carbonosos grafíticos (A) e não grafíticos (B)



Fonte: BRAZIL (2022)

São características físicas e químicas do CA, área superficial específica, porosidade, forma, tamanho de partícula, volume de poro e diâmetro de poro, distribuição de tamanho de poro (micro  $<2\text{nm}$ ; meso  $>2-50\text{ nm}$  e macro  $\geq 50\text{ nm}$ , conforme a IUPAC) e grupos químicos de superfície. Todas essas propriedades podem ser modificadas estabelecendo diferentes condições (temperatura, tempo de residência no reator, agente ativante) durante o processo de pirólise do material (NÓBREGA, 2021).

O efeito sinérgico destas propriedades confere aos CAs elevado poder adsorptivo tornando-os um dos mais eficientes adsorventes para a remoção diferentes tipos de contaminantes, dentre eles os fármacos. (CHOWDHURY *et al.*, 2019; BRITO *et al.*, 2018; CARDOSO, 2020). É importante salientar que as características do adsorbato também influenciam na eficiência de adsorção do CA como a massa molar, pKa, hidrofobicidade, tamanho da molécula, estrutura molecular, coeficiente de partição ( $K_{ow}$ ) e a solubilidade (HARO, 2017).

No Quadro 1 é apresentado alguns exemplos da literatura de CAs produzidos com diferentes biomassas precursoras, condições operacionais e suas áreas superficiais específicas e volume de poros.

Quadro 1 –Biomassas utilizadas para produção de CAs (continua)

Biomassa precursora	Proporção Biomassa /H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Potência (W) e tempo (min) Micro-ondas	Área de superfície (m <sup>2</sup> /g)	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Autores
Casca de cacau	-	700 W, 32 min	1237	1.11	Villota <i>et al.</i> , 2019
Casca de amêndoa	0,7:1	500 W, 15 min	1128	0,202	Izgi <i>et al.</i> , 2018
Algodão	-	640 W, 10 min	1370	0,98	DUAN <i>et al.</i> , 2017
Casca de melância	1:2	800 W, 15 min	751	0,109	Jawad <i>et al.</i> , 2022

Espiga de milho	1:2	600 W, 20 min	415	0,35	JAWAD <i>et al.</i> , 2020
Bambu	1:1	350 W, 20 min	1432	-	LIU; ZHANG; WANG; GUO, 2010

Fonte: Autora (2022)

(conclusão)

### 3.3.1 Processos de Ativação Química e Física de CAs

Os processos de obtenção de CAs a partir de resíduos ou biomassa envolvem os processos de ativação química e/ou física.

A ativação química é um processo em que o material precursor é impregnado com agentes químicos. Após a impregnação, realiza-se, geralmente, a pirólise em atmosfera inerte submetido ao aquecimento sob condições controladas de temperatura e pressão (BRAZIL, 2022). A ativação química apresenta algumas vantagens, dentre as quais pode-se citar, simplicidade de ativação, menores temperaturas de ativação, menor tempo de ativação, maior rendimento de carbono, e menor perda de agentes oxidantes. Por outro lado apresenta algumas desvantagens como a necessidade da lavagem do produto final para eliminação do agente químico e geração de maiores volumes de resíduos líquidos (CÂNDIDO, 2019; ZUBIR; ZAINI, 2020).

Agentes químicos são desidratantes que induzem a decomposição pirolítica e inibem a formação de alcatrão, aumentando o rendimento de carbono. Dentre os agentes comumente utilizados no processo de ativação química de CAs estão os ácidos, bases e sais como por exemplo, ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ) e o carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ). A escolha do agente químico é de fundamental importância quando se pretende atribuir características específicas aos CAs como tipos e quantidades de grupos químicos na sua superfície e porosidade (SILVA *et al.*, 2019).

De acordo com dados da literatura o agente ativante  $H_3PO_4$  tem sido citado com muita frequência em artigos científicos se tratando de produção de CAs. Os autores desses estudos justificam a utilização do  $H_3PO_4$  como sendo de menor impacto ambiental (ecologicamente amigável) e, também devido a sua facilidade de recuperação após processo pirólise (VILLOTA *et al.*, 2018). O  $H_3PO_4$  proporciona uma distribuição heterogênea no tamanho dos poros e elevadas áreas superficiais específicas (TOSHETTO *et al.*, 2021; NÓBREGA, 2021; DUAN *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2010; MOHAMED *et al.*, 2021; BRAZIL *et al.*, 2022).

Outra maneira de fazer a ativação nos CAs é a ativação física que diferentemente da ativação química ocorre em duas etapas: a primeira consiste na pirólise do material precursor em elevadas temperaturas em atmosfera inerte ocorrendo a liberação de voláteis, gases leves e moléculas orgânicas; em uma segunda etapa ocorre o tratamento do produto da pirólise à mesma temperatura da pirólise ou em temperaturas mais elevadas, na presença de gases oxidantes, sendo geralmente utilizados vapor d'água, dióxido de carbono ou mistura dos dois (SILVA *et al.*, 2019). A ativação física apresenta como vantagem a geração de baixos volumes de efluentes líquidos e como desvantagem o uso de elevadas temperaturas.

Os processos de pirólise de obtenção de CAs são tradicionalmente pirólise convencional e micro-ondas. A pirólise em forno micro-ondas vem sendo utilizada com bastante frequência quando comparada com a pirólise convencional (UMPIERRES, 2021; SOARES, 2017).

### **3.3.2 Pirólise em forno micro-ondas**

A pirólise por micro-ondas vem se destacando como uma alternativa promissora no desenvolvimento de CA por ser um método rápido e de baixo custo. Jawad *et al* (2020) relataram a conversão de resíduo de espiga de milho em CA via pirólise por micro-ondas e mostraram que esse processo é eficiente na produção de carvão ativado mesoporoso de alta qualidade para remoção de corante catiônico. YeK *et al*(2020) produziram CA a partir de resíduo de casca de palmeira e pirólise em micro-ondas e obtiveram elevada área superficial de 570,8m<sup>2</sup>/g.

No processo de aquecimento convencional, a transferência de calor ocorre por meio da condução de energia da superfície do material para o seu interior. Na pirólise em forno micro-ondas as frequências promovem interações entre os constituintes

químicos dos materiais e o campo eletromagnético, tais fricções intermoleculares geram calor internamente ao material. O processo de pirólise em forno micro-ondas apresenta características como: maior taxa de aquecimento devido a rápida transferência de calor, aquecimento seletivo dos materiais em razão de suas propriedades físico-químicas com o aquecimento ocorrendo da superfície interna para a parte externa dos materiais, sem o contato direto entre a fonte de aquecimento e os materiais sob tratamento (CUNHA, 2019; UMPIERRES, 2021).

O aquecimento por micro-ondas apresenta algumas vantagens como: rápido período de preparação, distribuição uniforme da temperatura, aumento do rendimento e economia de energia em relação ao processo de pirólise convencional. Os métodos de micro-ondas podem oferecer maior rendimento CA, morfologia, porosidade e capacidade de adsorção para poluentes da água (BRAZIL, 2022).

### **3.4 *Dipteryx alata vogel* para produção de CA**

Vários autores têm demonstrado que resíduos de origem orgânica (casca de laranja, casca de amendoim, casca de romã, bagaço de cana de açúcar, caroço de oliva, semente de abacate, semente de girassol, resíduo de café, resíduo de bambu, dentre outros) podem ser utilizados como precursores para a produção de CAs (NIZAM *et al.*, 2021).

O *Dipteryx alata vogel*, barueiro é uma espécie vegetal arbórea pertencente à família Leguminosae típica da região do cerrado, cuja castanha de seu fruto é bastante apreciada para consumo (MARONEZE *et al.*, 2014). O nome popular se diferencia de acordo com o local, sendo popularmente conhecido como baru nos Estados de Goiás, Tocantins, Minas Gerais e no Distrito Federal, cumaru ou cumbaru em São Paulo, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul (SANO; RIBEIRO, 2004).

O barueiro é uma árvore que apresenta uma altura média de 15-25 metros com copa alongada de 6-11 metros de diâmetro, destacando-se pela sua ampla distribuição e produtividade na região, tendo em vista que sua produção rende em média de 2.000 a 6.000 frutos por planta (SOARES; SOUZA E SOUZA, 2020).

O fruto é na forma de drupoide, fibroso, monospérmicas, ovoides, de tonalidade acastanhada e textura lisa, com uma amêndoa no centro, envolvida por endocarpo, pericarpo e epicarpo (PINELI *et al.*, 2015) que corresponde a 90% da fração mássica total do fruto.

A amêndoa possui uma coloração que varia do creme ao branco, sendo coberta por uma pele acastanhada. Esta camada fina possui 10% dos compostos fenólicos totais do fruto e apresenta potencial capacidade antioxidante quando consumida junto com a amêndoa enquanto que o epicarpo (casca), o mesocarpo (polpa) e o endocarpo têm chamado a atenção dos pesquisadores, principalmente em estudos relacionados à reutilização e transformação de resíduos em subprodutos (NEMET *et al.*, 2021). No contexto ambiental, tais subprodutos são benéficos para minimizar a perda e o desperdício de alimentos, pois a amêndoa representa apenas 5% da massa total do fruto (MONTEIRO *et al.*, 2022).

A casca, ou epicarpo, corresponde uma fina camada em contato direto com o meio ambiente, responsável pela coloração acastanhada clara do fruto e rica em fibras. A polpa, ou pericarpo, é considerada uma camada fibrosa, com sabor adocicado e comestível. O endocarpo lenhoso reveste e protege a amêndoa devido à sua dureza. O mesmo é composto por celulose, lignina e hemicelulose e é mais escuro que o pericarpo (MONTEIRO *et al.*, 2022). A Figura 3 ilustra o fruto de baru inteiro (A), e (B) frações expostas por corte longitudinal: epicarpo (casca), pericarpo (polpa), endocarpo e amêndoa.

Figura 3 – Foto ilustrativa, A. Fruto do baru (*Dypteryx alata vogel*); B. frações expostas por corte longitudinal (epicarpo, pericarpo, endocarpo e amêndoa)



Fonte: Autora (2022)

A amêndoa de baru é a porção mais valorizada do fruto, sendo muito utilizada em preparações culinárias (MONTEIRO *et al.*, 2022). Além de seu consumo

tradicional pelas populações locais, os frutos do baru apresentam excelente potencial de aplicação na indústria alimentícia como ingrediente por seus atributos sensoriais e tecnológicos, medicina, recuperação de áreas danificadas, paisagismo e extração de madeira (TEIXEIRA *et al.*, 2020)

No processo extrativista do baru, grandes volumes de resíduos (epicarpo, pericarpo e endocarpo) são gerados no meio ambiente tornando-se um passivo ambiental. O resíduo apresenta na sua composição alto teor de celulose (40%), hemicelulose (30%) e lignina (20%), sendo o restante constituído por pectina, proteína, extrativos e cinzas (EMILIANO, 2019). Considerando a sua composição química o resíduo de baru apresenta-se como precursor alternativo para a produção de CA. O Quadro 2 apresenta algumas aplicações dos resíduos de baru relatado por outros autores da literatura.

Quadro 2- Utilização do baru como adsorvente

Autor	Aplicação	Agente ativante
NEMET <i>et al.</i> , 2021	Biochar	ZnCl <sub>2</sub>
EMILIANO, 2019	Biochar	-
	CA	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
RAMBO <i>et al.</i> , 2021	Biochar e bio-óleo	-
VALE; OLSEN; 2013	Carvão vegetal	-

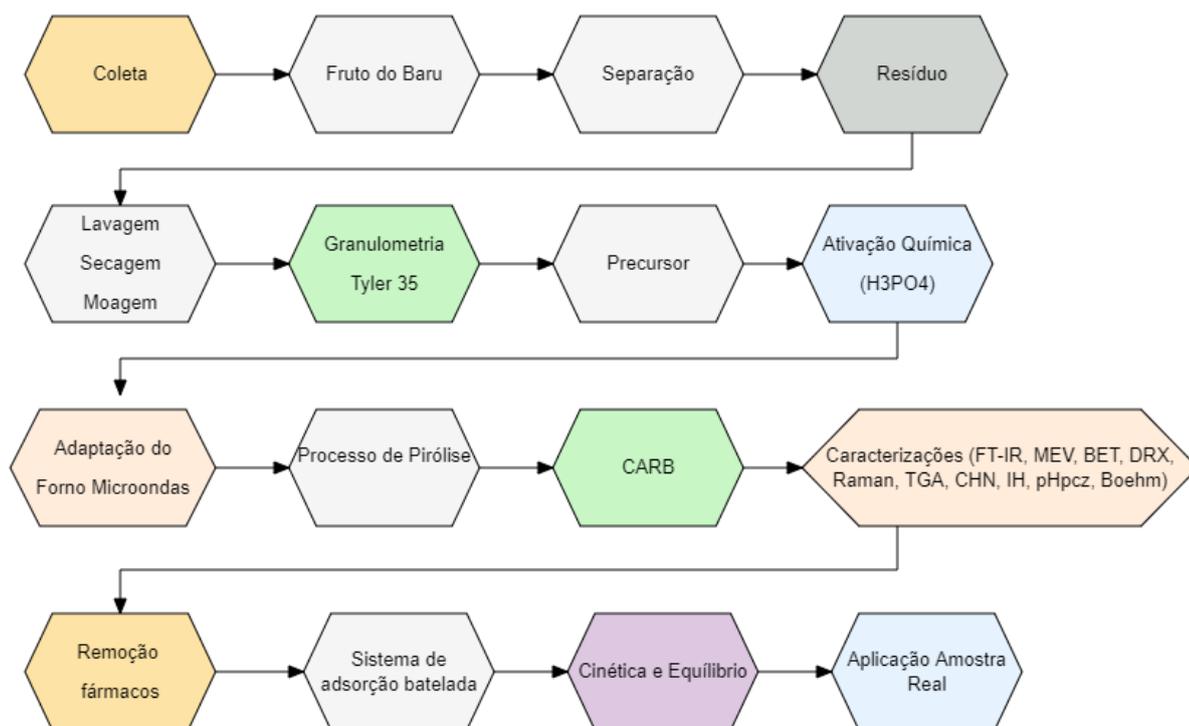
Fonte: Autora (2022)

#### 4 METODOLOGIA

O esquema geral detalhado da metodologia empregada neste trabalho está apresentado na Figura 4 e contempla os procedimentos que vão desde a coleta do

precursor, separação do resíduo, limpeza e preparo, ativação, pirólise, caracterização e se estendem até ensaios de adsorção de Caf e Par em matriz aquosa ambiental. O detalhamento das etapas da metodologia será descrito na sequência.

Figura 4 – Fluxograma geral da metodologia adotada



Fonte: Autora (2022)

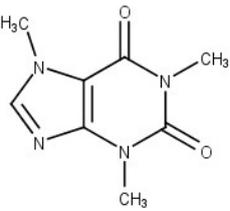
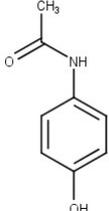
#### 4.1 Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados nos experimentos deste trabalho foram todos de grau analítico (P.A).

- Ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), grau analítico, 85%, da Merck.
- Ácido clorídrico (HCl), grau analítico, 37%, da Merck.
- Hidróxido de sódio (NaOH) da Merck.
- Cafeína (Caf), Sigma-Aldrich.
- Paracetamol (Par), Sigma-Aldrich.

As características químicas dos analitos Caf e Par são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Características químicas da Caf e do Par

	Cafeína	Paracetamol
Fórmula molecular	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
IUPAC	1,3,7-Trimethylpurine-2,6-dione	N-(4-hydroxyphenyl)acetamide
Massa molar(g/mol)	194,2	151,1
λ (nm)	272	257
Pka	8,3	9,4
Solubilidade em água (20°C e 25°C) gL <sup>-1</sup>	20	13,85
log Kow	-0,07	0,46
Tamanho molecularestimado( nm)	0,69	0,92
Estrutura		

Fonte: ( Spaltro *et al.*,2021; Campos, 2020 )

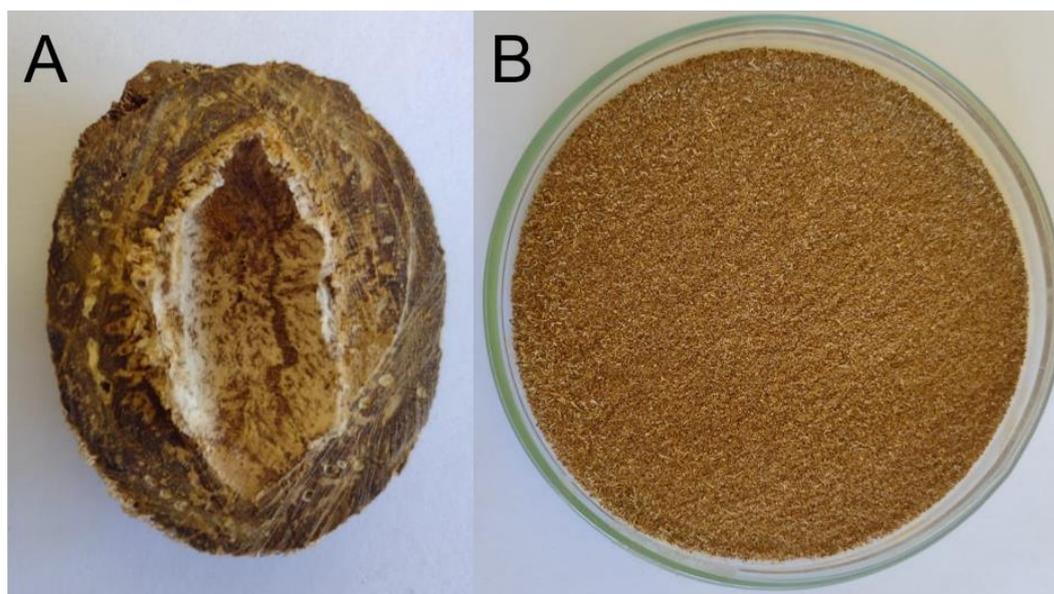
#### 4.2 Coleta dos frutos de *Dipteryx alata vogel* (Baru)

Os frutos de baru foram coletados em área de cerrado do estado do Mato Grosso. Os frutos coletados perfizeram massa de aproximadamente 2 kg. Após coleta, os frutos foram encaminhados ao Laboratório de Materiais e Meio Ambiente da Universidade Federal do Pampa (Unipampa), Bagé, para ensaios experimentais propostos.

#### 4.2.1 Preparo da biomassa precursora

Do fruto de baru foi separado manualmente o resíduo lenhoso (endocarpo, mesocarpo e epicarpo) da amêndoa, lavado em água corrente em seguida em água deionizada para remoção de possíveis impurezas e, em seguida, submetido a secagem em estufa (SOLAB, SL100/150, Brasil) à 100°C por 24 h. O resíduo lenhoso devidamente seco foi então moído em moinho analítico (IKA, Germany) e peneirado em agitador eletromagnético de peneiras (Bertel, VP-01) para homogeneização granulométrica. A Figura 5 mostra o resíduo de Baru antes e após tratamento mecânico.

Figura 5 – Resíduo lenhoso de Baru (A) antes e (B) após tratamento mecânico



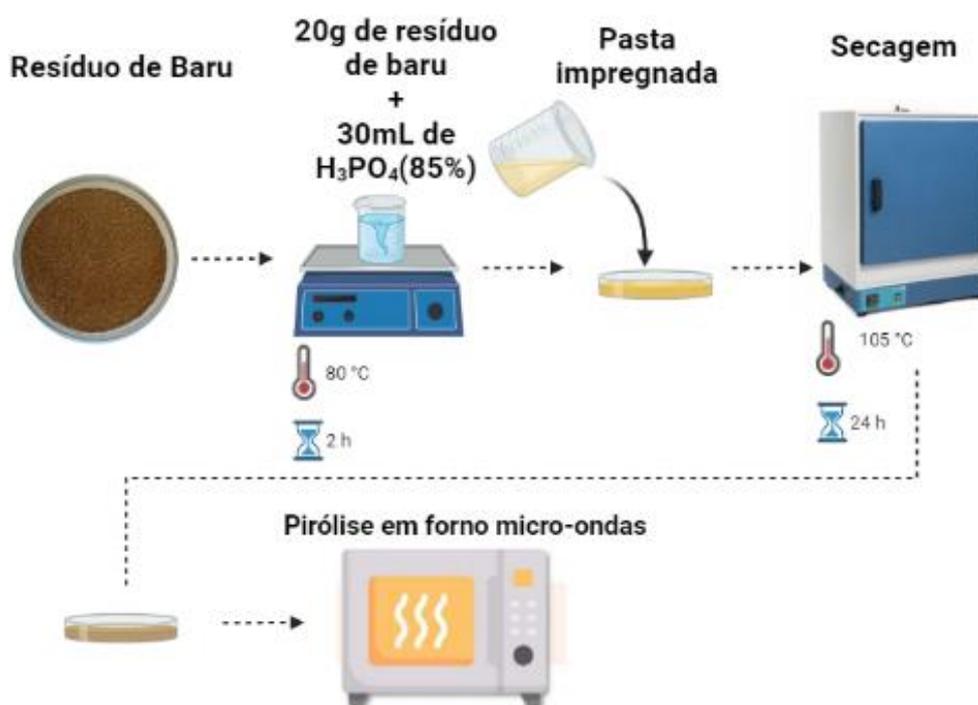
Fonte: Autora (2022)

#### 4.2.2 Análise granulométrica do resíduo de baru

O ensaio granulométrico foi realizado segundo a norma NBR 7181 (ABNT, 1984) utilizando um conjunto de peneiras da série *tyler*, com diferentes aberturas, acopladas a uma mesa vibratória: 850  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$ , 425  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$  e 125  $\mu\text{m}$ . A fração

de amostra retida na peneira de 425 $\mu$ m foi selecionado para produção do CA. A Figura 6 mostra um esquema experimental que vai desde o resíduo de baru a pirólise em forno micro-ondas.

Figura 6 –Esquema experimental de preparo do CA



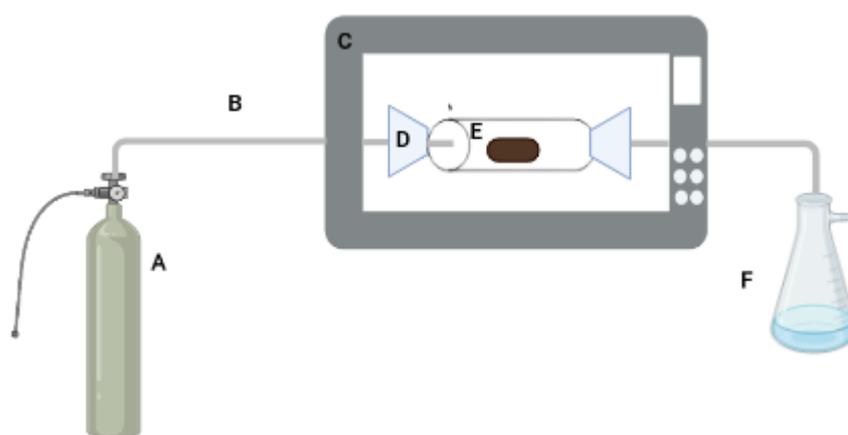
Fonte: Autora (2022)

#### 4.2.3 Preparo do CARB por pirólise em forno micro-ondas

O reator de pirólise utilizado neste estudo foi montado a partir de um tubo de quartzo com diâmetro interno de 30 mm e externo de 35 mm e comprimento 150 mm. Esse reator foi adaptado a um forno de micro-ondas de uso doméstico, da marca Sharp, modelo RB-3S16 WZ, na potência de 900 W. Foram feitos dois orifícios na parede lateral do respectivo forno, de modo a conectar mangueiras de silicone ao tubo de quartzo e permitir o fluxo de gás (para dentro e para fora) sem que houvesse vazamento de radiação. Ambas as extremidades do tubo de quartzo foram seladas com rolhas de silicone bem ajustadas ao diâmetro interno do tubo. Uma válvula de controle de fluxo de gás foi conectada ao cilindro de N<sub>2</sub> para controlar o fluxo de gás através do reator. Os gases resultantes da pirólise (alcatrão) foram coletados em

kitassato contendo certa quantidade de água em seu interior. Esse sistema de pirólise por micro-ondas está esquematizado na Figura 7.

Figura 7 - Esquema representativo de pirólise por forno micro-ondas doméstico adaptado: Sistema de pirólise por micro-ondas adaptado: (A) cilindro de gás  $N_2$  com válvula de controle de fluxo de gás, (B) mangueiras condutoras de gás, (C) forno microondas (D) rolha de silicone, (E) reator de quartzo com pasta impregnada com agente ativante  $H_3PO_3$ , (F) frasco coletor de gases.



Fonte: Autora (2022)

A conversão da biomassa precursora em CA foi realizada em dois processos: ativação química e pirólise em forno micro-ondas (conforme demonstrado na Figura 6). O processo de ativação química consistiu na impregnação do material precursor, resíduo de baru, com o agente ativante  $H_3PO_4$ . Foram realizados estudos preliminares para definir as condições a serem utilizadas. A ativação química foi realizada através da mistura de 20 g de biomassa precursora com 30 mL de  $H_3PO_4$  (85%) na proporção 1:1,2 (massa/massa), sob temperatura de  $80^\circ C$  por 2h até a formação de uma pasta homogênea. Em seguida, a pasta homogênea da biomassa precursora impregnada com  $H_3PO_4$  foi submetida ao processo de secagem em estufa a temperatura de  $105^\circ C$  durante 24 h, pirolisada em forno micro-ondas doméstico na potência de 900 W por 7 min, na presença de atmosfera de  $N_2$  (100mL/min). Após finalizado o processo de pirólise aguardou-se por um tempo até o devido resfriamento do forno para que então o tubo reator de quartzo já resfriado pudesse ser removido do mesmo e o CA acondicionado nele retirado. O CA produzido foi inicialmente lavado com solução de

HCl 6 mol/L para eliminar possíveis resquícios do agente ativante no material e posteriormente lavado com água destilada até obter uma solução aquosa com pH neutro. Em uma outra etapa o CA foi levado à estufa à 100°C por 12 h, triturado a uma granulometria de 425 µm, e após acondicionado em frasco apropriado na ausência de umidade para posterior uso. O CA produzido foi denominado de CARB. A Figura 8 apresenta o aspecto físico do CARB obtido.

Figura 8 – CARB produzido por pirólise em forno micro-ondas e ativação química com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



Fonte: Autora (2022)

### 4.3 Caracterização do CARB

A caracterização do CARB produzido foi realizada através das técnicas analíticas de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada em Fourier, Difractometria de raios-X, Análise Termogravimétrica, Microscopia Eletrônica Varredura, Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, Espectroscopia Raman, Análise elementar, Índice de hidrofobicidade, Titulação de Boehm, ponto de carga zero e

rendimento (CIMIRRO *et al.*, 2020).

#### 4.3.1 Rendimento de CARB produzido

O rendimento percentual do CARB produzido foi calculado através da Equação 1.

$$\%R = \left( \frac{m_f}{m_i} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

onde:

%R = rendimento da carbonização (%),

$m_f$  = massa final (g) do carvão ativado

e  $m_i$  = massa (g) de amostra do precursor *in natura*

#### 4.3.2 Isoterma de adsorção e dessorção N<sub>2</sub> (BET)

As medidas de área superficial e a distribuição de poros foram realizadas em equipamento Micromeritics Tristar II Kr 3020. No experimento cerca de 200 mg de amostras foram acondicionadas em uma célula de vidro e foi aquecida até 300 °C, sob vácuo, por 4h. Este procedimento foi realizado para eliminar impurezas e remover umidade e outros compostos voláteis adsorvidos no sólido. Em seguida, foi feita a análise, a cela contendo a amostra foi imersa em nitrogênio líquido para que o sólido adsorvesse o nitrogênio. A área superficial específica foi calculada pelo método BET, volumes de poros usando o método BJH (Barret, Joyner e Halenda) e distribuição de tamanho de poros usando-se o método DFT (Teoria do Funcional da Densidade, do inglês, Density Functional Theory). As medidas foram realizadas no Laboratório de Sólidos e Superfícies do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul Campus do Vale- UFRGS.

### 4.3.3 Análise Elementar (CHNO)

A análise elementar da biomassa precursora e do CARB foram realizadas em um analisador elementar (Perkin Elmer M CHN/SO PE modelo 2400). Cerca de 10 mg de amostra foi pesada em cápsulas de estanho e queimadas sob temperatura próxima à 1000°C por 600 segundos, sob fluxo de gás hélio. Foram determinadas as frações mássicas de carbono (C), hidrogênio(H), nitrogênio(N) e a fração de mássica de oxigênio (por diferença).

As medidas foram realizadas no Laboratório de Sólidos e Superfícies do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul Campus do Vale-UFRGS.

### 4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A TGA foi realizada em um analisador termogravimétrico DTG-60H *Shimadzu* em cadinho de platina. As análises se deram em atmosfera de nitrogênio, com fluxo constante de 10 mL.min<sup>-1</sup>, taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, temperatura inicial de 25 °C e temperatura final de 1000 °C. As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química no laboratório Multiusuário de Análise térmica (LAMAT) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS.

### 4.3.5 Difractometria de raios-X (DRX)

A análise de DRX do CARB foi realizada em um difratômetro de raios-X, Rigaku (Modelo ULTIMA IV) fornecido com uma fonte de radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ), e geometria Bragg-Brentano, operando a uma tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. A amostra foi colocada em uma placa de vidro e as varreduras foram registradas na faixa de 20°-80° em temperatura ambiente, com tempo de integração de 5 segundos. As análises foram realizadas no laboratório de raios-X da Universidade Federal do Pampa- Unipampa, Campus Bagé.

#### **4.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)**

A identificação dos grupos químicos presentes na superfície da biomassa precursora e do CARB foi realizada utilizando o espectrofotômetro Spectrum-Two FTIR (Perkin Elmer, EUA) combinado com o acessório refletância total atenuada (FTIR-ATR). O preparo da amostra de CARB foi efetuado macerando-se KBr na proporção 10:1 g em um suporte de ágata, até a obtenção de um pó fino e homogêneo. Após uma pequena quantidade da amostra foi utilizada para a análise. Os espectros foram obtidos a partir de 2mg dos materiais na região de número de onda de 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras por espectro e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas no Laboratório e Meio ambiente, localizado na Universidade Federal do Pampa- Unipampa, Campus Bagé.

#### **4.3.7 Espectroscopia Raman**

A Espectroscopia Raman foi utilizada identificar os tipos de ligação do CARB. A estrutura do CARB foi analisada utilizando um espectrômetro Alpha 300 WiTec Project, com excitação de laser,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , na região de 1000 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

As análises foram realizadas no Laboratório Espectroscopia da Universidade Federal do Pampa- Unipampa, Campus Bagé.

#### **4.3.8 Titulação de Boehm**

Para determinação dos grupos ácidos, adicionou-se 25 mL da solução de HCl (0,08 mol/L) em 3 Erlenmeyers de 250 mL contendo 0,5g de CARB. Os erlenmeyers contendo a mistura foram tampados com filme plástico e mantidos sob agitação constante de 150 rpm a 25°C por 24 h. Após esse período de tempo, foi retirada uma alíquota de 10 mL da solução de HCl 0,08 mol/L e o excesso do ácido foi titulado por retorno com solução de NaOH 0,08 mol/L, usando-se o indicador fenolftaleína. Para determinar os grupos básicos utilizou-se o mesmo procedimento, porém retirou-se uma alíquota de 10 mL da solução de NaOH e o excesso da base foi titulado por retorno com solução de HCl 0,08 mol /L, usando-se o indicador fenolftaleína. O branco analítico sem adição do CARB foi realizado usando o mesmo procedimento

metodológico (CUNHA, 2019; CIMIRRO, 2021). A quantidade de acidez total e basicidade total, normalmente expressa em mmol/g de carvão, é calculada pela diferença entre a quantidade gasta para titular a solução inicial e a solução final de massa conhecida através da Equação 3.

$$m_{grupos} = \frac{V_t \cdot M_b (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (3)$$

Onde  $m_{grupos}$  é a quantidade de grupos ( $\text{mmol g}^{-1}$ ),  $V_t$  é o volume de solução padrão de HCl (mL),  $M_b$  é a concentração da solução de NaOH (mol/L),  $V_b$  é o volume de solução padrão de NaOH gastos nas titulações do branco (mL),  $V_{am}$  é o volume de solução padrão de NaOH gastos nas titulações da amostra (mL),  $V_{al}$  é o volume da alíquota do centrifugado (mL).

#### 4.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias do precursor e do CARB foram analisadas por MEV, utilizando-se um equipamento da marca FEI Company, Modelo Quanta 250, empregando tensão de 20 kV e 60 pA. As amostras foram colocadas em um suporte metálico (stub), utilizando-se fita de carbono e em seguida metalizadas em um equipamento. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-Sul) da Universidade Federal do Rio Grande- FURG.

#### 6.3.10 Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{pcz}$ )

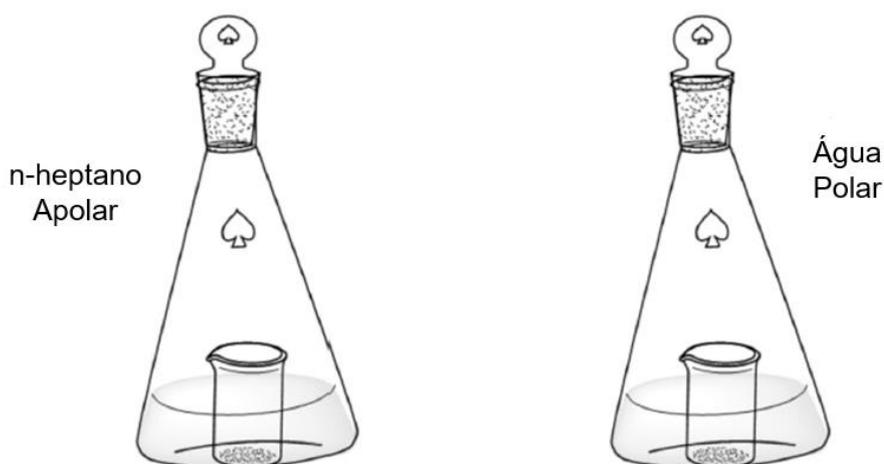
Para determinar o  $\text{pH}_{pcz}$  do CARB, foi utilizado o seguinte procedimento metodológico: 20 mL de solução NaCl 0,05 mol/L foram adicionados para uma série de frascos de erlenmeyer com o pH inicial da solução distintos e previamente ajustado de 2; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 8; 9 e 10 pela adição de HCl ou NaOH 0,1 mol/L. Posteriormente, foram acrescentados 0,05 g de CARB para cada um dos erlenmeyers. Seguidamente, os erlenmeyers foram tampados e mantidos sob agitação constante de 150 rpm, a 25°C por 24 h para que atingissem o equilíbrio. Após atingir o equilíbrio, as suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm por 20 min e os valores de  $\text{pH}_{final}$

foram aferidos utilizando pHmêtro digital da marca (DEL Lab). O valor do pH<sub>pzc</sub> é o ponto em que a curva de  $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i)$  em função do  $\text{pH}_i$  cruza a linha do zero.

#### 4.3.11 Índice de Hidrofilicidade (HI)

O teste de hidrofobicidade foi realizado com o procedimento padrão, no qual os béqueres de 10 mL de cada erlenmeyers de 250 mL com tampa (específicos para teste de hidrofobicidade e hidrofilicidade) foram secados em estufa a 105°C durante 24 h e com auxílio de uma pinça os béqueres foram pesados e tarados. Em seguida 0,3g do CARB foram adicionados no béquer previamente seco e tarado e, posteriormente, o béquer foi inserido no Erlenmeyer (contendo 60 mL de água) e deixado 24 horas em regime controlado de temperatura ambiente (25°C). O mesmo procedimento também foi realizado contendo n-heptano ao invés de água, ambos os experimentos foram realizados em duplicata. Após 24 h, o aumento de massa se dá pelo ambiente controlado e acumulação de umidade devido à água e ao n-heptano. Na Figura 9 pode ser observado um esquema experimental do teste de hidrofobicidade.

Figura 9 – Determinação do índice de hidrofobicidade.



Fonte: Lima *et al.*, (2022)

O HI é calculado a partir da razão entre a massa absorvida no ambiente com n-heptano e a massa absorvida no ambiente com água (SANTOS, 2019). O adsorvente é de natureza hidrofílica quando HI é inferior a 1,0, o HI é calculado através da Equação 4 (LEITE *et al.*, 2018).

$$HI = \frac{m_{n\text{-heptano absorvida}}}{m_{H_2O \text{ absorvida}}} \quad (4)$$

#### 4.4 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção para Caf e Par de água foram realizados pelo procedimento em batelada a temperatura de 25 °C. Parâmetros que podem influenciar na capacidade de adsorção como: massa do adsorvente, tempo de contato entre adsorvente e adsorbato, pH da solução e concentração inicial do adsorbato foram investigados.

##### 4.4.1 Estudo do efeito do pH da solução na adsorção

Para a avaliação do efeito do pH na adsorção de Caf e Par, 100 mg de CARB foram adicionados a erlenmeyers de 150 mL de capacidade contendo 20 mL de fármaco na concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup> em diferentes pHs (2;3;4;5;6;7;8;9;10;12). Para o ajuste de pH, foram usadas soluções de HCl 0,01 mol/L e NaOH 0,01 mol/L. Os frascos foram submetidos à agitação de 130 rpm, por 60 minutos à temperatura de 25°C. As amostras foram então filtradas e a absorbância dos sobrenadantes foi aferida no comprimento de onda dos fármacos.

##### 4.4.2 Estudo do efeito da massa de adsorvente

No propósito de avaliar o efeito da quantidade massa de CARB na adsorção de Caf e Par, diferentes quantidades de massas (10,20, 30, 40, 50 e 100mg) de CARB foram adicionados em erlenmeyers de 150 mL capacidade contendo 20 mL do fármaco na concentração de 100 mg. L<sup>-1</sup> em pH 6. Os erlenmeyers foram submetidos à agitação em mesa agitadora shaker a 130 rpm, por 60 minutos à temperatura de 25°C. As amostras foram então filtradas e a absorbância dos sobrenadantes foi aferida no comprimento de onda dos fármacos.

#### 4.4.3 Estudo do efeito do tempo de contato e concentração inicial do fármaco

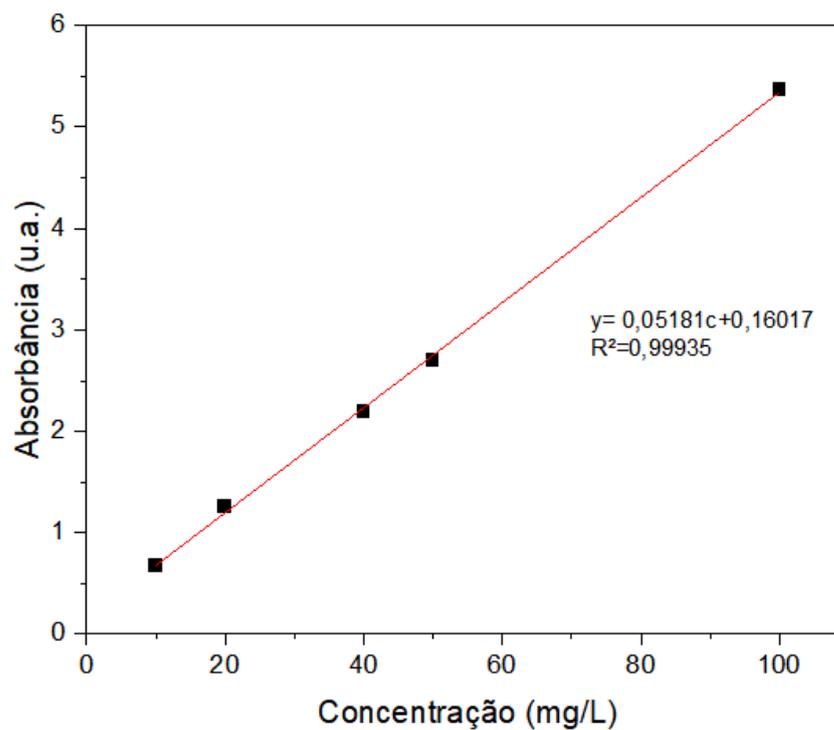
O efeito do tempo de contato na adsorção da Caf e Par foi investigado por meio de experimentos variando o tempo de contato (5 a 180 min). Foram adicionados 100 mg de CARB a erlenmeyers de 150 mL contendo 20 mL do fármaco na concentração de 200 mg.L<sup>-1</sup> e 400 mg.L<sup>-1</sup> em pH 6. Na sequência os erlenmeyers foram agitados em incubadora com agitação orbital (FGL 3031, Alemanha) em tempos pré-estabelecidos (5 a 180 min), com velocidade de agitação de 130 rpm e temperatura de 25 °C. Em uma centrífuga (QUIMIS, Q222T216) a mistura foi centrifugada a 4000 G por 10 min. As concentrações de Caf e Par em solução foram determinadas utilizando o espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis (Varian 50 Bio) pertencente ao laboratório de Materiais e Meio Ambiente da Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, considerando o comprimento de onda de máxima absorção da Caf em 272 nm e Par em 257 nm. A capacidade de adsorção de Caf e de Par e a porcentagem de remoção são obtidos pelas equações 5 e 6.

$$q = \frac{(C_o - C_f)}{m} \cdot V \quad (5)$$

$$\% \text{Removal} = 100 \cdot \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (6)$$

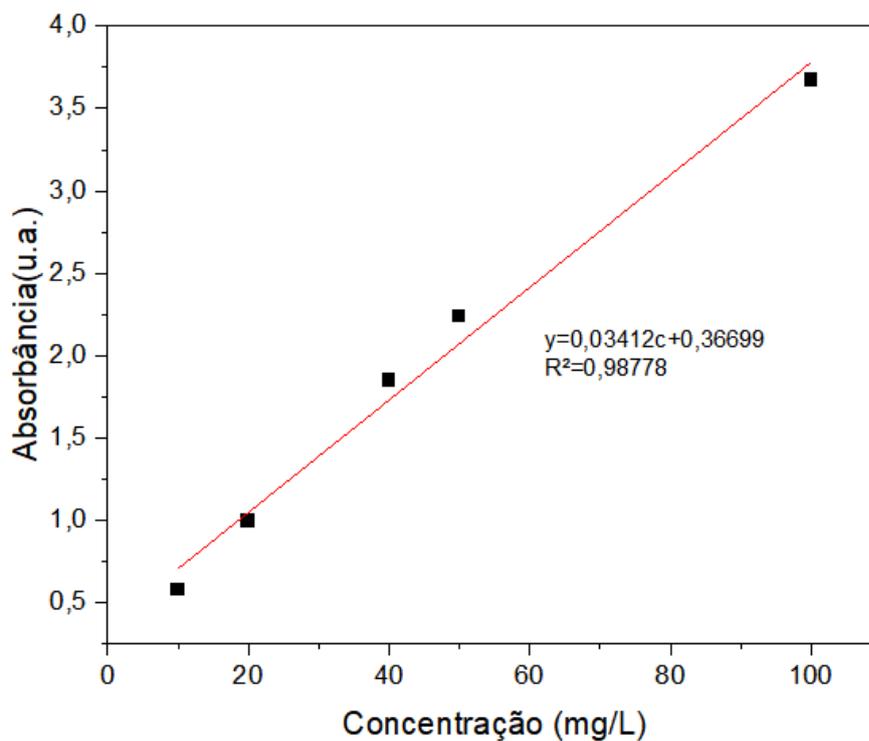
Utilizando os dados obtidos por UV-Vis das soluções padrões conhecidos dos fármacos foi possível calcular e confeccionar as curvas analíticas seguindo a lei de Lambert-Beer conforme Figuras 10 e 11.

Figura 10 - Curva analítica para a Cafeína



Fonte: Autora (2022)

Figura 11 - Curva analítica para o Paracetamol



Fonte: Autora (2022)

O Limite de detecção (LD) e Limite quantificação (LQ) foi calculado através das curvas analíticas construídas utilizando as Equações 7 e 8, respectivamente. Os LD e LQ calculados para a Caf e o Par foram 0,08 mg L<sup>-1</sup> e 0,20 mg L<sup>-1</sup> e de quantificação foram de 2,09 mg L<sup>-1</sup> e 0,85 mg L<sup>-1</sup>.

$$LD = 3 \frac{\sqrt{\sigma}}{S} \quad (7)$$

$$LQ = 10 \cdot LD \quad (8)$$

Onde  $\sigma$  é desvio padrão e S é a sensibilidade do equipamento.

#### 4.5 Modelos cinéticos e de equilíbrio

Para estudar a cinética e a capacidade de adsorção no propósito de compreender o mecanismo envolvido de interação entre adsorbato e adsorvente, os dados experimentais foram plotados utilizando modelos cinéticos e de equilíbrio. As equações, os modelos matemáticos e a descrição estão demonstradas na Tabela 4.

Tabela 4 – Modelos matemáticos não lineares cinéticos e de equilíbrio usados nos estudos de adsorção (continua)

Equações	Modelos	Descrição
Eq.9	$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)]$	Pseudo primeira ordem $q_t, q_e \quad t \quad k_1$
Eq.10	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{[k_2 (q_e) \cdot t + 1]}$	Pseudo segunda ordem $q_t, q_e \quad t \quad k_1 k_2$
Eq.11	$q_t = q_e \cdot \{1 - \exp[-(k_{AV} \cdot t)]^{n_{AV}}\}$	Avrami $q_t, q_e \quad t \quad k_1 k_2$
Eq.12	$q_e = \frac{QL_{e\max}}{1 + K_L \cdot C_e}$	Langmuir $q_t, q_e \quad t \quad k_1 k_2$

Eq.13	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}}$	Freundlich	$q_t, q_e \quad t \quad k_1 k_2$
Eq.14	$q_e = \frac{Q g_e^{n_L} \max}{1 + (K_g \cdot C_e)^{n_L}}$	Liu	$q_t, Q_{\max} \quad t \quad K_g \ell$

Fonte: Autora (2022)

(conclusão)

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente, sendo um modelo matemático largamente usado para descrever adsorção de líquidos em sólidos (FILHO, 2017). Esse modelo assume que a taxa de variação de captação do soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo (TEIXEIRA, 2020).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem proposto por (BLANACHARD et al., 1984) descreve que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no adsorvente e que o comportamento da adsorção ocorre sobre o tempo de contato e se ajusta a processos quimissorptivos (UMPIERRES, 2021; FILHO, 2017).

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

O modelo de Langmuir baseia-se na proposição de que os adsorbatos são quimicamente adsorvidos por um número fixo de sítios bem definidos; cada sítio pode reter somente uma única espécie adsorvente; todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre as espécies adsorvidas. Esse modelo descreve quantitativamente a formação de uma monocamada adsorvida sobre a superfície do adsorvente após o equilíbrio de modo que todos os sítios sejam energeticamente idênticos e equivalentes (CAMPOS, 2020; CARDOSO, 2010).

Já o modelo de Freundlich assume que a concentração do adsorbato na superfície do adsorvente aumenta infinitamente com a concentração do adsorbato, e que a adsorção poderia acontecer em múltiplas camadas de adsorbato na superfície do adsorvente, ocorrendo interação entre as moléculas adsorvidas (CUNHA, 2019).

O modelo de Liu é uma combinação das isotermas de Langmuir e de Freundlich, sendo que a hipótese de monocamada do modelo de Langmuir e a

hipótese da adsorção infinita do modelo de Freundlich foram desconsideradas. Este modelo prevê que os sítios ativos do adsorvente não possuem a mesma energia. Portanto, o adsorvente pode apresentar sítios ativos preferenciais para ocupação pelas moléculas de adsorvato (CIMIRRO, 2020).

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

Os modelos cinéticos e de equilíbrio foram ajustados empregando os métodos não lineares como o método Simplex e o algoritmo de Levenberg-Marquardt usando as instalações de ajuste do software Origin 8.0.

A adequação dos modelos de equilíbrio e cinético foi avaliada por meio do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), do coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{adj}$ ) e do desvio padrão dos resíduos (SD) (CUNHA, 2019). As expressões matemáticas para os respectivos  $R^2$ ,  $R^2_{adj}$  e SD são apresentadas nas Equações 9 a 11 respectivamente.

$$R^2 = \frac{\sum_i n(qi_{experimental} - \bar{qi}_{experimental})^2 - \sum_i n(qi_{experimental} - qi_{modelo})^2}{\sum_i n(qi_{experimental} - \bar{qi}_{experimental})^2} \quad (15)$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p-1}\right) \quad (16)$$

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p}\right) \cdot \sum_i n (qi_{experimental} - qi_{modelo})^2} \quad (17)$$

onde,  $q_i, exp$  é um valor  $q$  experimental particular;  $\bar{q}_{exp}$  é a média de todos os valores de  $q$  experimentais medidos;  $q_i, modelo$  é o valor teórico individual de  $q$  previsto pelo modelo;  $p$  é o número de parâmetros no modelo de ajuste e  $n$  é o número de experimentos.

#### 4.6 Remoção de Caf e Par de matriz aquosa real

Numa última etapa do trabalho, foi estudado a viabilidade de aplicação do CARB para remoção de Caf e Par de matriz aquosa real. Para teste em matriz aquosa

real, uma amostra de água para consumo humano foi coletada da torneira do nosso laboratório de pesquisa. A amostra de água coletada apresentou valor de pH de 7,5, condutividade de 111,0  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e concentrações de Caf e Par abaixo dos limites de detecção (UV-Vis).

Para a realização dos testes de remoção da Caf e Par com CARB, a água foi enriquecida com a solução individual de 20 mg/L do fármaco. Em 20 mL de água enriquecida com fármaco foi adicionado 100 mg de CARB, a mistura foi mantida sob agitação por 60 min, velocidade agitação de 130 rpm e temperatura de 25°C. A mistura foi centrifugada e o sobrenadante foi analisado em espectroscopia de absorção de UV-visível utilizando os comprimentos de onda de máxima absorção do fármaco (Tabela 3). A eficiência de remoção(%R) foi obtida conforme a Equação 6.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1.1 Rendimento

Para conhecer eficiência do processo de preparação do CARB a partir da biomassa precursora utilizando pirólise em forno de micro-ondas e ativação química com  $H_3PO_4$ , foi calculado o rendimento. Para cálculo de rendimento usou-se a Equação 1 da seção 4.3.1. Com base na Equação 1, o valor de rendimento calculado foi de 41%.

Na literatura são apresentados resultados de rendimento similares ao obtido neste trabalho. Brandão e colaboradores produziram CA a partir de casca de pequi com ativação química com  $H_3PO_4$  e pirólise em forno convencional obtiveram rendimento de 54,40 % de carvão ativado. Esse resultado obtido foi superior aquele encontrado por BRAZIL, 2022 utilizando lignina de kraft, caroço de azeitona e borra de café no preparo de CA, ativação química com  $H_3PO_4$  e encontraram rendimento de 19, 21 e 23%, respectivamente.

### 5.1.2 Análise elementar

Análise elementar é uma técnica que permite calcular as porcentagens de carbono (C), oxigênio (O), hidrogênio (H) e nitrogênio(N) no CA. Através da análise elementar é possível obter informações acerca de mudanças de composição do material após reações e/ou procedimentos térmicos aplicados. Os teores de C, O, H e N obtidos da análise elementar estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição elementar da biomassa precursora e do CARB (continua)

Composição	Amostras	
	Biomassa precursora	CARB
C fixo(%)	58,68	74,48
H(%)	3,61	3,38
N (%)	0,48	0,33

<sup>a</sup> O (%)	30,53	15,13
H/C	0,061	0,045

<sup>a</sup> Determinado por %O = 100 – (%C + %H + %N + % <sup>b</sup>cinzas)

<sup>b</sup> Determinado por TGA usando ar sintético entre 800-1000°C  
(conclusão)

Fonte: Autora (2022)

Ao analisarmos os resultados apresentados na Tabela 5 observa-se que os teores de O, H e N do CARB são menores em relação à sua biomassa precursora. Ainda mediante os resultados obtidos, observa-se um aumento (~22 %) no teor de C do CARB em relação à biomassa precursora, indicando a ocorrência de carbonização do material (FONSÊCA, 2020).

O teor de C do CARB é de 74,48%, compatível com teor de C (76,69%) do carvão ativado comercial (CANDIDO, 2019).

Utilizando os dados da análise elementar foi possível calcular a razão atômica H/C. A razão atômica H/C indica o índice de aromaticidade (grafitização) do material. A diminuição da razão H/C do CARB em relação à sua biomassa precursora decorre da clivagem das ligações fracas durante o processo de pirólise, resultando na formação de materiais de natureza aromática com menores teores de H (FONSÊCA, 2020). Este resultado corrobora com os resultados de FTIR obtidos na seção 5.1.7 e Figura 14 onde observa-se uma diminuição na intensidade picos de absorção, como no caso da banda em 3357 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento OH.

Os resultados da análise elementar do CARB estão em concordância com a literatura. O Quadro 3 mostra algumas composições encontradas pelos autores da literatura.

Quadro 3 – Composição elementar de CAs produzidos por outros autores (continua)

Composição					
Biomassas	C fixo(%)	H(%)	N (%)	<sup>a</sup> O (%)	Autores
Restolho de abacaxi	34,545	1,677	0,954	41,113	Montenegro <i>et al.</i> , (2021)

Resíduo de espiga de milho	61,8	4,08	0,72	33,4	Jawad <i>et al.</i> , (2020)
Casca de melancia	72,06	2,96	1,71	23,25	Jawad <i>et al.</i> ,(2022)
Casca de cevada	61,09	3,23	0,18	35,50	Canales-Flores (2020)

Fonte: Autora (2022)

(conclusão)

### 5.1.3 Determinação de grupos ácidos e básicos totais

A quantidade total de grupos ácidos e básicos presentes na superfície do CARB foi determinado pelo método de titulação de Boehm. Os grupos funcionais, presentes na superfície do adsorvente são importantes para o processo de interação entre adsorvente e adsorbato (LIU; ZHANG; WANG; GUO, 2010). As quantidades totais de grupos ácidos e básicos calculados para o CARB foram de 0,7175 mmol/g e 0,1328 mmol/g, respectivamente. Este resultado mostra a predominância de grupos ácidos contendo oxigênio na superfície do CARB correspondente a lactonas, ácidos carboxílicos e fenóis (LIMA, 2015). Estes resultados corroboram com o resultado obtido na análise do  $pH_{PCZ}$  do CARB na secção 5.1.5 da Figura 11.

### 5.1.4 Determinação do índice de hidrofobicidade/hidrofilicidade

O índice de hidrofobicidade/hidrofilicidade é calculado pela razão entre a quantidade de vapor adsorvido de n-heptano ( $mg.g^{-1}$ ) e quantidade de vapor de água adsorvido ( $mg.g^{-1}$ ) do CARB. Para valores inferiores a 1 o material é hidrofílico enquanto que para valores superiores a 1 considerado hidrofóbico (LEITE *et al.*,2017). O valor de HI calculado para CARB foi 0,7043, indicando seu caráter hidrofílico.

A hidrofilicidade tem relação com a polaridade dos CAs pois a presença de grupos ácidos na superfície faz com que os CAs sejam polares e, conseqüentemente, apresentem menor HI, influenciando diretamente na interação entre superfície do CA

e moléculas de fármacos por serem solúveis em água (HOPPEN, 2017; UMPIERRES,2018).

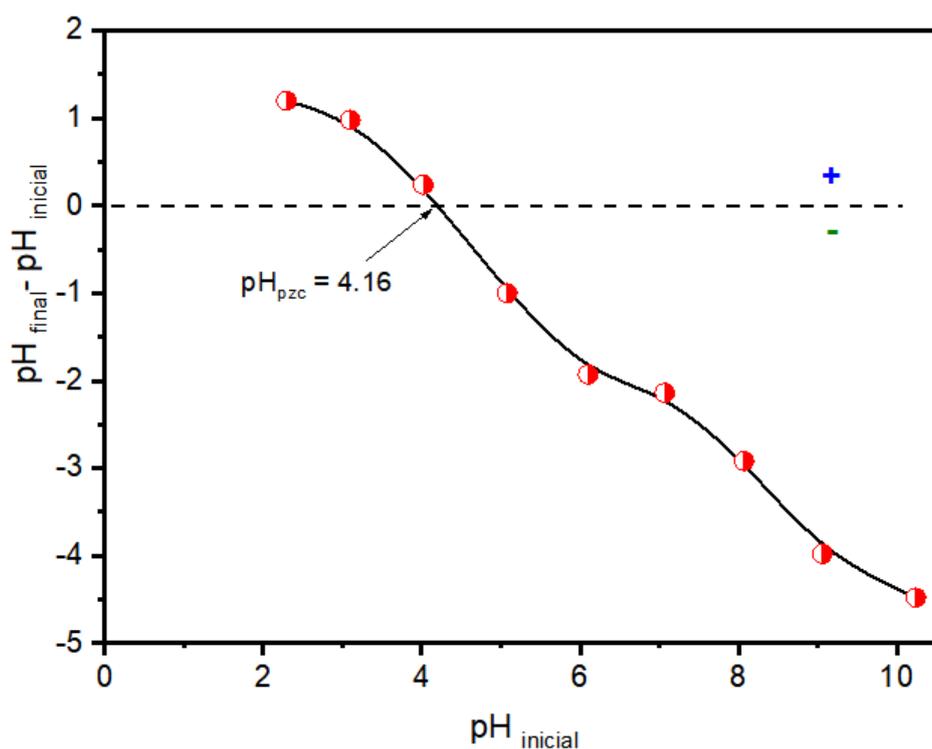
O resultado de hidrofiliicidade está em consonância com o ponto de carga zero obtido, pois quanto mais grupos ácidos menos hidrofílico.

### 5.1.5 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) é uma característica que determina o pH no qual a carga total da superfície adsorvente é zero (LIU; ZHANG; WANG; GUO, 2010). Isso acontece quando a soma de todos os valores negativos e positivos das cargas na superfície sólida é igual (Umpierres et al. 2018). A superfície do CARB desenvolve cargas positivas quando o  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  e cargas negativas quando o  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  (THUE, 2017).

As cargas na superfície do CARB podem influenciar na adsorção de moléculas de fármacos. O valor  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  foi calculado plotando  $\Delta\text{pH}$  em função do pH da solução e obtido através da intersecção com o ponto zero, conforme apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Determinação do  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  do CARB



Fonte: Autora (2022)

Com base nos dados apresentados na Figura 12 o CARB tem valor de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  igual a 4,16. Segundo Cunha (2019) CAs ácidos possuem  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  menor do que sete(7) enquanto que os carvões ativados básicos apresentam  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  maior que 7. O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  confere ao CARB um caráter ácido que pode ser explicado devido à inserção de grupos ácidos carboxílicos na superfície do CARB pela ativação com ácido fosfórico (BRANDÃO; QUEIROZ; SILVA, 2020).

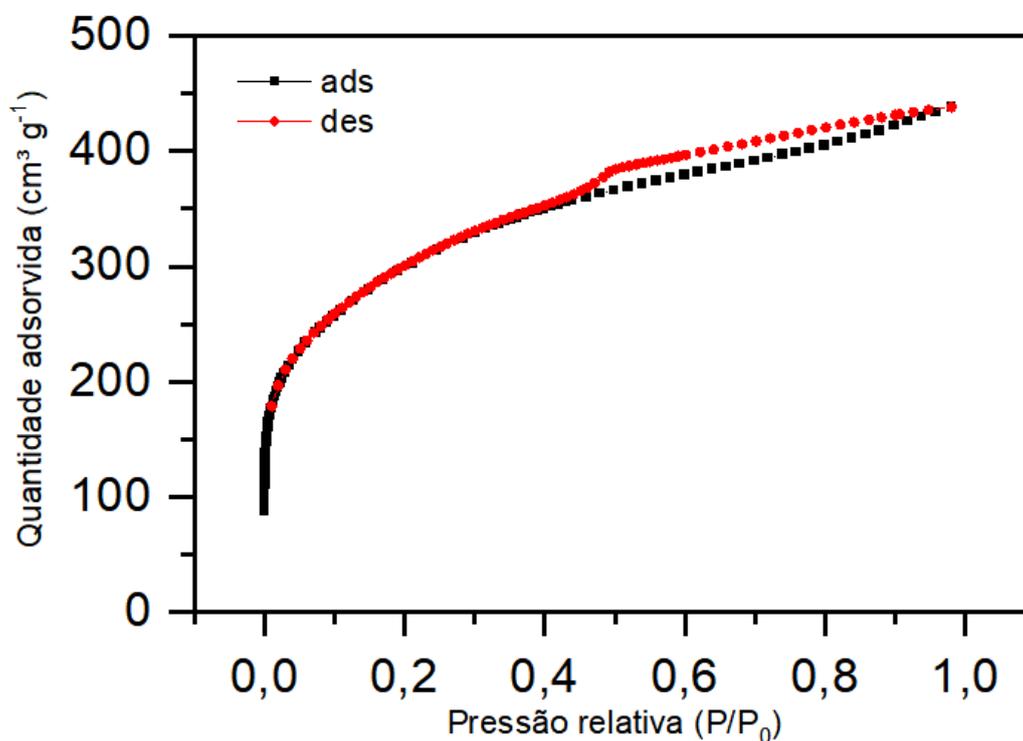
O resultado obtido de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  está em consonância aos encontrados por Brandão *et al.*, (2020) e Nóbrega, (2021), que produziram CA a partir da casca do pequi e da casca do arroz utilizando  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , respectivamente. Em ambos os estudos, foi verificado o caráter ácido (2,5 e 5,0) no  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do adsorvente, resultado do tratamento químico com o ácido fosfórico.

O valor de  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  encontrado para o CARB corrobora com os resultados obtidos pela análise de FTIR e método de titulação de Boehm apresentados nas secções 5.1.7 e 5.1.3, respectivamente.

#### **5.1.6 Isotermas de adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ (BET)**

No propósito de determinar a área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) e a porosidade do CARB produzido, a análise de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  foi realizada. Os resultados da análise estão apresentados na Figura 13.

Figura 13- Isotermas de adsorção do CARB pelo método BET

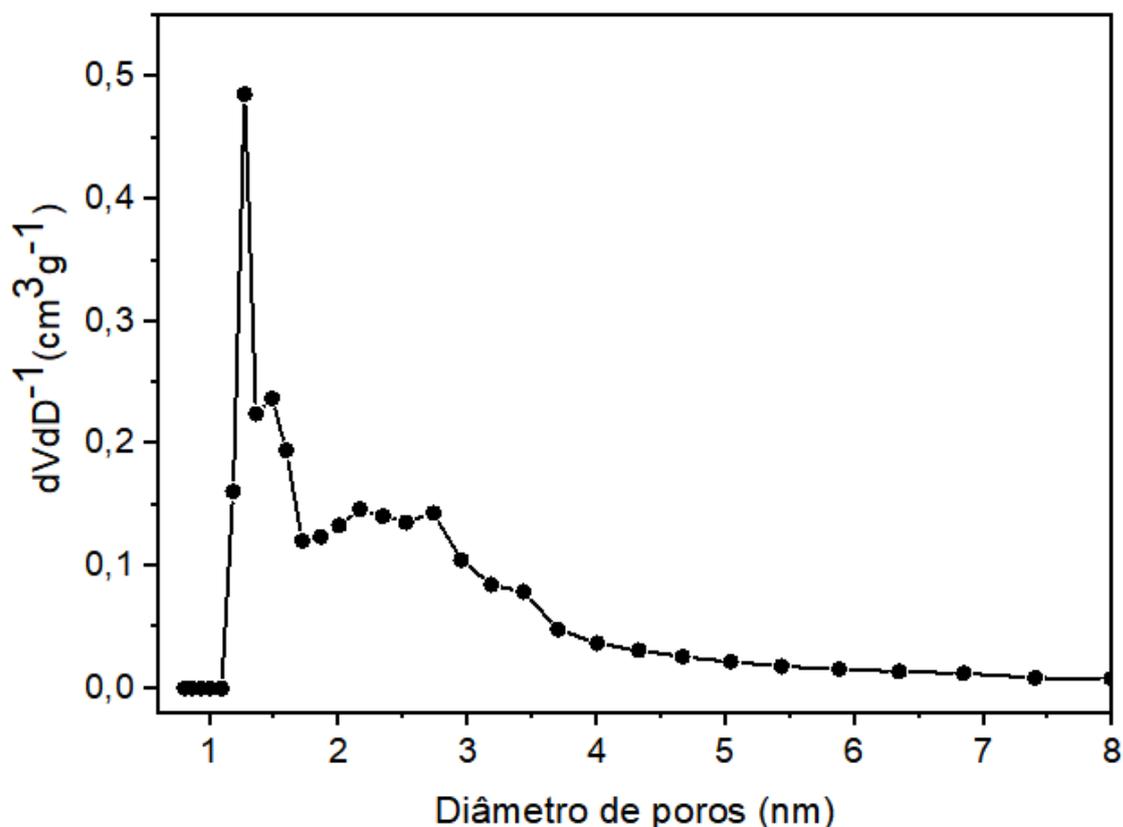


Fonte: Autora (2022)

A isoterma obtida para o CARB pode ser classificada como sendo Tipo I, característica de material microporoso segundo o sistema de classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (NÓBREGA, 2021). A partir dos dados obtidos da isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> foi calculada a S<sub>BET</sub> o volume de poro pelo método Barret, Joyner e Halenda (BJH) do CARB. O CARB apresentou S<sub>BET</sub> de 1080m<sup>2</sup>/g, volume de poro de 0,458 cm<sup>3</sup>/g e diâmetro médio de poro de 2,9 nm.

A distribuição do tamanho de poros do CARB foi obtida usando o método DFT e o resultado está apresentado na Figura 14.

Figura 14 -Distribuição do tamanho de poros do CARB



Fonte: Autora (2022)

Segundo classificação da IUPAC para tamanhos de poros, os microporosos apresentam poros menores que 2 nm, mesoporosos de 2 e 50 nm e os macroporosos maior que 50 nm (FONSECA, 2020).

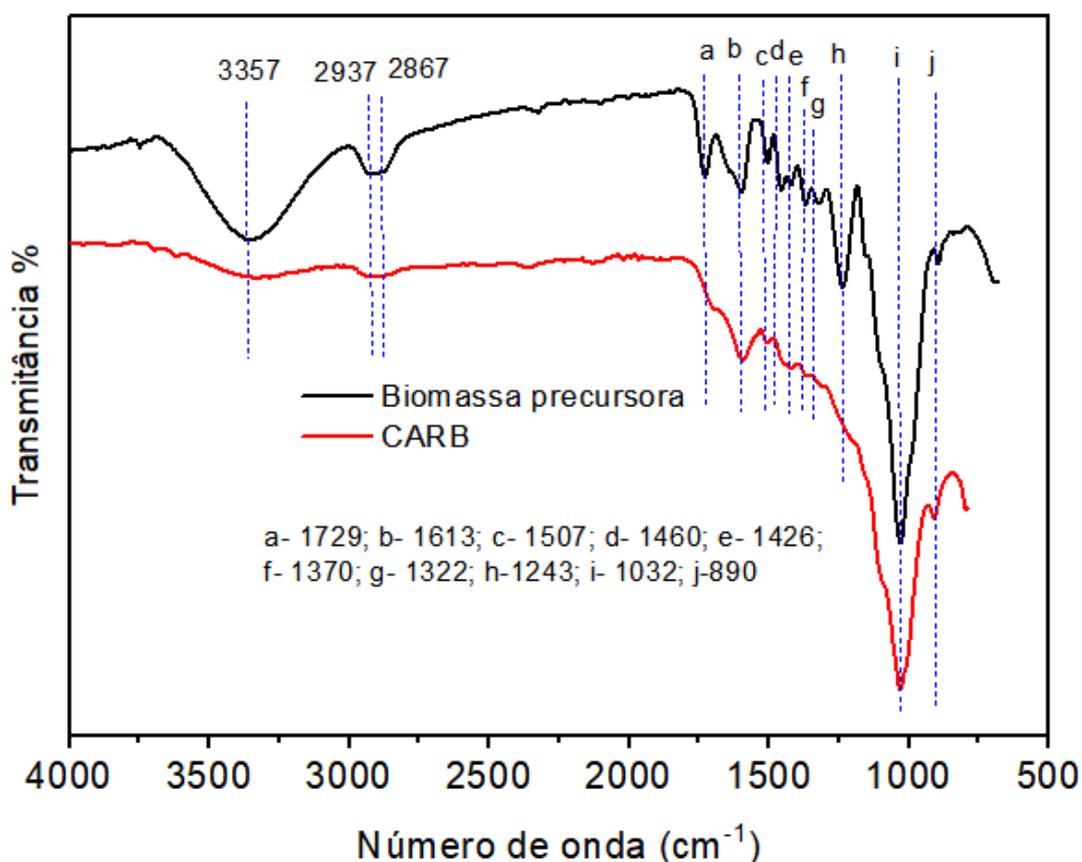
Pelo gráfico de distribuição de poros (Figura 14) pode-se observar no CARB a presença de microporos com diâmetro aproximadamente em 1,2 nm e mesoporos variando com diâmetros entre 2 a 4 nm.

A estrutura porosa e a área superficial específica elevada do CARB acaba favorecendo a adsorção moléculas orgânicas de dimensões pequenas como é o caso da Caf (dimensão máxima estimada de 0,69 nm), e do Par (dimensão máxima estimada de 0,9 nm) (JUNIOR *et al.*, 2015; BENINATI, *et al.*, 2009).

### 5.1.7 Espectroscopia de luz na região do infravermelho (FTIR)

A análise FTIR foi realizada com o intuito de identificar os grupos químicos presentes na biomassa precursora e no CARB. A Figura 15 mostra os espectros de IR referentes a biomassa precursora e ao CARB. Relação frequência *versus* grupo funcional, a partir dos espectros de IR do CARB é apresentada na Tabela 6.

Figura 15 – Espectros de IR da biomassa precursora e do CARB



Fonte: Autora (2022)

O espectro de IR da biomassa precursora (Figura 15) mostra uma banda absorção em 3357 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento O-H de grupos álcoois e fenóis (SUBRATTI *et al.*, 2021). Os picos de absorção em 2937 cm<sup>-1</sup> e 2867 cm<sup>-1</sup> são atribuídos aos estiramentos C-H de alcanos (THUE *et al.*, 2020). O pico em 1729 cm<sup>-1</sup> é atribuído ao estiramento C=O de grupos carbonila (referente a cetonas, aldeídos, lactonas ou carboxila (BRAZIL, 2022). O pico em 1613 cm<sup>-1</sup> foi atribuído ao estiramento da ligação C=C de grupos aromáticos (LIMA, 2015). A pico em 1507 cm<sup>-1</sup> atribuído ao estiramento C-C de anel aromático (BRAZIL, 2022). Os picos de

absorção em  $1460\text{ cm}^{-1}$  e  $1426\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos C-O e C=O de grupos éter e éster. O pico em  $1370\text{ cm}^{-1}$  indica deformação C-H (UMPIERRES, 2021). O pico  $1243\text{ cm}^{-1}$ , corresponde à anel aromático ou estiramento vibracional de ligação C-C. O pico em  $1322\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento O-H e C=C de álcoois e aromáticos. O pico em  $1032\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído ao estiramento C-O de éter. O pico em  $890\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído a deformação C-H fora do plano de anéis aromáticos.

O espectro de IR do CARB (Figura 15), revela que após carbonização uma parcela dos grupos funcionais permaneceu no CARB.

Tabela 6- Interpretação dos resultados de FTIR

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Estiramento	Compostos químicos
3357	OH	Alcoóis
2937 e 2867	CH	Alcanos alifáticos
1729	C=O	Cetonas, aldeídos, carboxílicos
1613	C=C	Aromáticos
1507	C=C	Aromáticos
1460	CO	Éter
1426	C=O	Éster
1370	CH	Metil
1322	OH, C=C	Álcoois e aromáticos
1243	C-C	Aromático
1032	CO	Éter
890	C-H	Alcanos e Aromáticos substituídos

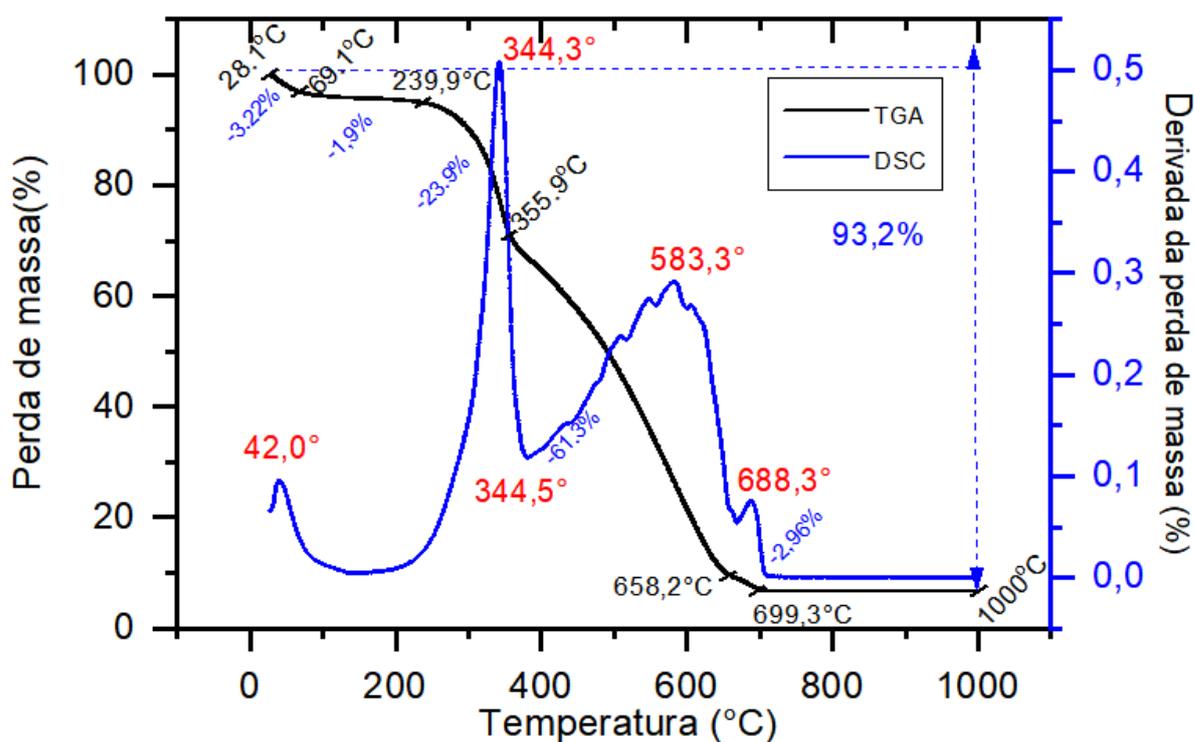
Fonte: Autora (2022)

Esses dados corroboram com os resultados obtidos pelo método de Boehm que confirmam a presença de grupos ácidos, ponto de carga zero e hidrofobicidade.

### 5.1.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA foi utilizada para monitorar a variação de massa em função da temperatura ou tempo de aquecimento e analisar os teores de inorgânicos(cinzas) na biomassa precursora e no CARB. As análises foram realizadas sob atmosfera de N<sub>2</sub> (temperatura ambiente até 800°C) e de ar sintético (de 800°C até 1000°C) para a determinação do teor de cinzas. Os resultados das curvas TGA da biomassa precursora e do CARB estão apresentados nas Figuras 16 e 17 respectivamente.

Figura 16 – Curva termogravimétrica (TGA e DTG) da biomassa precursora sob atmosfera de N<sub>2</sub> na temperatura variando de 25°C a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min

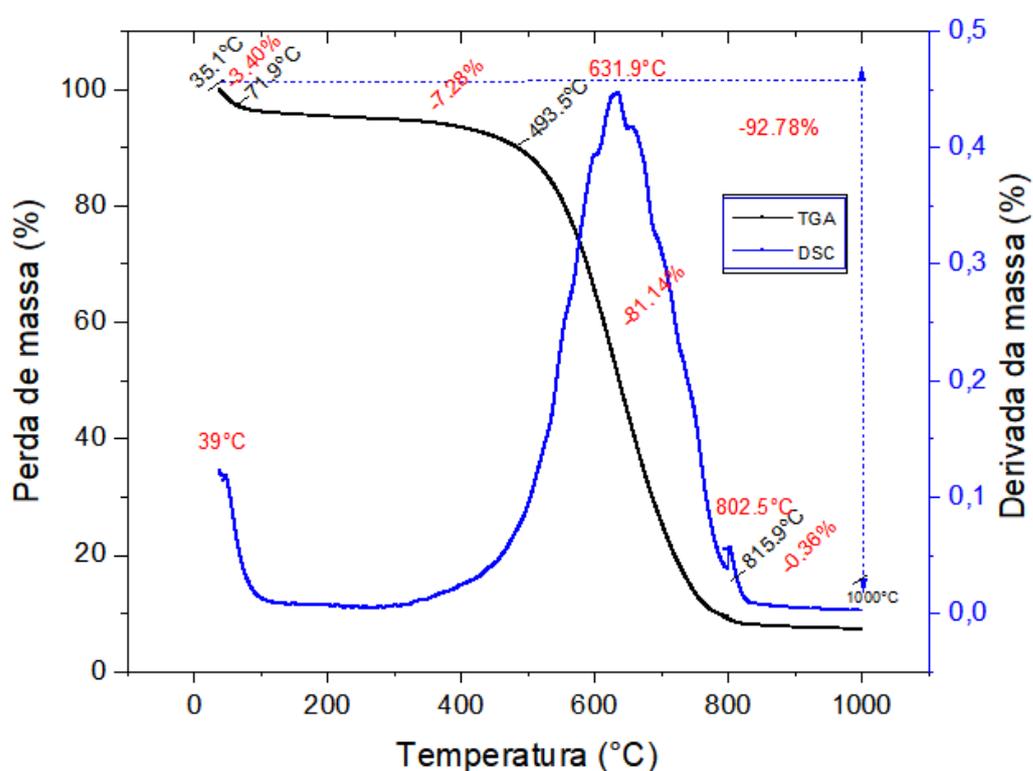


Fonte: Autora (2022)

Na Figura 16 está representada a curva TGA da biomassa precursora. Conforme observado na Figura 16, a degradação térmica ocorre em cinco estágios de perda de massa. O primeiro estágio de perda de massa foi de 3,22% (28,1 a 69,1°C), o qual pode ser atribuído perda de umidade. O segundo estágio foi de 1,9% (69,1 a 239,9 °C) e está atribuído à perda de substâncias voláteis e orgânicas. O terceiro estágio apresentou uma perda de massa de 23,9% (239,9 a 355,9 °C) indicativo da

degradação de hemicelulose, celulose e lignina (LIMA, 2015). O quarto estágio apresentou um aumento na perda de massa de 61,3% (355,9 a 658,2 °C), que corresponde a liberação de carbono. No quinto e último estágio a perda de massa foi de 2,96% (699,3 a 1000°C). A perda de massa total da biomassa foi de 93,2% resultando em um teor de cinzas de 6,80%.

Figura 17 – Curva termogravimétrica (TGA e DTG) do CARB sob atmosfera de N<sub>2</sub> na temperatura variando de 25°C a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min



Fonte: Autora (2022)

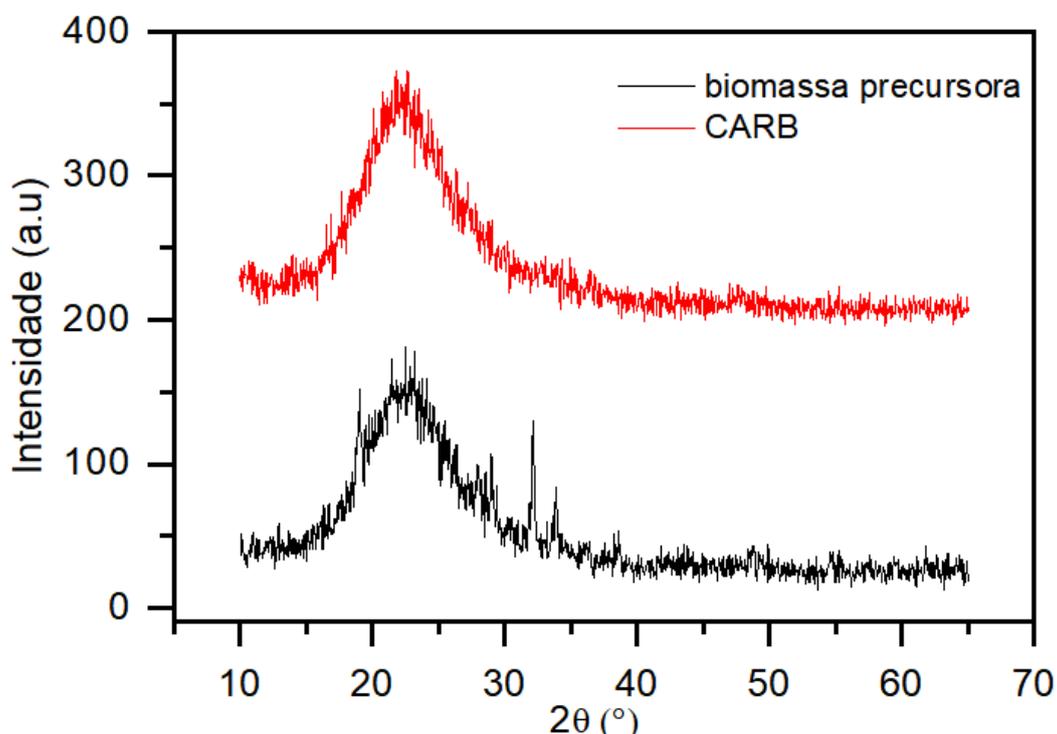
Na Figura 17 está representada a curva TGA para o CARB. A curva TGA apresenta quatro estágios de perda de massa. O primeiro estágio ocorre uma perda de massa de 3,4 % (35,4 a 71,9°C) que corresponde a perda de água adsorvida (LIMA *et al.*, 2019). O segundo estágio apresenta 7,28% de perda de massa (71,9 a 493,5 °C) que pode ser atribuído à decomposição da estrutura de carbono do carvão ativado sob fluxo de N<sub>2</sub>. O terceiro estágio apresentou uma perda de massa significativa de 81,14% (493,5 a 815,9 °C) e está relacionado a decomposição completa da matriz carbonácea (CUNHA *et al.*, 2018). O quarto e último estágio de perda de massa foi de

0,36% (815,9 a 1000,0 °C) que corresponde a liberação de carbono. A perda de massa total de CARB foi de 92,78%, resultando em um teor de cinzas de 7,22%.

### 5.1.9 Difração de raios-X

A difração de raios-X permite avaliar a cristalinidade ou natureza amorfa do CARB, através do difratogramas pelo cruzamento dos dados de intensidade e ângulo de fase. A Figura 18 mostra os difratogramas da biomassa precursora e do CARB.

Figura 18 – Difratograma da biomassa precursora e do CARB



Fonte: Autora (2022)

Através dos dados dos difratogramas apresentados na Figura 18 pode observar que a biomassa precursora apresenta dois picos de difração em  $2\theta$  de  $22,89^\circ$  e  $32^\circ$  que podem ser atribuídos aos planos característicos de celulose (BRAZIL, 2022).

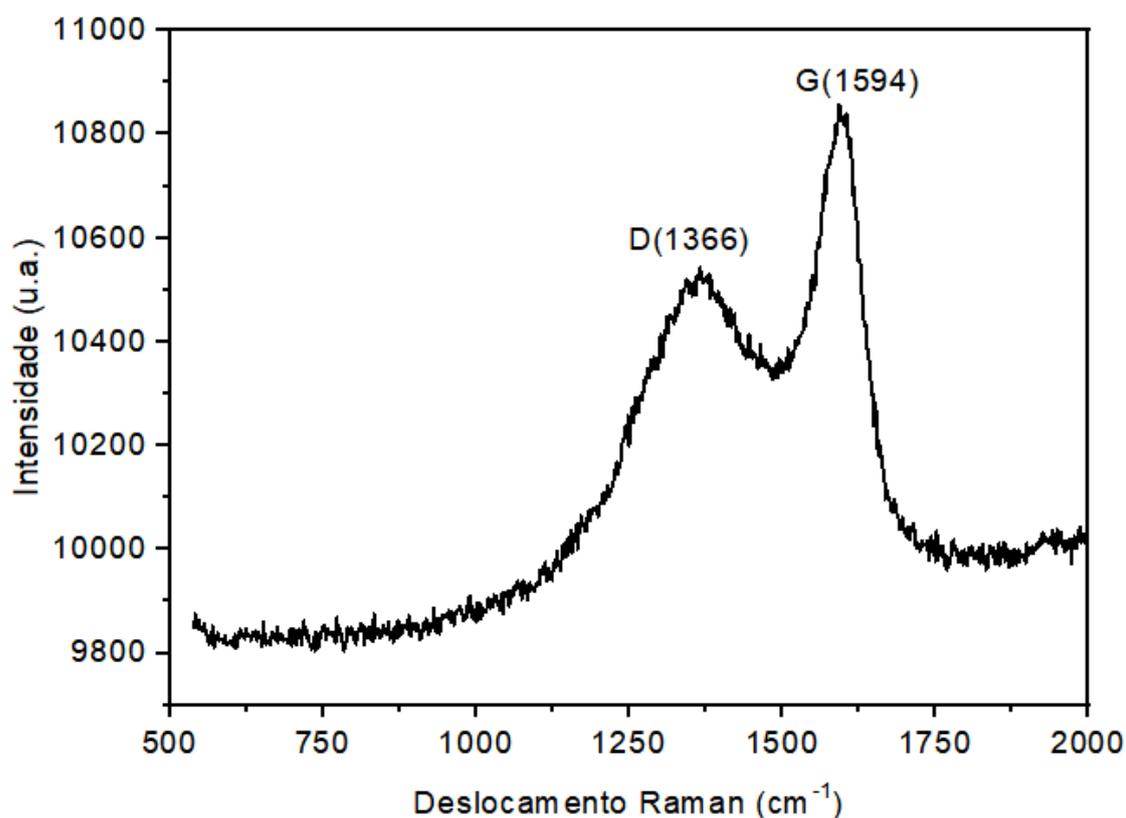
Analisando o difratograma do CARB é possível observar que não existem resquícios de agentes químicos, apresentando um pico único em  $2\theta$  de  $22,6^\circ$ , atribuído aos planos 002, característico da estrutura de grafite cristalina produzida durante o processo de carbonização (ZHANG *et al.*, 2017;; SUBRATTI *et al.*, 2021). Ao

compararmos os dois difratogramas observa-se a ocorrência do desaparecimento do pico de 32° que corrobora com os resultados apresentados na TGA.

### 5.1.10 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma análise complementar que permite identificar os tipos de ligações presentes no CARB, fornecendo assim informações sobre a cristalinidade do material. O resultado da análise de Raman para o CARB é apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Espectroscopia Raman do CARB



Fonte: Autora (2022)

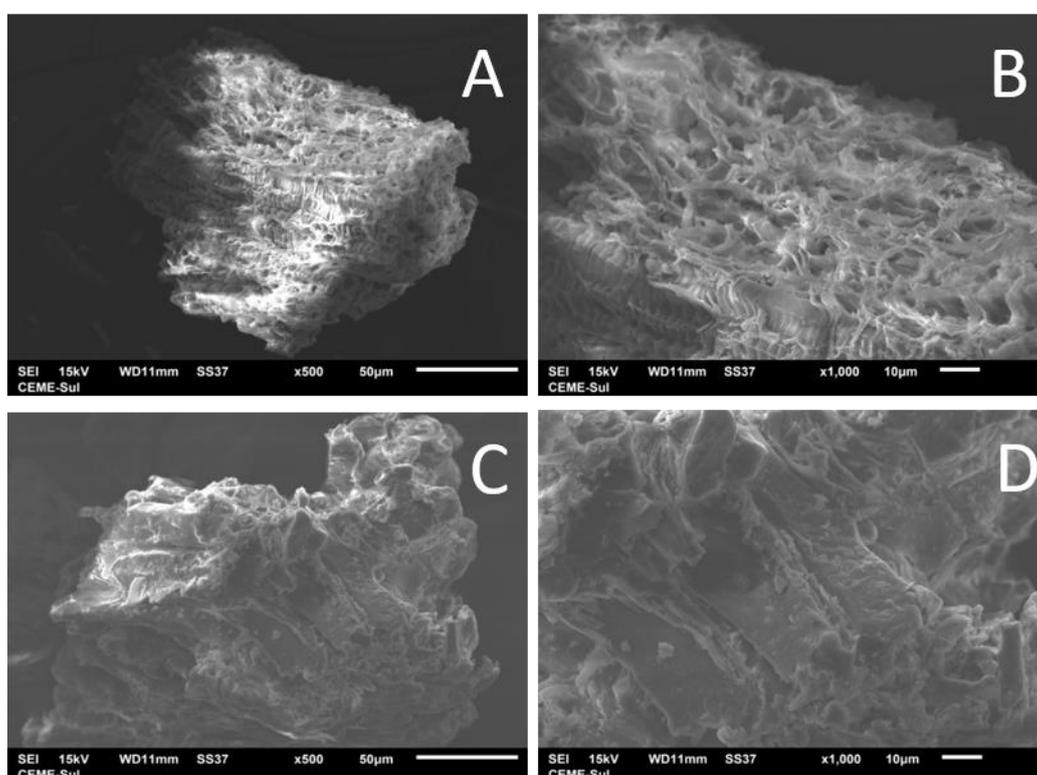
O espectro de Raman para o CARB apresenta uma banda centrada em 1366  $\text{cm}^{-1}$ , denominada de banda D correspondente ao modo de vibração  $\text{sp}^3$  na ligação C-C característica de estrutura amorfa e outra banda em 1594  $\text{cm}^{-1}$ , denominada de banda G, típica do modo vibracional  $\text{sp}^2$  da ligação C=C de estrutura gráfica (SUBRATTI *et al.*, 2021).

O espectro Raman está em concordância com os grupos químicos identificados na análise de FTIR.

### 5.1.11 Microscopia Eletrônica Varredura (MEV)

A MEV foi utilizada com o propósito de investigar morfologia de superfície da biomassa e do CARB. Neste estudo foram realizadas ampliações de 500x e 1000x. As micrografias correspondentes as imagens da biomassa precursora e do CARB são apresentadas na Figura 20.

Figura 20– MEV da biomassa precursora (A e B) e do CARB (C e D)



Fonte: Autora (2022)

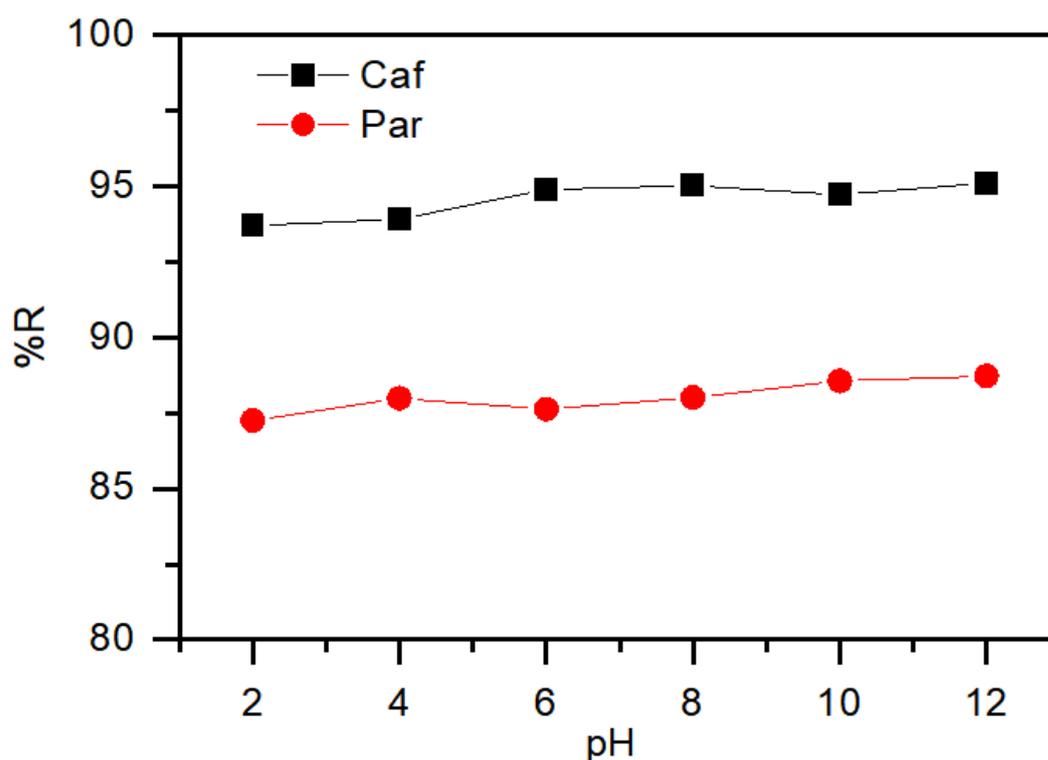
A biomassa precursora (A e B) apresenta estrutura menos compacta, com aspecto esponjoso e de coloração esbranquiçada com sulcos celulósicos fibrosos diferente do que se observa no CARB (C e D). Na Figura 20(C e D) nota-se mudança de morfologia de superfície do CARB em relação a sua biomassa precursora e após a ativação química com  $H_3PO_4$  tem-se um ressecamento na superfície.

## 5.2 Estudos de adsorção

### 5.2.1 Efeito do pH na adsorção de Caf e Par

O efeito do pH da solução no processo de adsorção constitui-se de um importante parâmetro para a compreensão da interação entre adsorvente e adsorvato, isto porque alterações no pH promove mudanças nas cargas do adsorvente (protonação de grupos funcionais) (CUNHA, 2019; GEORGIN *et al.*, 2021). Os resultados obtidos do efeito de pH na adsorção de Caf e Par estão apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Efeito do pH na adsorção de Caf e Par ( $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ min}$ ,  $\text{rpm} = 130$  e  $m = 100 \text{ mg}$ ) no CARB



Fonte: Autora (2022)

Analisando os dados da Figura 21 conclui-se que o pH da solução não interfere nos percentuais de remoção dos fármacos.

Os resultados indicam que a adsorção de Caf e Par no CARB não foi devido à interação eletrostática. Para adsorção de Caf em CARB, o efeito do pH inicial foi

superior quando comparado com Par. A variação máxima ocorreu em pH 4,0 onde houve um aumento de 1,0 % na porcentagem de remoção para pH 6,0. Portanto, na faixa de pH 6,0 a 10,0, as diferenças na porcentagem de remoção foram inferiores a 1,0%. Supõe-se que o efeito eletrostático sobre a adsorção de Caf e Par também pode ser desprezado.

Os estudos de pH mostram que a interação mais provável entre os contaminantes emergentes e o CARB ocorre por interações físicas tipo Van der Waals, ligações hidrogênio e interações  $\pi$ - $\pi$  (CUNHA *et al.*, 2018).

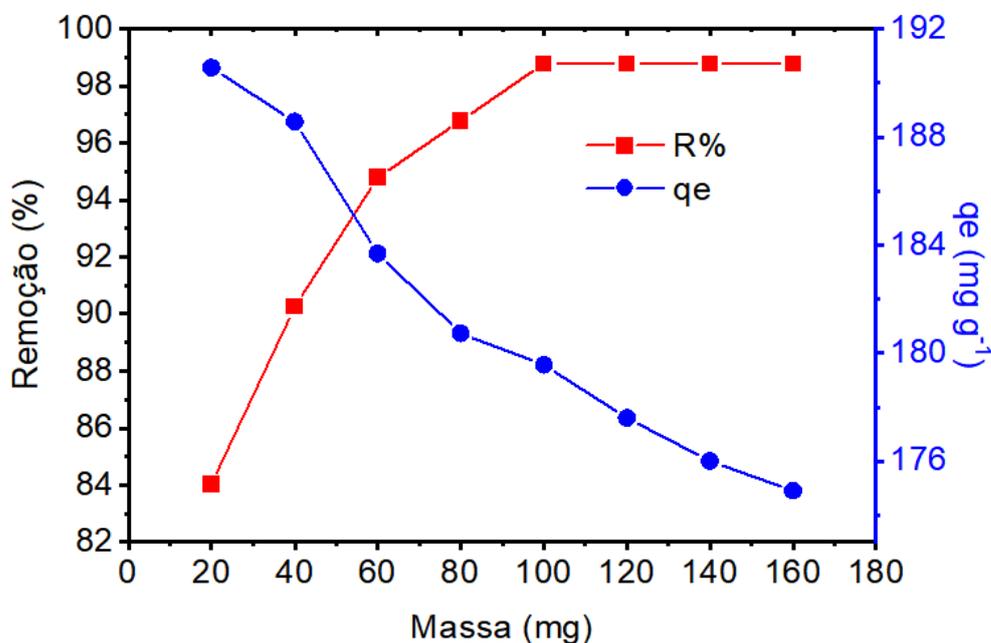
Com base nos estudos de pH optou-se em adotar pH 6 como sendo ideal para os ensaios de adsorção da Caf e Par.

### **5.2.2 Efeito de massa de adsorvente na adsorção de Caf e Par**

A quantidade de massa do CARB utilizada durante o processo de adsorção influencia na capacidade de adsorção e quantidade de adsorbato removido. Desse modo, à medida que aumentamos a massa de adsorvente utilizada aumentamos a disponibilidade de sítios ativos para interação entre adsorvente e adsorbato. Na condição de equilíbrio, os sítios ativos ficam saturados e a capacidade de adsorção atinge um valor de platô em uma certa quantidade de CARB, assim como, a capacidade de adsorção diminui (MANSOUR *et al.*, 2018).

Os resultados do efeito da massa do adsorvente na capacidade de adsorção de Caf e Par em diferentes quantidades de CARB, estão apresentados nas Figuras 22 e 23.

Figura 22 -Efeito da massa de CARB para adsorção de Caf ( $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ min}$ ,  $\text{rpm} = 130$  e  $\text{pH} = 6$ ).



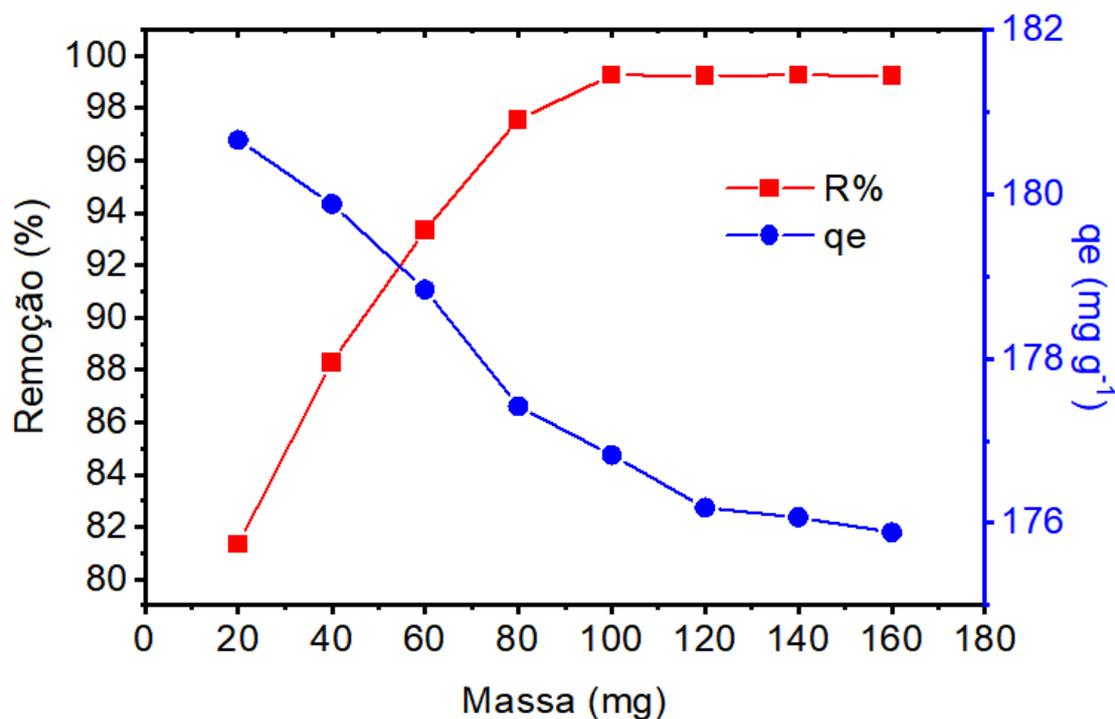
Fonte: Autora (2022)

Analisando a Figura 22 é possível constatar que a massa de adsorvente influencia na capacidade de adsorção.

A Figura 22 mostra que com o aumento da massa de adsorvente de 20 mg para 100 mg, a porcentagem de remoção (R%) da Caf aumentou de 84% para 99%, um acréscimo de 14%. Este comportamento pode ser decorrente do aumento da área superficial de contato do adsorvente com as moléculas do adsorbato e, por consequência, um aumento no número de sítios ativos disponíveis para adsorção do adsorbato (CIMIRRO, 2020; FILHO, 2017).

Por outro lado, observou-se um decréscimo na  $q_e$  da Caf de  $191,5 \text{ mg.g}^{-1}$  para  $175,0 \text{ mg.g}^{-1}$  quando a massa de adsorvente é aumentada. Este comportamento já era esperado uma vez que pela equação 5 a massa é inversamente proporcional a capacidade de adsorção. A redução na  $q_e$  ocorre, devido à diminuição da área total de adsorção disponível para os compostos como resultado da sobreposição/agregação de sítios de adsorção (MANSOUR *et al.*, 2018; CUNHA *et al.*, 2018). Para quantidades de massa acima de 100 mg os valores de %R permaneceram praticamente constantes (variação  $\pm 4\%$ ).

Figura 23 - Efeito da massa de CARB na adsorção de Par ( $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ min}$ ,  $\text{rpm} = 130$  e  $\text{pH} = 6$ ).



Fonte: Autora (2022)

Analisando a Figura 23, observa-se que com aumento da massa de adsorvente de 20 para 100 mg, houve um acréscimo de 18% (de 81 para 99.3%) na porcentagem de remoção (R%) do Par, enquanto que  $q_e$ , diminuiu 14% (de 181 para  $175 \text{ mg.g}^{-1}$ ) com o aumento da massa de adsorvente. Para quantidades de massa de adsorvente acima de 100 mg os valores de %R permaneceram praticamente constantes (variação  $\pm 3.5\%$ ).

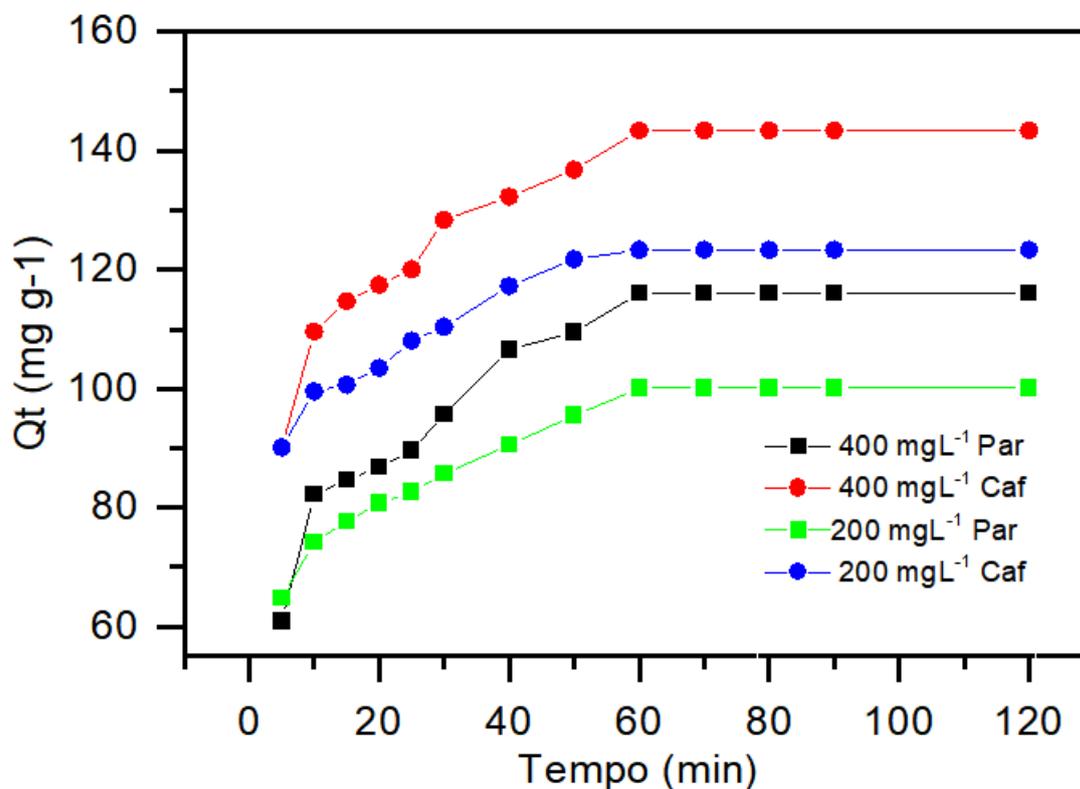
Resultados similares foram encontrados por outros autores (PAVAN *et al.*, 2014, STREIT *et al.*, 2021; CIMIRRO *et al.*, 2020).

Com base nos resultados obtidos para Caf e Par a quantidade de 100 mg de CARB foi escolhida para ser usada nos estudos subsequentes.

### 5.2.3 Efeito do tempo de contato na adsorção do Caf e Par

Os resultados do efeito do tempo de contato adsorção de Caf e Par estão apresentados na Figuras 24.

Figura 24-Efeito do tempo de contato na adsorção da Caf e Par ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{rpm}=130$ ,  $m=100\text{ mg}$  e  $\text{pH} = 6$ )



Fonte: Autora (2022)

Os resultados obtidos revelam que houve aumento na capacidade de adsorção com o aumento tanto do tempo de contato quanto da concentração inicial.

A Figura 24 mostra que a capacidade de adsorção para ambos os fármacos apresenta um aumento entre os valores de 5 a 60 min. Após esse instante o sistema tende ao equilíbrio no tempo de contato de 60 min com as capacidades máximas de  $116,0\text{ mg.g}^{-1}$  e  $143,6\text{ mg.g}^{-1}$  para o Par e a Caf na concentração de  $400\text{mg.L}^{-1}$ . Uma possível explicação para a rápida adsorção inicial é a disponibilidade dos sítios de adsorção no CARB e a abundância das moléculas dos fármacos na solução. Isso propicia uma interação mais frequente entre o adsorbato e o adsorvente para ocupar o espaço disponível com energia disponível (DANISH, 2020; WONG *et al.*, 2018).

No tempo de contato superior a 60 min, a capacidade de adsorção manteve-se constante. Este resultado é devido à saturação gradual dos sítios ativos na superfície do CARB que são responsáveis pela adsorção dos fármacos (CUNHA, 2019).

Em relação ao efeito da concentração inicial da Caf e do Par na capacidade de adsorção verifica-se que um aumento nos valores de  $q_e$  de  $123\text{ mg g}^{-1}$  para  $143\text{ mg g}^{-1}$

$g^{-1}$  e de  $100\text{ mg }g^{-1}$  para  $116\text{ mg }g^{-1}$  para (Caf) e (Par) respectivamente, quando as concentrações iniciais em soluções de ambos fármacos aumentaram de  $200,0\text{ mg }L^{-1}$  para  $400,0\text{ mg }L^{-1}$ . Este comportamento pode ser explicado devido a um aumento na capacidade do adsorvente devido à elevada força motriz de transferência de massa (UMPIERRES, 2021; FILHO *et al.*, 2017). Entretanto um aumento na concentração inicial forneceria a força motriz essencial para superar a resistência à transferência de massa entre a fase aquosa e o meio sólido, enquanto que o prolongamento do tempo de contato garante uma duração adequada até a aproximação do equilíbrio de adsorção (DUAN *et al.*, 2017). Este resultado está em consonância com resultados encontrados na literatura (STREIT *et al.*, 2021; BELTRAME *et al.*, 2018;).

O desempenho de adsorção apresentado neste estudo é semelhante ao observado por Wong *et al.* (2018); Cunha *et al.*, (2018), que mostraram que a adsorção de paracetamol e cafeína atingiu o equilíbrio em um período menor (<30 min) quando o CA usado foi derivado de resíduos de chá e capim anoni.

Com base nos resultados obtidos o tempo de contato de 60 min foi escolhido para os estudos subsequentes. A Tabela 7 mostra os resultados obtidos nos estudos de adsorção que posteriormente foram adotados como as condições experimentais ideais nos estudos subsequentes, entre eles: estudos de adsorção e aplicação do CARB em matriz aquosa.

Tabela 7 - Condições experimentais ideais de adsorção para Caf e Par no CARB

Resultados experimentais	
Massa de adsorvente (mg)	100
pH	6,0
Tempo de contato (min)	60

Fonte: Autora (2022)

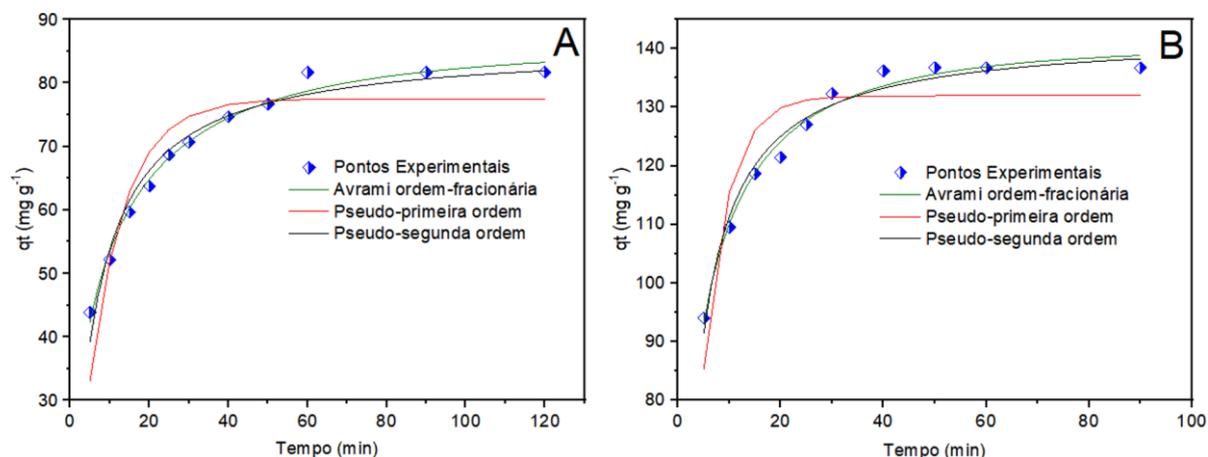
#### 5.2.4 Estudos cinéticos

A cinética de adsorção, além de revelar a taxa de remoção do adsorbato para a superfície do adsorvente fornece informações sobre o mecanismo de adsorção (OLIVEIRA *et al.*,2022).

A cinética de adsorção foi realizada usando CARB para remoção de Caf e Par. O efeito da concentração foi estudado (200 e 400 mgL<sup>-1</sup>) para ambos os fármacos na temperatura de 25°C, pH=6,0, m=100,0 mg, utilizando os modelos cinéticos não-lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem fracionária Avrami para investigar o comportamento da reação que melhor representasse as interações entre adsorvente e adsorbato (FILHO *et al.*, 2017).

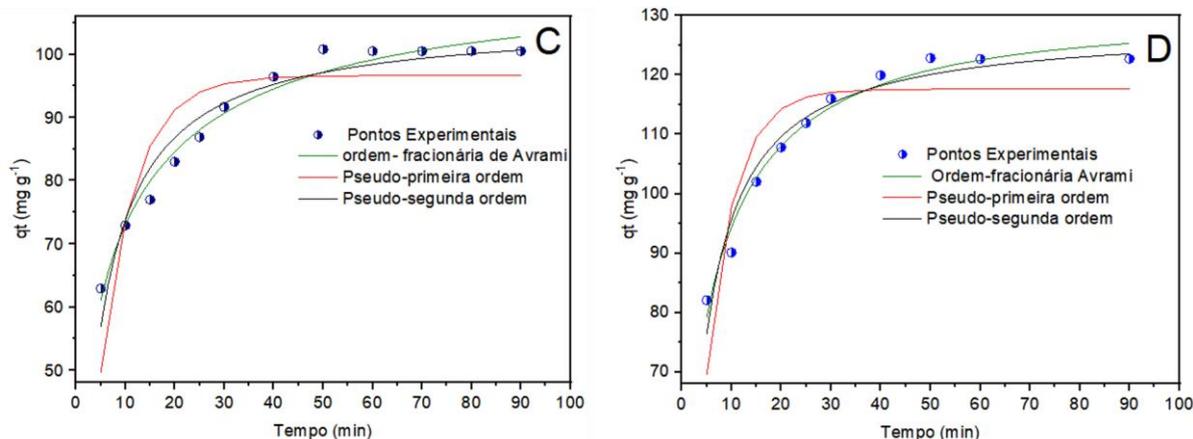
As curvas da capacidade de adsorção em função do tempo são apresentadas nas Figuras 25e 26 para Caf e Par, respectivamente.

Figura 25 – Perfis das curvas cinéticas de adsorção pelos modelos não lineares para Caf no CARB com concentração inicial de (A) 200 e (B) 400 mg.L<sup>-1</sup> (T=25°C, pH=6, rpm=130 e m=100mg)



Fonte: Autora (2022)

Figura 26 - Perfis das curvas cinéticas de adsorção pelos modelos não lineares para Par no CARB com concentração inicial de (C) 200 e (D) 400 mg.L<sup>-1</sup> (T=25°C, pH=6, rpm=130 e m=100mg)



Fonte: Autora (2022)

Os resultados apresentados nas Figuras 25 e 26 mostram que o processo de adsorção é rápido atingindo o tempo de equilíbrio em torno de 60 min após o contato do CARB com soluções de Caf e Par nas concentrações de 200 e 400 mg.L<sup>-1</sup>. Pode-se observar também que a capacidade de adsorção de Caf e Par aumentou (81,67 para 136,7 mg. g<sup>-1</sup> e 100 para 122,5 mg.g<sup>-1</sup>) com o aumento da concentração de 200 para 400 mg.L<sup>-1</sup>. Esses resultados mostram que para ambas as concentrações de Caf e Par há um grande número de sítios ativos desocupados a serem preenchidos, levando a uma alta força motriz para a transferência de massa da solução em massa para a superfície do CARB o que resulta em rápida adsorção para que ocorra (LIMA *et al.*, 2019).

Os parâmetros de ajustes cinéticos estão representados na Tabela 8. A adequação dos modelos foi determinada através do tratamento estatístico usando os valores de coeficiente de correlação ( $R^2_{adj}$ ), desvio padrão dos resíduos (SD) e capacidade máxima de adsorção ( $q_{m\acute{a}x}$ ) para avaliar a qualidade do ajuste do modelo para os dados cinéticos experimentais.

Tabela 8- Parâmetros cinéticos,  $R^2_{adj}$ , e  $SD$  para adsorção de Caf e Par no CARB

	Cafeína	Paracetamol
--	---------	-------------

Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	200	400	200	400
<i>Avrami ordem fracionária</i>				
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	85.40	139.25	105.84	128.27
$k_{av}$ (min <sup>-1</sup> )	0.0974	0,2140	0.1277	0.1840
$N_{av}$	0.5401	0.5523	0.4337	0.4711
$R^2_{adj}$	0.9880	0.9985	0.9771	0.9777
SD (mg g <sup>-1</sup> )	1.29	0.92	1.88	2.20
<i>Pseudo primeira ordem</i>				
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	75.89	132.47	86.62	110.58
$k_f$ (min <sup>-1</sup> )	0.1095	0.1936	0.1443	0.1789
$R^2_{adj}$	0.8502	0.8680	0.7520	0.7727
SD (mg g <sup>-1</sup> )	2.05	1.48	4.65	3.97
<i>Pseudo segunda ordem</i>				
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	86.00	143.66	108.84	129.20
$k_s$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.0023	0.0022	0.00023	0.0023
$R^2_{adj}$	0.9712	0.9854	0.9409	0.9524
SD (mg g <sup>-1</sup> )	1.51	2.39	3.13	2.41

Fonte: Autora (2022)

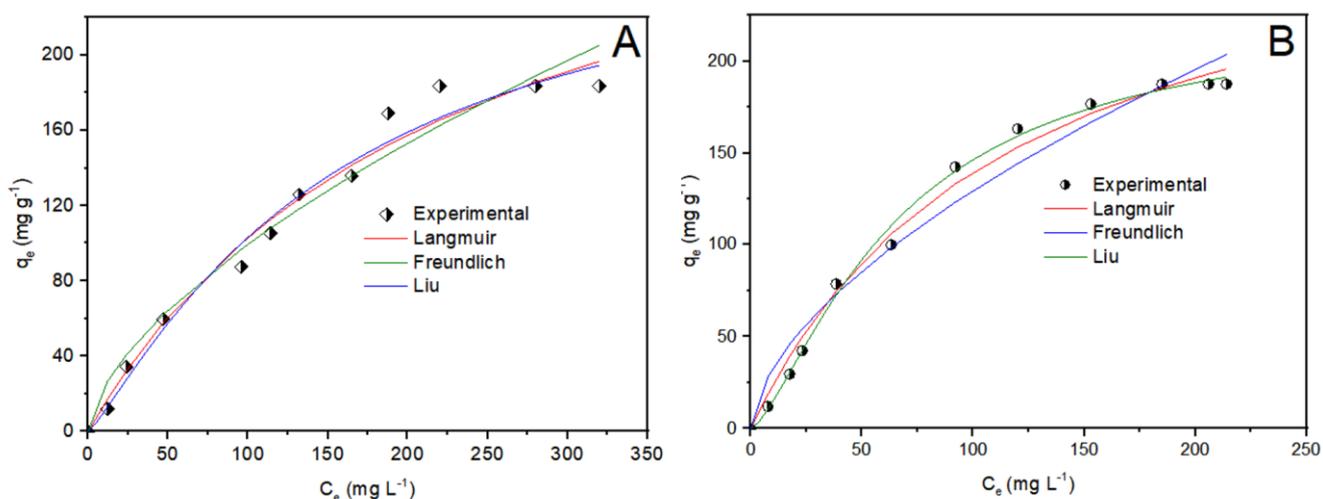
De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8 e com as Figuras 25 e 26, conclui-se que o modelo cinético de Ordem fracionária de Avrami apresenta maiores valores de  $R^2$  para Caf e para o Par, além de apresentarem menores valores de SD para Caf e Par nas concentrações de 200 e 400 mg.L<sup>-1</sup>, quando comparados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

O modelo de Avrami, constituído de ordem fracionária tem sido utilizado para descrever a cinética de vários processos de adsorção, que incluem diferentes tipos de adsorventes e adsorvatos. O mecanismo do processo de adsorção pode seguir várias ordens cinéticas que são modificadas pelo tempo de contato do adsorbato com o adsorvente (MARQUES, 2019)

### 5.2.5 Estudos de equilíbrio

A interação entre soluto e adsorvente em solução é geralmente descrita por isotermas de adsorção de equilíbrio. A relação de equilíbrio não linear entre o soluto adsorvido no adsorvente e aquele deixado na solução pode ser explicada por modelos isotérmicos (XIAO *et al.*, 2020). Os modelos de equilíbrio não lineares de Langmuir, Freundlich e Liu foram utilizados para ajustar os dados experimentais mantendo-se constante as seguintes condições experimentais,  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $m=100\text{mg}$  e  $t=60\text{min}$  e velocidade de agitação de 130 rpm. Os resultados são apresentados na Figura 27.

Figura 27 – Isotermas de adsorção da Caf(A) e do Par(B) por CARB ( $\text{pH}=6$ ,  $t=60\text{min}$ ,  $m=100\text{mg}$ ,  $\text{rpm}=130$  e  $T=25^{\circ}\text{C}$ )



Fonte: Autora (2022)

Os modelos de equilíbrio de adsorção da Caf e Par em CARB foram avaliados estatisticamente pelos valores de  $R^2_{\text{adj}}$  e  $SD$  que são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Parâmetros de isotermas,  $R^2_{\text{adj}}$ , e  $SD$  para adsorção de Caf e Par no CARB

Modelos não lineares	Moléculas
----------------------	-----------

	Cafeína	Paracetamol
	Langmuir	
$q_L$ (mg g <sup>-1</sup> )	335.64	223.09
$k_L$ (min <sup>-1</sup> )	0.00442	0.00944
$R^2_{adj}$	0.970	0.982
$SD$ (mg g <sup>-1</sup> )	4.90	2.42
	Freudlich	
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	5.6518	7.1964
$k_f$ (min <sup>-1</sup> )	1.605	1.7544
$R^2_{adj}$	0.964	0.936
$SD$ (mg g <sup>-1</sup> )	7.62	4.84
	Liu	
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	279.50	163.90
$k_s$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.00633	0.01723
$nL$	1.1735	1.612
$R^2_{adj}$	0.985	0.996
$SD$ (mg g <sup>-1</sup> )	4.11	1.87

Fonte: Autora (2022)

Com base nos parâmetros estatísticos apresentados na Tabela 9, o modelo de Liu apresentou maiores valores de  $R^2$  0,985 e 0,996 e menores  $SD$  de 4,11 mg g<sup>-1</sup> e 1,87 mg.g<sup>-1</sup>, para Caf e Par, e foi o que melhor se adequou aos dados experimentais para ambos os fármacos. O modelo de Liu é um modelo híbrido de Langmuir e Freundlich que considera que os sítios de adsorção são todos energeticamente diferentes e que a saturação da superfície de fato ocorre. O parâmetro  $n$  é um expoente do modelo que tende a ser melhor descrito pelas considerações de Langmuir quando  $n$  está próximo da unidade (CUNHA, 2019).

Os valores calculados de  $Q_{máx}$  para Caf e Par foram de 279,5 mg.g<sup>-1</sup> e 163,9 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente. A hipótese para maior remoção de Caf em relação ao Par é devido ao acomodamento mais eficiente desta molécula na superfície do CARB, em razão sua menor dimensão quando comparada a dimensão do Par (BRAZIL, 2022; JUNIOR *et al.*,2015).

Uma comparação entre a capacidade de remoção de Caf e Par em CAs é relatada por alguns autores utilizando diferentes biomassas, conforme apresentado no Quadro 4.

Quadro 4 -Capacidades de adsorção para Caf e Par em CAs encontrados na literatura

Fármacos	Adsorvente	T (°C)	pH	Q <sub>máx</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Literatura
Cafeína	Folha de cocô	30	6	73,83	OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2022
	Endocarpo de <i>Elaeis guineensis</i>	30	2	13,5	MELO <i>et al.</i> , 2020
	Caroço de tâmara	21	6	8,7	DANISH <i>et al.</i> , 2020
	CARB	25	6	279,5	Presente estudo
Paracetamol	Carvão ativado comercial	35	6	51,7	HARO <i>et al.</i> , 2021
	Lodo vegetal de bebida	25	8	145,0	STREIT <i>et al.</i> , 2021
	Carvão ativado comercial	25	3	560,0	SPALTRO <i>et al.</i> ,
	CARB	25	6	163,9	Presente estudo

Fonte: Autora (2022)

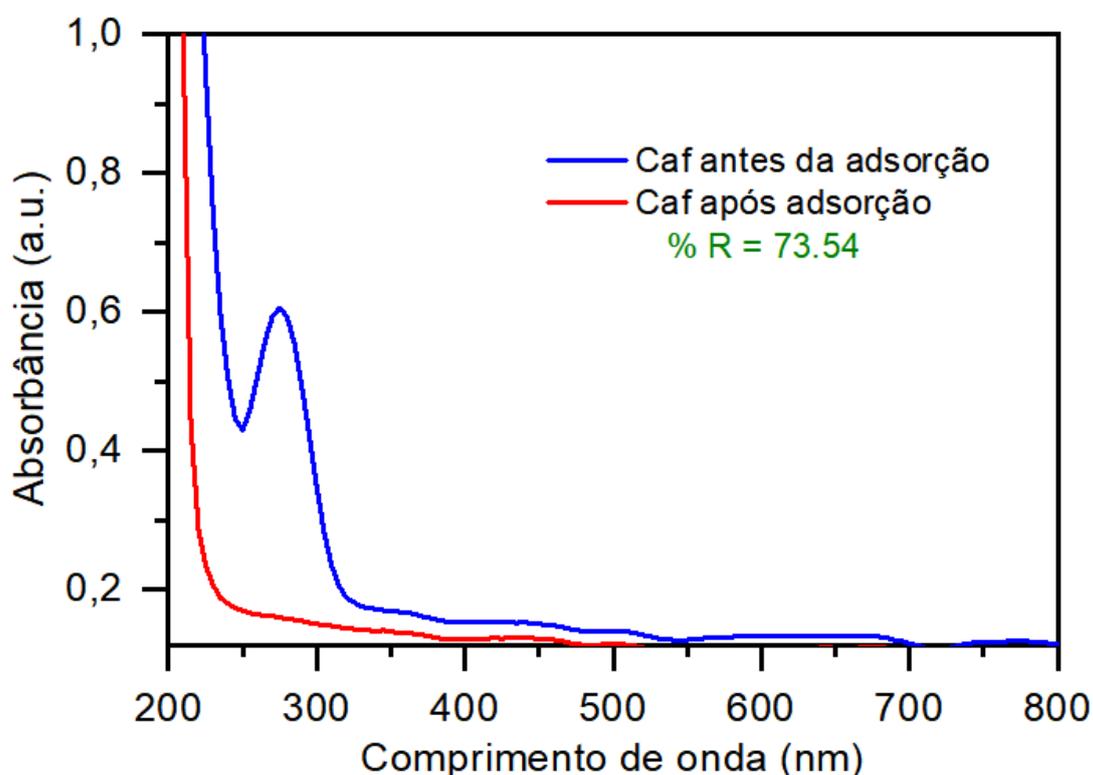
Observando o Quadro 4, é possível verificar que o CARB apresentou q<sub>máx</sub> similar ou superior a maioria dos CAs investigados tornando-o um potencial adsorvente na remoção de fármacos.

### 5.3 Remoção de Caf e Par de matriz aquosa real

Tendo como propósito aplicações ambientais, o CARB foi utilizado na remoção de Caf e Par de água de consumo humano.

As Figuras 28 e 29 mostram os espectros visíveis (de 200 a 800 nm) de água de consumo contaminada com Caf e Par. A banda de absorção em 272 nm e 257 nm foi usada para avaliar a quantidade da Caf e Par removida da água contaminada.

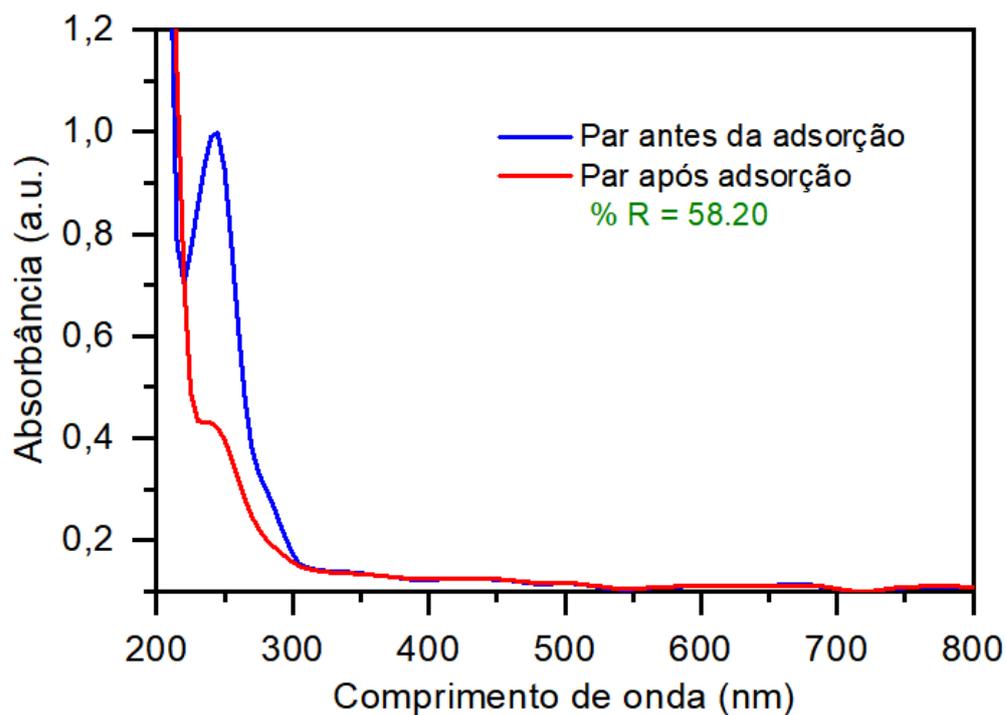
Figura 28 – Espectros de absorção no UV-Vis referente a remoção da Caf pelo CARB em água de consumo humano



Fonte: Autora (2022)

A partir de Figura 28, pode-se observar que após o tratamento com o CARB, a banda de absorção diminuiu significativamente indicando que o CARB apresenta boa eficiência de adsorção de Caf com um percentual de remoção de 73,54%.

Figura 29 – Espectros de absorção no UV-Vis referente a remoção de Par pelo CARB em água de consumo humano



Fonte: Autora (2022)

Analisando a Figura 29 é possível notar um decaimento da banda de absorção com um percentual de remoção de 58,20% de Par. Esses resultados confirmam um potencial aplicação e um desempenho do CARB no tratamento de efluentes reais que possuem fármacos.

## 6 RESUMOS DOS RESULTADOS

O resumo dos resultados obtidos a partir da caracterização do CARB produzido e dos estudos de adsorção de Caf e Par estão apresentados a seguir.

- A conversão da biomassa precursora em CARB pelo processo de pirólise e ativação química com  $H_3PO_4$  por radiação micro-ondas, se deu de forma rápida e eficiente.
- Rendimento: após o processo de pirólise o CARB apresentou uma fração mássica de 41%.
- A análise elementar mostra que o CARB obtido possui um teor de C de 74,48%, de 3,38% de H, 0,33% de N e 15,13% de O.
- O método de titulação de Boehm mostra que a superfície do CARB é predominantemente ácida.
- O CARB tem pHPCZ de 4,16.
- O teste de HI revelou o caráter hidrofílico CARB.
- CARB apresenta alta área superficial específica de  $1080 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET), volume total de poros de  $0,458 \text{ cm}^3/\text{g}$  (BJH) e predominância de estrutura microporosa (DFT).
- Análise de FTIR mostra a presença de grupos ácidos na superfície do material tais como (O-H), (C=O)O e (C=O) que podem estar envolvidos no processo de adsorção.
- Análise TGA monitorou a eficiência da carbonização do resíduo e do CARB.
- A MEV revelou que o CARB possui superfície compacta e irregular
- Análise Raman do CARB mostra a banda D em  $1366 \text{ cm}^{-1}$  e G em  $1594 \text{ cm}^{-1}$ .
- Análise de DRX mostra picos de difração característicos ( $2\theta = 22,89^\circ$  e  $32^\circ$ ) que correspondem aos planos (002) e (100), respectivamente. Estes planos de DRX indicam que o CARB é composto por cristalitos grafíticos.
- As condições ideais para a adsorção de Caf e Par no CARB foram: pH= 6, massa de adsorvente de 100 mg, temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e com tempo de agitação de 60 min.
- Os dados cinéticos do modelo cinético de Avrami é o mais adequado para representar os dados experimentais.
- O modelo de equilíbrio de Liu foi que melhor descreveu o equilíbrio de adsorção. Com base nesse modelo, as capacidades máximas de adsorção do CA para cafeína e paracetamol foram de  $279,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $163,90 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para Caf e Par, respectivamente.
- O CARB mostrou-se eficiente para a remoção de cafeína e paracetamol de matriz aquosa, água de consumo. Para as concentrações estudadas ( $40 \text{ mgL}^{-1}$  do fármaco)

as porcentagens de remoção foram de 78% e 50% para cafeína e paracetamol, respectivamente.

## 7 CONCLUSÕES

Considerando os objetivos propostos neste estudo, conclui-se que todos foram alcançados, conforme mencionado a seguir:

É possível utilizar resíduo (endocarpo, mesocarpo e epicarpo) do baru como biomassa precursora para a produção de carvão ativado via pirólise em forno micro-ondas e ativação química com  $H_3PO_4$ .

O processo de ativação química com  $H_3PO_4$  e pirólise em forno micro-ondas permitiu produzir carvão ativado com elevada área superficial e elevado poder adsorptivo para cafeína e paracetamol.

Devido as suas características físicas e químicas, o CARB produzido pode ter aplicações diversificadas, como por exemplo, na adsorção e remediação de águas contaminadas por fármacos (como demonstrado no presente trabalho), na remoção de espécies metálicas, em processos de biorremediação de solos degradados e em processos catalíticos como material suporte.

O resíduo de Baru devido a sua composição química e por se tratar de fonte renovável, atóxica e abundante, apresenta-se como matéria-prima alternativa para produção de CA.

## REFERÊNCIAS

ALVES, T.; GIRARDI, R.; PINHEIRO, A. Micropoluentes orgânicos: ocorrência, remoção e regulamentação. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 14, n. 1, p. 1–1, 2017.

ARAGÃO, R. B. DE A. Fármacos como poluentes emergentes em ambientes aquáticos: panorama de consumo na Região Metropolitana de São Paulo e quadro comparativo de políticas públicas entre países. 2018.

BARCELLOS, D. C. Desempenho de um forno de carbonização semi-contínuo tipo container para produção de carvão vegetal, **Revista Biomassa e Energia Renabio**, 1, n.2, p. 183-189, 2004.

BISOGNIN, R. P.; WOLFF, D. B.; CARISSIMI, E. Revisão sobre fármacos no ambiente. **Revista DAE**, v. 66, n. 210, p. 78–95, 2018.

BELTRAME *et al.*, Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Volume 147,2018, Pages 64-71.

Brazil, T; Gonçalves, M; Junior, M; Rezende, M. R. Sustainable process to produce activated carbon from Kraft lignin impregnated with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> using microwave pyrolysis, **Biomass and Bioenergy**, Volume 156, 2022,106333.

BRITO, M. J. P. et al. Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. **Powder Technology**, v. 339, p. 334–343, 2018.

CÂNDIDO, N. R. Produção e caracterização de carvões de eucaliptos ativados fisicamente com CO<sub>2</sub>. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Belo Horizonte/ MG, 2022.

CARDOSO, C, M, M. Estudo da remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso por carvão ativado alternativo produzido com cascas do fruto de Jatobá (*Hymenaea stigonocarpa Mart.*), utilizando sistema combinado CA-MO.2020. Tese de doutorado (Doutorado em Tecnologias Químicas e Biológicas.) – Universidade de Brasília. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Químicas e Biológicas (PPGTQB/IQ), BRASÍLIA/DF, 2020.

CIMIRRO, N. F. G. M. et al. Removal of pharmaceutical compounds from aqueous solution by novel activated carbon synthesized from lovegrass (Poaceae). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 17, p. 21442–21454, 2020.

CHIAVELLI,. et al. Remoção de fármacos por adsorção em carvão ativado granular e pulverizado em águas de abastecimento.

CUNHA, M. R. et al. Conversion of Eragrostis plana Nees leaves to activated carbon by microwave-assisted pyrolysis for the removal of organic emerging contaminants from aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 23, p. 23315–23327, 2018.

DANISH, M; AHMAD, T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 87, p. 1-21, 2018.

DUAN et al., Synthesis of activated carbon fibers from cotton by microwave induced H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Volume 70,2017, Pages 374-381.

FILHO, A. V. et al. Optimization of cationic dye removal using a high surface area-activated carbon from water treatment sludge. **Bulletin of Materials Science**, v. 44, n. 1, 2021.

FONSÊCA, M. Avaliação da adsorção de fármacos presentes em amostras aquosas usando biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar. 2020.

FONSECA, F, G. **SÍNTESE VERDE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE OURO PRODUZIDAS POR EXTRATO DE SEMENTE DE *Eugenia uniflora* L.** 2022. Dissertação (Mestrado em Ciência e engenharia de materiais) – Universidade Federal do Pampa. Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Bagé, 2022.

FILHO *et al.* Eragrostis plana Nees as a novel eco-friendly adsorbent for removal of crystal violet from aqueous solutions. **Environ Sci Pollut Res Int.** 2017 Aug;24(24):19909-19919.

AO *et al.* Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 92, 2018, Pages 958-979.

GEORGIN *et al.* Development of highly porous activated carbon from Jacaranda mimosifolia seed pods for remarkable removal of aqueous-phase ketoprofen, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Volume 9, Issue 4, 2021.

HARO, N. K. Remoção dos fármacos atenolol, paracetamol e ampicilina por adsorção em carvão ativado. p. 131, 2017.

HARO, N.K., Dávila, I.V.J., Nunes, K.G.P. et al. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the adsorption of paracetamol in activated carbon in batch model and fixed-bed column. **Appl Water Sci** 11, 38 (2021).

HOPPEN, M, I. Adsorção e dessorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado de casca de coco de babaçu *in natura* e funcionalizado com hno3. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UFTPR). Programa de Pós-graduação em Ciência e tecnologia ambiental, Curitiba, 2017.

JAWAD, A. H. et al. Insights into the modeling, characterization and adsorption performance of mesoporous activated carbon from corn cob residue via microwave-assisted H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, p. 100688, 2020.

JJAGWE, J. et al. Synthesis and Application of Granular Activated Carbon from Biomass Waste Materials for Water Treatment: A Review. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 6, n. 4, p. 292–322, 2021.

OLIVEIRA, J. T. Estimativa de parâmetros e seleção de modelos através da aplicação de técnicas bayesianas ao processo de adsorção de cafeína: cinética, isoterma e curva de ruptura. 2022.

KÜMMERER, Klaus. Pharmaceuticals in the environment. **Annual review of environment and resources**, v. 35, p. 57-75, 2010.

LEITE, A. B. et al. Activated carbons from avocado seed: optimisation and application for removal of several emerging organic compounds. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 8, p. 7647–7661, 2018.

LIMA, D. R. et al. Removal of amoxicillin from simulated hospital effluents by adsorption using activated carbons prepared from capsules of cashew of Para. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 16, p. 16396–16408, 2019.

LIMA, *et al.*, Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Volume 583, 2019.

LIMA, R. V. CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUOS DE *Tectona grandis*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da madeira) – Universidade Federal de Lavras. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Lavras, MG. 2015,

LIU, L. et al. Adsorption Performance of La(III) and Y(III) on Orange Peel: Impact of Experimental Variables, Isotherms, and Kinetics. **Adsorption Science and Technology**, v. 2021, 2021.

MANSOUR, F., Al-Hindi, M., Yahfoufi, R. et al. The use of activated carbon for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions: a review. **Rev Environ Sci Biotechnol**, 17, 109–145 (2018).

MARONEZE, M. M. et al. A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.

MONTEIRO, G. M.; CARVALHO, E. E. N; VILAS BOAS, E. V. B. Baru (*Dipteryx alata* Vog.): Fruit or almond? A review on applicability in food science and technology, **Food Chemistry Advances**, Volume 1, 2022.

MONTENEGRO, D. et al . Production and characterization of activated carbon from pineapple stubble for removal of methylene blue and surfactants. **J. appl. res. technol**, Ciudad de México, v. 19, n. 5, p. 521-539, 2021.

DAOUDA, M, A et al. Optimal removal of diclofenac and amoxicillin by activated carbon prepared from coconut shell through response surface methodology, **South African Journal of Chemical Engineering**, Volume 38, 2021, Pages 78-89.

NEMET, Y. K. DE S. et al. Obtenção de biocarvões ativados a partir de resíduos de biomassa de baru (*dipteryx alata* vog) e sua aplicação como adsorventes. **DESAFIOS - Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, v. 8, n. 1, p. 130–136, 2021.

NIZAM, N. U. M. et al. The removal of anionic and cationic dyes from an aqueous solution using biomass-based activated carbon. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–17, 2021.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3–27, 1 abr. 2015.

PINELI *et al.* Use of baru (Brazilian almond) waste from physical extraction of oil to produce flour and cookies. **LWT - Food Science and Technology**, v. 60, n. 1, p. 50–55, 2015.

RAO *et al.* Adsorption of five emerging contaminants on activated carbon from aqueous medium: kinetic characteristics and computational modeling for plausible mechanism. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 17, p. 21347-21358, 2021.

LIU *et al.*, "Adsorption Performance of La(III) and Y(III) on Orange Peel: Impact of Experimental Variables, Isotherms, and Kinetics", **Adsorption Science Technology**, vol. 2021, Article ID 7189639, 12 pages, 2021.

RIGUETO, C. V. T.; ALESSANDRETTI, I.; DETTMER, A. Remoção De Contaminantes Emergentes De Águas Residuais Por Adsorção: Um Review. n. July, 2021.

RODRIGUÊS, D, A, S. **Remoção de Antibióticos em Efluentes Secundários Utilizando Fotobiorreatores Microalgas-Bactérias**, 2020. Tese de doutorado (Doutorado em Química) – Universidade federal de ouro preto. Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ-MG/UFOP). Ouro Preto/MG, 2020.

SANTOS, M, J, B. **Aplicação de casca de amendoim ativada com naoh como bioissorvente na remoção de bisfenol a em matriz aquática**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPG3M, Porto Alegre, 2019.

SANO, S.; RIBEIRO, J. Barú: biologia e uso. **Documentos - EMBRAPA Cerrados (Brazil)**, p. 52, 2004.

SCARIA, J. et al. Carbonaceous materials as effective adsorbents and catalysts for the removal of emerging contaminants from water. **Journal of Cleaner Production**, v. 350, p. 131319, maio 2022.

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

SILVA, J. S et al.; Barros, R. S; Cruz, L. O ; ; Cruz, L. O ;Ani, F. N; Salgado, M. F. Produção de carvão ativado da casca do babaçu e sua eficiência no tratamento de água para o consumo humano. **Engenharia Florestal: Desafios, Limites e Potencialidade**. Cap.52,p. 656-685.

SOARES, A. F. S.; SOUZA E SOUZA, L. P. **Contamination of public water supply by emerging pollutants and the right to health**. [s.l: s.n.]. v. 20.

SOARES, V, C. Avaliação das propriedades adsorptivas de carvões ativados produzidos via tratamento termoquímico convencional e não convencional com vistas à remoção de cádmio em meio aquoso.2017. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Belo Horizonte, MG, 2017.

SPALTRO *et al.*, Removal of paracetamol from aqueous solution by activated carbon and silica. Experimental and computational study, **Journal of Contaminant Hydrology**, Volume 236, 2021.

STREIT *et al.*, Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry, **Chemosphere**, Volume 262,2021.

TEIXEIRA, H. DE M. et al. Propriedades Energéticas Do Endocarpo De Baru (Dipteryx Alata Vog.). **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 9, p. 72110–72119, 2020.

THUE, P. S. Institute of Chemistry August 2017 Porto Alegre , RS Institute of Chemistry August 2017 Porto Alegre , RS. n. August, 2017. Universidade Federal Do Paraná Juliano César Rego Ferreira. 2011.

TOCHETTO, et al. "Conversion of Syagrus Romanzoffiana Into High-efficiency Biosorbent for Dye Removal From Synthetic and Real Textile Effluent." **Water, air, and soil pollution**, 233, 252(2022).

UMPIERRES, C, S, A. Utilização de Materiais a base de Biocarbono Ativados derivados da semente de Tucumã, como adsorventes para remoção de contaminantes emergentes.2021. Tese de doutorado (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Ciências dos materiais, Porto Alegre, 2021.

VILLOTA et al. Microwave-assisted of phosphoric Acid- Activated Biomass. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2018, 6 (1), 1318-1326.

WONG *et al.*, Removal of acetaminophen by activated carbon synthesized from spent tea leaves: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies, **Powder Technology**, Volume 338,2018, Pages 878-886.

YEK *et al.*, Microwave steam activation, an innovative pyrolysis approach to convert waste palm shell into highly microporous activated carbon, *Journal of Environmental Management*, Volume 236, 2019,Pages 245-253.

ZHANG, C. et al. Sunflower straw biochar. **BioResources**, v. 12, n. 1, p. 1041–1051, 2017.

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, n. 1, p. 1–17, 2020.

