

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

NILTON FABIANO GELOS MENDES CIMIRRO

**CARVÃO ATIVADO DE CAPIM ANNONI (*Eragrostis plana* Nees) PRODUZIDO POR
PIRÓLISE CONVENCIONAL E ATIVAÇÃO QUÍMICA APLICADO AO
PROCESSO DE REMOÇÃO DE FÁRMACOS**

Bagé/RS

2020

NILTON FABIANO GELOS MENDES CIMIRRO

**CARVÃO ATIVADO DE CAPIM ANNONI (*Eragrostis plana* Nees) PRODUZIDO POR
PIRÓLISE CONVENCIONAL E ATIVAÇÃO QUÍMICA APLICADO AO
PROCESSO DE REMOÇÃO DE FÁRMACOS**

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

Orientador: Dr. Flávio Pavan

Bagé/RS

2020

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) .

C573c Cimirro, Nilton Fabiano Gelos Mendes
Carvão ativado de capim Annoni (*Eragrostis plana* Nees)
produzido por pirólise convencional e ativação química
aplicado ao processo de remoção de fármacos / Nilton Fabiano
Gelos Mendes Cimirro.

84 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM ENGENHARIA, 2020.

"Orientação: Flavio Andre Pavan".

1. Carvão Ativado de Capim Annoni. 2. Pirolise em forno
convencional. 3. Capim Annoni (*Eragrostis plana* Nees). 4.
Remoção de fármacos (ácido acetilsalicílico e diclofenaco de
sódio). I. Título.

NILTON FABIANO GELOS MENDES CIMIRRO

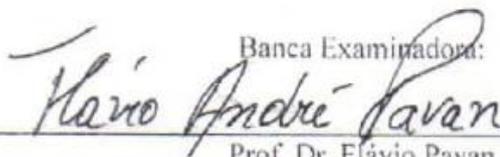
**CARVÃO ATIVADO DE CAPIM ANNONI (*Eragrostis plana* Nees) PRODUZIDO POR
PIRÓLISE CONVENCIONAL E ATIVAÇÃO QUÍMICA APLICADO AO
PROCESSO DE REMOÇÃO DE FÁRMACOS**

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

Área de concentração: Tecnologia de Materiais.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em: 28 de fevereiro de 2020

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Flávio Pavan

Orientador

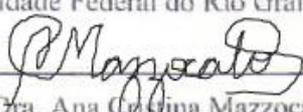
Universidade Federal do Pampa


Prof. Dra. Carolina Ferreira de Matos Jauris

Universidade Federal do Pampa


Dr. Pascal Silas Thue

Universidade Federal do Rio Grande do Sul


Dra. Ana Cristina Mazzocato

Embrapa

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Vera Lucia Mendes e João Nilton Mesa Mendes Cimirro pelo apoio e incentivo aos estudos.

Agradeço a minha namorada Mariene R. Cunha por estar sempre ao meu lado, em todos os momentos, sempre me incentivando e me apoiando.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Flávio Pavan, por sua amizade, confiança e oportunidade que me foi concedida em ser seu orientado desde a graduação até o mestrado e com isso obtive um enriquecimento tanto pessoal quanto profissional.

Agradeço ao Prof. Dr. Eder Lima, pelo suporte oferecido durante a execução do trabalho, pela ajuda na elaboração do artigo.

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

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

Agradeço aos Profs. membros da Banca examinadora pelas valiosas contribuições ao trabalho.

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

**TRABALHO REALIZADO A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NESTA
DISSERTAÇÃO**

Cimirro, N.F.G.M.; Lima, E.C.; Cunha, M.R.; Dias, S.L.P.; Thue, P.S.; Mazzocato, A.C.; Dotto, G.L.; Gelesky, M. A Pavan, F.A. Removal of pharmaceutical compounds from aqueous solution by novel activated carbon synthesized from lovegrass (Poaceae). Environmental Science and Pollution Research, vol. 17, p. 21442-21454, 2020. DOI: 10.1007/s11356-020-08617-3

RESUMO

O presente estudo descreve a síntese, caracterização e aplicação do carvão ativado de Capim Annoni (*Eragrostis plana* Nees) através do método de pirólise em forno convencional e ativação química para remoção de dois compostos farmacêuticos, ácido acetilsalicílico (AAS) e o diclofenaco de sódio (DFC) de solução aquosa. O processo de síntese do carvão ativado de Capim Annoni (CA-EPN 700) consistiu de três etapas principais: ativação química da biomassa precursora com agente ativante ($ZnCl_2$), pirólise em forno tubular convencional com rampa de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ e mantido por 1 hora no patamar de $700^\circ C$ em atmosfera inerte e lixiviação ácida dos compostos inorgânicos. O CA-EPN 700 foi caracterizado pelas técnicas de Análise Elementar (CHN), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Isotermas de Adsorção/dessorção de N_2 , Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR), Método de Titulação de Boehm e Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}). Os ensaios de adsorção dos fármacos (AAS e DFC) no CA-EPN 700 foram realizados pelo procedimento de adsorção em batelada a $25^\circ C$. Importantes parâmetros que podem influenciar na capacidade de adsorção dos fármacos (AAS e DFC) no CA-EPN 700 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 AAS e DFC no CA-EPN 700 foram obtidas em pH 5. A quantidade mínima de massa de CA-EPN 700 necessária para obtenção das máximas capacidades de adsorção para AAS e DFC foram de 60 mg de CA-EPN 700 em 20 mL do adsorbato (AAS e DFC). A condição de equilíbrio foi satisfeita em 60 minutos para ambos compostos farmacêuticos estudados. Os modelos não lineares de equilíbrio Langmuir, Freundlich e Sips foram utilizados para descrever o mecanismo de interação entre adsorvente-adsorbato. O modelo de equilíbrio de Sips foi o que melhor se ajustou ao conjunto de dados experimentais. Baseado no modelo de Sips a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) foi de $221,22 \text{ mg g}^{-1}$ para AAS e $356,78 \text{ mg g}^{-1}$ para o DFC. A cinética de adsorção dos compostos farmacêuticos (AAS e DFC) no CA-EPN 700 foram investigadas utilizando os modelos cinéticos não lineares de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich. O modelo cinético de Pseudo-segunda ordem foi o modelo que melhor descreveu a cinética de adsorção para ambos compostos farmacêuticos objetos de estudo deste trabalho apresentando altos valores de Coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) mais próximos da unidade correspondente e baixos valores para desvio padrão (SD). Os resultados obtidos mostram a

viabilidade da aplicação Capim Annoni como biomassa precursora para síntese de carvão ativado e também mostram que CA-EPN 700 pode ser utilizado para estudos de adsorção de AAS e DFC de solução aquosa.

Palavras-chave: Carvão Ativado de Capim Annoni; Pirolise em forno convencional; Capim Annoni (*Eragrostis plana* Nees); Remoção de fármacos (ácido acetilsalicílico e diclofenaco de sódio).

ABSTRACT

The present study describes the synthesis, characterization and application of Annoni Grass (*Eragrostis Plana* Nees) activated charcoal by conventional pyrolysis method and chemical activation for removal of two pharmaceutical compounds, acetylsalicylic acid (AAS) and sodium diclofenac (DFC) of aqueous solution. The Capim Annoni activated carbon synthesis process (CA-EPN 700) consisted of three main steps: chemical activation of the activating agent precursor biomass (ZnCl_2), pyrolysis in a conventional tubular furnace with $10^\circ\text{C min}^{-1}$ heating ramp and maintained for 1 hour at 700°C in an inert atmosphere and acid leaching of inorganic compounds. CA-EPN 700 was characterized by Elemental Analysis (CHN), Scanning Electron Microscopy (SEM), N_2 Adsorption/Desorption Isotherms, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR), Boehm Titration Method techniques. and Zero Charge Point (pHPCZ). Drug adsorption assays (AAS and DFC) on CA-EPN 700 were performed by batch adsorption procedure at 25°C . Important parameters that influence the adsorption capacity of drugs (AAS and DFC) in CA-EPN 700 were investigated as amount of adsorbent mass, solution pH, contact time between adsorbent and adsorbate, and initial concentration of adsorbate. The maximum adsorption capacity for AAS and DFC in CA-EPN 700 were obtained at pH 5. The minimum amount of CA-EPN 700 mass required to obtain the maximum adsorption capacities for AAS and DFC was 60 mg CA -EPN 700 in 20 mL of adsorbate (AAS and DFC). Equilibrium condition was satisfied within 60 minutes for both pharmaceutical compounds studied. The nonlinear equilibrium models Langmuir, Freundlich and Sips were used to describe the mechanism of interaction between adsorbent-adsorbate. The Sips equilibrium model was the best fit for the experimental data set. Based on the Sips model the maximum adsorption capacity (Q_{max}) was 221.22 mg g^{-1} for AAS and 356.78 mg g^{-1} for DFC. Adsorption kinetics of pharmaceutical compounds (AAS and DFC) in CA-EPN 700 were investigated using the nonlinear kinetic models of Pseudo-first order, Pseudo-second order and Elovich. The Pseudo-second order kinetic model was the model that best described the adsorption kinetics for both pharmaceutical compounds studied in this work presenting high values of adjusted coefficient of determination (R^2_{adj}) closer to the corresponding unit and low values for standard deviation (SD). The results show the viability of Capim Annoni application as precursor biomass for activated carbon synthesis and also show that CA-EPN 700 can be used for AAS and DFC adsorption studies of aqueous solution.

Keywords: Annoni Grass Activated Carbon; Pyrolysis in conventional oven; Annoni Grass (*Eragrostis planes Nees*); Removal of drugs (acetylsalicylic acid and diclofenac sodium).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Possíveis rotas de contaminação dos corpos hídricos pelos compostos farmacêuticos	6
Figura 2- Formula estrutural do Ácido Acetilsalicílico.....	8
Figura 3- Formula estrutural do Diclofenaco de sódio.....	9
Figura 4-Representação esquemática da estrutura interna dos carvões ativados	16
Figura 5- Capimannoni na vegetação campestre nativa	18
Figura 6- Os esquemas perfis de aquecimento e direção na transferência de calor na pirólise em (a) forno tubular e (b) micro-ondas.	21
Figura 7 –Fluxograma das etapas realizadas para síntese do CA-EPN 700.....	24
Figura 8- Distribuição do tamanho de poros (a) e isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (b) do CA-EPN 700.....	31
Figura 9- Micrografia eletrônica da biomassa precursora EPN (A) e do carvão ativado de CA-EPN 700 (B) (ampliação de 1000 x)	33
Figura 10- Espectro de FTIR-ATR da biomassa precursora EPN e do carvão ativado CA-EPN 700	34
Figura 11 – pH _{pzc} do CA-EPN 700.....	37
Figura 12 - Efeito do pH na capacidade de adsorção do (AAS) e (DFC) no CA-EPN 700....	38
Figura 13- Influência da quantidade de massa de adsorvente para adsorção (A) AAS e (B) DFC utilizando CA-EPN 700.....	39
Figura 14- Influência do tempo de contato na adsorção (A) AAS e (B) DFC utilizando CA-EPN 700.....	41
Figura 15 - Curvas cinéticas de adsorção do AAS no CA-EPN 700 com concentração inicial de (A) 200 mg L ⁻¹ e (B) 400 mg L ⁻¹ nas condições: pH =5, massa de CA-EPN 700 de 60 mg e temperatura 25 °C.	43
Figura 16 – Curvas cinéticas de adsorção do DFC no CA-EPN 700 com concentração inicial de (A) 200 mg L ⁻¹ e (B) 400 mg L ⁻¹ nas condições: pH =5, massa de CA-EPN 700 de 60 mg e temperatura 25 °C.	43
Figura 17- Isotermas de equilíbrio de adsorção (A) AAS e (B) DFC utilizando CA-EPN 700.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Características químicas e estruturais do AAS e DFC	22
Tabela 2-Composição elementar da biomassa Precursora (EPN) e do CA-EPN 700.....	30
Tabela 3- Propriedades texturais do CA-EPN 700.....	32
Tabela 4- Determinação da acidez total e basicidade total do CA-EPN 700 obtido pelo método de titulação de Boehm	36
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos de adsorção (AAS) e (DFC) no CA-EPN 700. Condições: $C_0=200$ e 400 mg L^{-1} , $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,0$, massa de CA-EPN 700 =60 mg	44
Tabela 6- Parâmetros das isotermas de equilíbrio de adsorção (AAS) e (DFC) no CA-EPN 700 nas seguintes condições ($\text{pH}=5$; massa de CA-EPN 700= 60 mg, tempo de contato= 60 min e $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$).....	46
Tabela 7- Comparação das capacidades de adsorção Q_{max} (mg g^{-1}) para os compostos farmaceuticos (AAS) e (DFC) para diferentes adsorventes citados na literatura.....	47

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

AAS- Ácido Acetilsalicílico

AINE_s - anti-inflamatório não esteroidais

B.E.T – Método de Brunauer, Emmet e Teller para determinação de área superficial e volume de poros

B.J.H – Método de Barret, Joyner e Halenda para determinação de distribuição do tamanho de poros

CA-EPN 700- Carvão ativado de Capim Annoni (Eragrostis Plana Nees)

C₀ - Concentração inicial do adsorbato em contato com o adsorvente (mg L⁻¹)

C_e - Concentração do adsorbato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L⁻¹)

C_f - Concentração final de adsorbato após estudos de adsorção (mg L⁻¹)

CHN - Análise Elementar (CHN)

DFC- Diclofenaco de Sódio

EPN- Capim Annoni (Eragrostis Plana Nees)

ETAs- Estação de Tratamento de Aguas

ETEs- Estação de Tratamento de Esgoto

IUPAC- União Internacional de Química Pura e Aplicada

KL - Constante de Langmuir (L mg⁻¹)

KF - Constante de Freundlich [mgg⁻¹ (mgL⁻¹)^{-1/nF}]

Ks- Constante de Sips[(mg L⁻¹)^{-1/n}]

K1 - Constante de taxa de adsorção pseudo-primeira ordem (min⁻¹)

K2 - Constante de taxa de adsorção pseudo-segunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹)

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

n_F - Expoente de Freundlich (adimensional).

n_L - Expoente de Liu (adimensional)

n_S - Expoente de Sips (adimensional)

R²_{adj} – Coeficiente de determinação ajustado

rpm – Rotações por minuto

SD - Desvio padrão

q_e - quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg g⁻¹)

q_t - quantidade de adsorbato adsorvido em tempo t (mg g⁻¹),

$\Delta pH = pH_f - pH_i$

α - taxa de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$),

β - constante de dessorção t é o tempo de contato (min).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1.1 A contaminação dos corpos hídricos causada por compostos farmacêuticos	5
3.1.2 Compostos farmacêuticos	5
3.1.2 Ácido Acetilsalicílico	7
3.1.3 Diclofenaco de sódio	8
3.2 Tratamento de águas contaminados por compostos farmacêuticos	9
3.3 Adsorção	9
3.3.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção	10
3.3.1.1 Propriedades morfologias do adsorvente	10
3.3.1.2 pH inicial da solução do adsorbato	11
3.3.1.3 Quantidade de massa de adsorvente	11
3.3.1.4 Concentração inicial do adsorbato	11
3.4 Modelos cinéticos de adsorção	12
3.4.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	12
3.4.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	12
3.4.3 Modelo cinético de Elovich	13
3.5 Isotermas de adsorção	13
3.5.1 Isoterma de Langmuir	13
3.5.2 Isoterma de Freundlich	14
3.5.3 Isoterma de Sips	14
3.6 Carvão Ativado	15
3.6.1 Carvão ativado de biomassa	16
3.6.2 Capim Annoni como biomassa precursora para síntese de carvão ativado	16
3.6.3 Produção de carvão ativado	19
3.6.3.1 Processos de Ativação	19
3.6.3.1.1 Ativação Física	19

3.6.3.1.2 Ativação Química	19
3.6.3.2 Pírolise em forno tubular e micro-ondas	20
4. MATERIAIS E METODOS	22
4.1 Reagentes e Soluções	22
4.2 Obtenção e Preparação da Biomassa Precursora	23
4.3 Síntese do CA-EPN 700	23
4.4 Caracterização do CA-EPN 700	24
4.4.1 Análise Elementar (CHN)	25
4.4.2 Isotermas de Adsorção/dessorção de N ₂	25
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
4.4.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada em Fourier (FTIR- ATR)	25
4.4.5 Método de Titulação de Boehm	26
4.4.5.1 Determinação na acidez total do CA-EPN 700	26
4.4.5.2 Determinação na basicidade total do CA-EPN 700	27
4.4.6 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}) do CA-EPN 700	27
4.4.6 Determinação no Teor de Cinzas do CA-EPN 700	27
4.5 Estudos de Adsorção do AAS e DFC no CA-EPN 700	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1- Caracterização do CA-EPN 700	30
5.1.1 Análise elementar (CHNO) da Biomassa Precursora (EPN) e do CA-EPN 700	30
5.1.2 Determinação da área superficial e porosidade do CA-EPN 700	30
5.1.3 Investigação morfológica da biomassa precursora (EPN) e do CA-EPN 700 obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura	33
5.1.4 Análise de FTIR-ATR da biomassa precursora (EPN) e do CA-EPN	34
5.1.5 Determinação da acidez total e basicidade total do CA-EPN 700	36
5.1.6 Determinação do Ponto de carga zero (pH _{pcz}) do CA-EPN 700	36
5.1.7 Estudos de adsorção do AAS e DFC no CA-EPN 700	37
5.1.7.1 Efeito do pH da solução na adsorção de AAS e DFC	37
5.1.7.2 Efeito da quantidade de massa de adsorvente na adsorção de AAS e DFC	39
5.1.7.3 Efeito do tempo de contato e concentração inicial do AAS e DFC no CA-EPN 700	41
5.1.7.4 Estudos cinéticos de adsorção do AAS e DFC no CA-EPN 700	42
5.1.7.5 Estudos equilíbrio de adsorção do AAS e DFC no CA-EPN 700	45

5.1.8 Comparação do adsorvente CA-EPN 700 na adsorção do AAS e DFC com diferentes adsorventes	47
6. CONCLUSÃO.....	50
7. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	52

1 INTRODUÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos é um dos sérios problemas mundiais (BARCZAK et al., 2018; de LUNA et al., 2017; SELLAOUI et al., 2017a). Diversos trabalhos têm demonstrado que mesmo em baixa concentração, os compostos farmacêuticos podem causar toxicidade e efeitos adversos aos seres humanos. (CHEN et al., 2020; MORONE et al., 2019, LESSA et al., 2018; PARK et al., 2018; BHADRA et al., 2017; SOPHIA et al., 2016; TEO et al., 2016; MPHAAHLELE et al.; 2015)

A preocupação com a presença dos compostos farmacêuticos nos corpos hídricos é devido algumas propriedades intrínsecas dos fármacos tais como alta polaridade e baixa biodegradabilidade (BARCZAK et al., 2018; BHADRA et al., 2017; SELLAOUI et al., 2017a). Estas propriedades intrínsecas conferem aos fármacos um grande potencial para a bioacumulação e alta persistência no meio ambiente (MORONE et al 2019, SOPHIA e LIMA, 2018; LEE et al., 2017; LAROUS E MENIAL., 2016).

O tratamento tradicional que é realizado nas estações de tratamento de águas (ETAs) são ineficientes na remoção dos fármacos (AYOUB et al., 2019; HASANZADEH et al., 2019; OUASFI et al.; 2019; BARCZAK et al 2018; PARK et al., 2018; YIN et al., 2018).

Diferentes processos de tratamento de águas contaminados por compostos farmacêuticos vem sendo empregados tais como: processos oxidativos avançados (POAs) (CUERDA-CORREA et al., 2020; WANG e ZHUAN, 2020; ANJALI E SHANTHAKUMAR, 2019; CAPODAGLIO, 2017), filtração por membranas (CHEN et al., 2020; IRANI e AMOLI-DIVA, 2020; ZYŁŁA et al., 2019, ROSMAN et al., 2018), fotocatalise (AYOUB et al., 2019; BELHOUCHE et al., 2019), ozonização (CHEN et al.; 2019; TROUSIL et al., 2018), e adsorção com carvão ativado (HASANZADEH et al., 2019; PAREDES-LAVERDE et al., 2019; de LUNA et al., 2017; SELLAOUI et al., 2017b; dos REIS et al., 2016a). Dentre esses diversos métodos, a adsorção tem se destacado como um promissor método de tratamento águas contaminadas por fármacos devido à sua alta eficiência, seletividade, confiabilidade, facil operação, baixo custo, simplicidade e possibilidade de reutilizar e reciclar o adsorvente (HOPPEN et al., 2019; PAREDES-LAVERDE et al., 2019; LONAPPAN et al., 2018; MARTÍN et al., 2018; BHADRA et al 2017; YU et al., 2016).

O carvão ativado é o adsorvente mais amplamente empregado para processos de remoção de poluentes orgânicos de solução aquosas tais como os fármacos, devido as suas excelentes propriedades adsorventes (HOPPEN et al., 2019; MARQUES et al., 2017; dos

REIS et al., 2016a; THUE et al., 2016;). A alta capacidade de adsorção do carvão ativado está relacionada com as características físico-química do carvão tais como imensa área superficial, alta porosidade e presença de vários grupos funcionais em superfície (SALEEM et al., 2019; HOPPEN et al., 2019; WANG et al., 2018; dos REIS et al., 2016a; THUE et al., 2016, 2017; PUCHANA-ROSETO et al., 2016). Estas propriedades intrínsecas do carvão ativado são dependentes do tipo de material precursor empregado na síntese e bem como às condições experimentais aplicadas durante o processo de produção do carvão ativado (SALEEM et al., 2019; VOLPERTS et al., 2019; GONZÁLEZ-GARCÍA et al., 2018; THUE et al., 2017; PUCHANA-ROSETO et al., 2016).

O carvão ativado pode ser sintetizado por uma gama de diferentes matérias-primas (SALEEM et al., 2019; UNER e BAYRAK, 2018; ZHANG et al., 2017). Na literatura são encontrados diversos estudos envolvendo a utilização de biomassas precursoras para a síntese de carvão ativado tais como: casca de laranja, casca de amendoim, casca de romã, casca de café, bagaço de cana de açúcar, bagaço de azeitona, semente de abacate, resíduo de café, resíduo de bambu, entre muitas outras biomassas precursoras (GARG et al., 2019; HASANZADEH et al., 2019; PAREDES-LAVERDE et al., 2019; SALEEM et al., 2019; WEI et al., 2019; DHELIPAN et al., 2017; JUNG et al., 2017; RATTANAPAN et al., 2017)

No presente estudo é proposto a utilização do Capim Annoni como biomassa precursora para a fabricação de carvão ativado por pirólise convencional e ativação química. Capim Annoni é conhecido botanicamente como *Eragrostis plana* Nees da família das *poaceas*, uma gramínea atóxica, fibrosa e muito e abundante nos campos sulinos do Rio Grande do Sul. O carvão ativado de Capim Annoni (CA-EPN 700) foi aplicado como adsorvente para remoção dos fármacos Ácido acetilsalicílico (AAS) e Diclofenaco de sódio (DFC) de solução aquosa.

OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral sintetizar carvão ativado de Capim Annoni pelo método de pirólise convencional e ativação química visando sua aplicação como adsorvente para a remoção de ácido acetilsalicílico e diclofenaco de sódio de meio aquoso.

2.2 Objetivos Específicos

O presente trabalho tem como objetivos específicos:

- Sintetizar o carvão ativado de Capim Annoni pelo método de pirólise em forno convencional e ativação química.
- Caracterizar o carvão ativado de Capim Annoni (CA-EPN 700) por meio das técnicas analíticas: Análise Elementar (CHN), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ utilizando os métodos (BET) e (BJH), Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR), método de titulação de Boehm e ponto de carga zero (pH_{PCZ});
- Estudar a capacidade adsorptiva do CA-EPN 700 para remoção do AAS e DFC por procedimento em batelada.
- Investigar a influência dos parâmetros de adsorção: efeito do pH da solução, quantidade de massa de adsorvente, tempo de contato entre adsorvente e adsorbato e concentração inicial do adsorbato.
- Investigar a cinética de adsorção dos compostos farmacêuticos (AAS e DFC) no CA-EPN 700 aplicando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich

- Investigar o equilíbrio de adsorção dos compostos farmacêuticos (AAS e DFC) no CA-EPN 700 empregando os modelos não lineares de equilíbrio Langmuir, Freundlich, Sips e ajustando esses modelos teóricos aos dados experimentais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.1 A contaminação dos corpos hídricos causada por compostos farmacêuticos

A contaminação dos corpos hídricos é um dos sérios problemas mundiais e requer soluções imediatas (BARCZAK et al., 2018; de LUNA et al., 2017; NCIBI e SILLANPÄÄ, 2017). Diversos trabalhos têm demonstrado que os compostos farmacêuticos mesmo em baixas concentrações na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou ng.L^{-1} , podem causar toxicidade e efeitos adversos aos seres humanos e ao meio ambiente. (HOPPEN et al., 2019; OUASFI et al., 2019; LONAPPAN et al., 2018; SIVARAJASEKAR et al., 2018; YIN et al., 2018; LEE et al., 2017; LAROUS e MENIAI., 2016; YU et al., 2016)

A preocupação com relação à presença dos produtos farmacêuticos nos corpos hídricos é devida algumas propriedades intrínsecas dos fármacos tais como alta solubilidade em água e baixa biodegradabilidade (LESSA et al., 2018; LEE et al., 2017; LAROUS e MENIAI., 2016). Estas propriedades conferem aos fármacos alta persistência no meio ambiente e um grande potencial para a bioacumulação (LESSA et al., 2018; WONG et al., 2018; ROSMAN et al., 2018; HASAN et al. 2016.; TEO et al., 2016).

Na literatura são encontrados uma série de efeitos adversos causados pela presença dos compostos farmacêuticos nos corpos hídricos que são: toxicidade aguda e crônica, sérios distúrbios aquático de flora e fauna, riscos para saúde humana, bioacumulação na cadeia alimentar, desenvolvimento de resistência de microbios patogênicos e genotóxicos, surgimento de superbacterias, distúrbios endócrinos e hormonais, aumento da incidência de câncer de mama e testículos, infertilidade humana e causar efeito teratogênico e embriotóxico (CUERDA-CORREA et al., 2020; WANG e ZHUAN, 2020; FELIS et al., 2020; HOPPEN et al.; 2019; LUJÁN-FACUNDO et al., 2019.; WANG et al., 2019; LEE et al., 2017; SECONDES et al., 2014) .

3.1.2 Compostos farmacêuticos

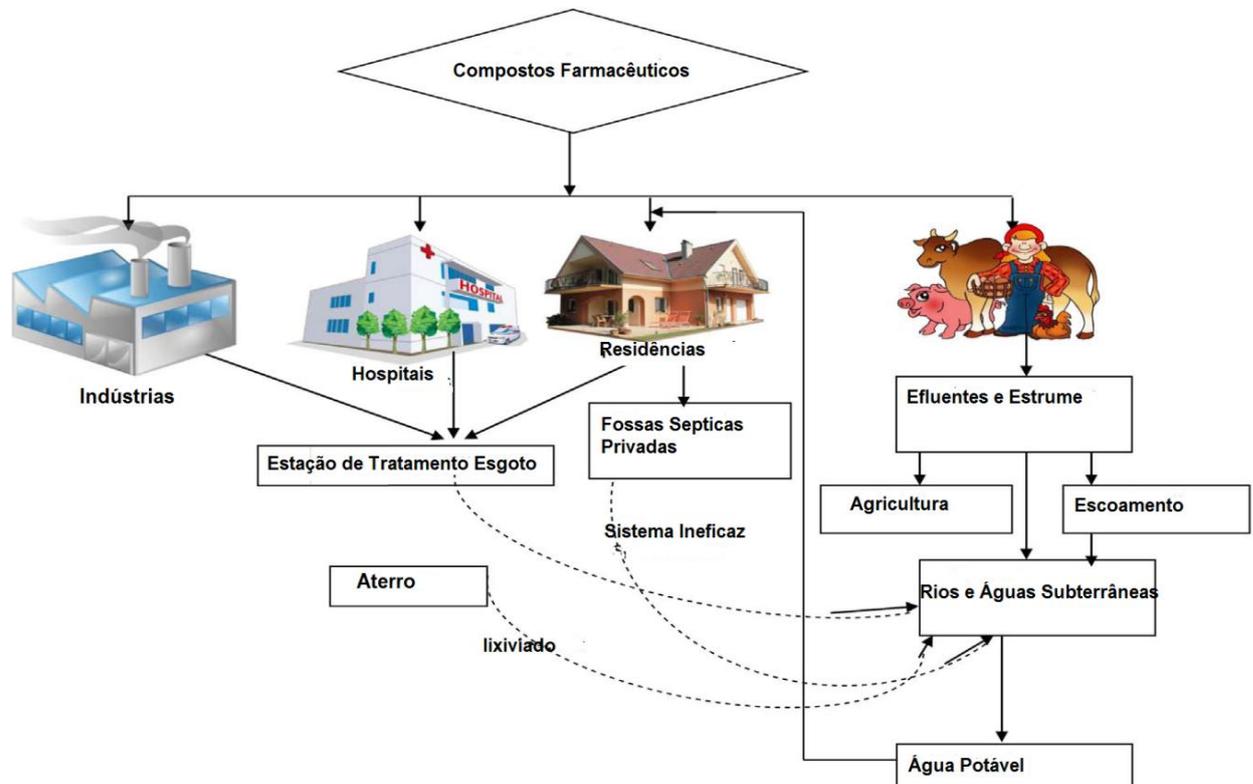
Os compostos farmacêuticos são substâncias biologicamente ativas, desenvolvidas para prevenção, diagnóstico e tratamento de doenças em seres humanos e animais (WANG e ZHUAN, 2020; LUJÁN-FACUNDO et al., 2019; WANG et al., 2019; ROSMAN et al., 2018; BHADRA et al., 2017; LEE et al., 2017; LAROUS E MENAI, 2016). Estes compostos

podem ser classificados de acordo com o seu propósito como, por exemplo, analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos, antidepressivos, anti-epilépticos, gastrointestinais, β -bloqueadores, reguladores lipídicos e outros (ANJALI E SHANTHAKUMAR, 2019; BASHER, 2018; KANAKARAJU et al., 2018; LEE et al.; 2017).

Os compostos farmacêuticos, após sua administração, são parcialmente metabolizados e eliminados pelo nosso organismo na forma de seus metabolitos através das fezes e urina, em concentrações variadas (TROUSIL et al., 2018; MPHABLELE et al., 2015). Cerca de 50% a 90% da concentração de um fármaco é eliminado de nossos organismos de forma inalterada e permanecendo persiste no meio ambiente, sendo que apenas alguns compostos farmacêuticos são degradados biologicamente ou quimicamente (BILA e DEZOITE, 2003).

A presença dos compostos farmacêuticos nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) também são decorrentes do descarte inadequado de medicamentos vencidos que não foram utilizados, resíduos industriais, esgotos hospitalares e domésticos (CUERDA-CORREA et al., 2020; HOPPEN et al., 2019; PAREDES-LAVERDE et al., 2019; WANG et al., 2019; KANAKARAJU et al., 2018; DESTRIEUX et al 2017; TEO et al., 2016;). A Figura 1 apresenta as possíveis rotas de contaminação dos corpos hídricos pelos compostos farmacêuticos.

Figura 1- Possíveis rotas de contaminação dos corpos hídricos pelos compostos farmacêuticos



Fonte: Figura adaptada de Sophia e Lima 2018

O tratamento esgoto tradicional realizado nas ETEs são ineficazes na completa eliminação dos compostos farmacêuticos e conseqüentemente, muitos desses fármacos e seus metabólitos acabam passando pelo sistema tratamento tradicional e acabam chegando em águas naturais podendo ser encontrados em águas superficiais, lençóis freáticos e até mesmo águas potáveis (IRANI e AMOLI-DIVA, 2020; CUERDA-CORREA et al., 2020; WANG et al., 2019; PAREDES-LAVERDE et al., 2019; HOPPEN et al., 2019; SOPHIA e LIMA 2018; LEE et al.; 2017; TEO et al., 2016) .

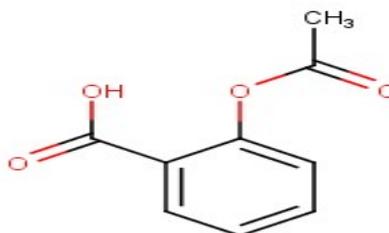
O tratamento tradicional que é realizado nas Estações de Tratamento de Águas (ETAs) são ineficientes na remoção dos compostos farmacêuticos (CUERDA-CORREA et al 2020; PAREDES-LAVERDE et al., 2019; ROSMAN et al., 2018; BHADRA et al., 2017). Cabe destacar que no Brasil ainda não existe uma legislação que estabeleçam os limites máximos desses compostos nos corpos hídricos.

3.1.2 Ácido Acetilsalicílico

O ácido acetilsalicílico (AAS) ou aspirina é um dos compostos farmacêuticos mais utilizado em todo o mundo, sendo prescrito como analgésico, antipirético, antiagregante plaquetário e anti-inflamatório, sendo comercializado sem a necessidade de receita médica (BÓ et al., 2019; HOPPEN et al., 2018). O ácido acetilsalicílico é um medicamento anti-inflamatório não esteróide (AINES), comumente utilizado no alívio de dores de cabeça, artrite, reumatismo e prevenção de acidentes cardiovasculares. (BÓ et al., 2019; HOPPEN et al., 2018, TEO et al., 2016). Devido ao seu alto consumo conseqüentemente uma enorme quantidade de AAS é produzida. A produção global anual do ácido acetilsalicílico é aproximadamente cerca de 35000 toneladas métricas (JUNG et al., 2019). Após consumo, o AAS é metabolizado pelo nosso organismo e excretado na forma de urina e fezes. O tratamento convencional que é realizado nas ETEs são ineficientes na completa remoção destes compostos e conseqüentemente o AAS e seus metabólitos acabam chegando aos corpos hídricos, sendo detectados em amostras de águas superficiais, lençóis freáticos e água potável (JUNG et al., 2019). Embora o AAS e seus metabólitos sejam detectados em baixa concentração na faixa de ng/L, eles ainda representam uma séria ameaça ao ecossistema aquático e aos seres humanos devido a sua alta solubilidade em água, alta resistência a degradação biológica e alta persistência no meio ambiente (JUNG et al., 2019).

A fórmula estrutural do ácido acetilsalicílico é apresentada na figura 2.

Figura 2- Formula estrutural do Ácido Acetilsalicílico



Fonte: marvinsketch Freeware version 17.8

3.1.3 Diclofenaco de sódio

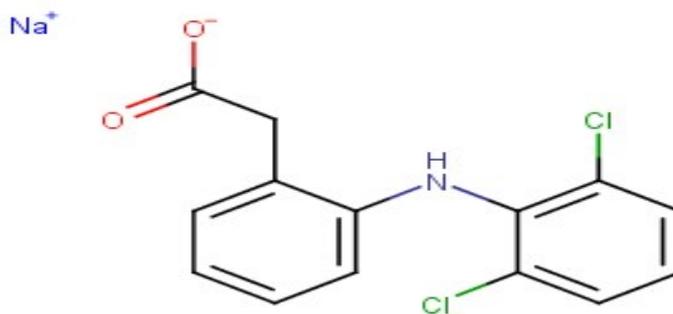
O diclofenaco de sódio (DFC) é um dos medicamentos mais utilizados em todo mundo, com a produção global anual de 940 toneladas (ZHOU et al., 2018; de LUNA et al., 2017). Após consumo, o DFC é principalmente metabolizado pelo corpo humano na forma de seus metabólitos hidroxilados e metoxilados e eliminado através da urina.

As estações de tratamento de esgoto (ETEs) são incapazes de remover completamente o DFC (apenas 21-40% de remoção) e conseqüentemente o diclofenaco de sódio e seus derivados alcançam corpos hídricos, sendo encontrado em água superficiais, lençóis freáticos e até mesmo em amostras de água potável (ZHOU et al., 2018; de LUNA et al., 2017).

A Exposição crônica do DFC tem efeitos adversos para animais aquáticos e humanos (BARCZAK et al., 2018). Aos seres humanos a exposição crônica ao DFC pode causar alterações hemodinâmicas ou tumores da tireóide (HASAN et al., 2016). Em algumas espécies de peixes salmonídeos (truta marron) a exposição ao DFC afetou adversamente essas espécies, no rim, brânquias e fígado com concentração detectada de 0,5 mg L⁻¹ em águas superficiais (de LUNA et al., 2017). O DFC, também tem sido associado a mortalidade de algumas espécies de abutres em todo o continente asiático. (BARCZAK et al. 2018; de LUNA et al., 2017; SECONDES et al., 2014).

A Ingestão de água contaminada com diclofenaco de sódio pode resultar em citotoxicidade do fígado e rim, dano gastrointestinal, disfunção de plaquetas e convulsão para humanos (de LUNA et al., 2017). Na figura 3 é apresentada a fórmula estrutural do Diclofenaco de sódio.

Figura 3- Fórmula estrutural do Diclofenaco de sodio



Fonte: marvinsketch Freeware version 17.8

3.2 Tratamento de águas contaminados por compostos farmacêuticos

O desenvolvimento de técnicas adequadas para o tratamento de águas contaminadas por compostos farmacêuticos têm despertado grande interesse de diversos pesquisadores, já que estes compostos podem causar toxicidade e efeitos adversos para o meio ambiente e para saúde humana (CUERDA-CORREA et al., 2020; ROSMAN et al., 2018; BHADRA et al., 2017; LEE et al., 2017; TEO et al., 2016). Vários métodos para tratamento de águas contaminadas por compostos farmacêuticos vêm sendo empregados tais como: processos oxidativos avançados (POAs), fotocatalise, fotodegradação, filtração por membrana, ozonização e adsorção com carvão ativado (CUERDA-CORREA et al 2020; IRANI e AMOLI-DIVA, 2020; AYOUB et al., 2019; CHEN et al., 2019; HASANZADEH et al., 2019; WANG et al., 2019). Dentre as diversas técnicas de tratamento, a adsorção tem se destacado como um promissor método de tratamento águas contaminadas por fármacos devido à sua alta eficiência, seletividade, confiabilidade, simplicidade, facilidade de operação, baixo custo e possibilidade de reutilizar e reciclar o adsorvente (HOPPEN et al., 2019; BARCZAK et al., 2018; LONAPPAN et al., 2018; MARTÍN et al., 2018; de LUNA et al., 2017, BHADRA et al., 2017; TEO et al., 2016; YU et al., 2016).

Neste sentido o presente trabalho, abordará o processo de adsorção para remoção de compostos farmacêuticos de solução aquosa.

3.3 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa que envolve o acúmulo de substâncias na interface de duas fases como líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido, líquido-

sólido (GRASSI et al., 2012). A espécie que se adere na superfície do material é chamado de adsorbato e a superfície sólida no qual o adsorbato fica retido é denominado de adsorvente (do NASCIMENTO et al., 2014a). Devido às diferentes forças de interação envolvidas entre superfície do adsorvente e as moléculas do adsorbato, adsorção pode ser classificada em: fisissorção (adsorção física) e quimissorção (adsorção química) (do NASCIMENTO et al., 2014b).

Na fisissorção ocorrem interações fracas entre superfície do adsorvente e as moléculas do adsorbato através de forças de Van der Waals (do NASCIMENTO et al., 2014a). A fisissorção ocorre normalmente em baixas temperaturas, a taxa de adsorção é rápida e o processo de adsorção reversível (LIU et al., 2019). Já na quimissorção há a formação de uma ligação química (geralmente covalente) entre a molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente (do NASCIMENTO et al., 2014b). A quimissorção, geralmente ocorre em altas temperaturas e o processo de adsorção pode ser irreversível. (LIU et al., 2019). Além, disso na quimissorção as forças de interação entre a superfície do adsorvente e as moléculas do adsorbato são relativamente superiores quando comparadas às forças de interação entre adsorvente e adsorbato presentes na fisissorção.

3.3.1 Fatores que influenciam no processo de adsorção

A Eficiência no processo de adsorção vai depender de diversos fatores como, por exemplo, morfologia do adsorvente, pH da solução do adsorbato, quantidade de massa de adsorvente, tempo de contato entre adsorvente e adsorbato, concentração inicial do adsorbato (LIMA et al., 2015).

3.3.1.1 Propriedades morfológicas do adsorvente

A seleção adequada de um material adsorvente é fator determinante na eficiência do processo de adsorção (LIMA et al., 2015a). Para tal, deve-se considerar a capacidade de adsorção, seletividade, disponibilidade e custo do adsorvente .

As propriedades texturais dos adsorventes como, por exemplo, área superficial, volume e tamanho de poros são fatores de suma importância na eficiência do processo de adsorção. (LIU et al., 2019). A porosidade total do adsorvente pode ser classificada através do diâmetro de poros. Segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), material microporoso apresentam tamanho de poros menor que 2 nm, os

mesoporos possuem tamanho de poros variando entre 2 a 50 nm e os macroporos possuem tamanho de poros maior que 50 nm . Cabe destacar que a eficiência no processo de adsorção vai depender do tamanho da dimensão da molécula de adsorbato de interesse. Se a moléculas de adsorbato for de tamanho pequeno são eficientemente adsorvidas pelos microporos, enquanto que moléculas maiores de adsorbato são adsorvidas preferencialmente pelos mesoporos (LIMA et al., 2015a).

3.3.1.2 pH inicial da solução do adsorbato

O pH do meio é um dos fatores mais importante no processo de adsorção. Dependendo das propriedades físico-químicas do adsorvente e adsorbato, ao variarmos o pH da solução podemos influenciar na capacidade de adsorção (LIMA et al., 2015a). Ao variarmos o pH da solução, os sítios ativos do adsorvente podem ser protonados ou desprotonados, e portanto, podendo afetar no mecanismo de interação entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente e assim podendo influenciar na sua capacidade de adsorção (LIMA et al., 2015a).

3.3.1.3 Quantidade de massa de adsorvente

A quantidade de massa de adsorvente é outro fator que pode influenciar na capacidade de adsorção. Quanto maior for à quantidade de massa de adsorvente utilizada durante o processo adsorção, maior será área de superfície de contato e maior será quantidade de sítios ativos disponíveis para interação entre adsorvente e adsorbato, por consequência favorecendo a eficiência do processo adsorção, até um determinado limite (BORTOLUZZI, 2015).

3.3.1.4 Concentração inicial do adsorbato

Quanto maior for à concentração inicial do adsorbato, maior será a capacidade de adsorção (q). Este comportamento é atribuído ao surgimento de uma força motriz produzida com o aumento da concentração inicial do adsorbato, sendo essa força capaz de superar a resistência de transferência de massa do adsorbato entre a fase líquida e fase sólida, possibilitando uma maior quantidade adsorvida (q) (LIMA et al., 2015a). Entretanto, quando os sítios ativos do adsorvente tiverem saturados, a porcentagem de remoção pode reduzir (BAZZO, 2015).

3.4 Modelos cinéticos de adsorção

O estudo cinético de adsorção é uma ferramenta importante no tratamento de efluentes aquosos, pois fornece valiosas informações a respeito do mecanismo de adsorção em um determinado sistema (KASPERISKI, 2017). Neste estudo foram empregados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e elovich.

3.4.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem baseia-se na capacidade de adsorção do sólido, sendo comumente empregado para descrever sistemas de adsorção sólidos/líquidos (LAGERGREN, 1898). Este modelo pode ser descrito na sua forma não linear conforme apresentado na Equação 1.

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

Onde q_t é a quantidade de adsorbato adsorvido em tempo t (mg g^{-1}), q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), K_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), t é o tempo de contato (min). Em vários casos, este modelo não se aplica a toda a faixa de tempo de contato, sendo geralmente empregado para adsorção que ocorram nos 30 minutos iniciais do tempo de contato.

3.4.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem desenvolvido por Blanchard (BLANACHARD et al., 1984). Este modelo prevê que o comportamento de adsorção ocorre sobre toda a faixa de tempo de contato e indica que capacidade de adsorção do sólido é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no adsorvente. Este modelo pode ser representado na sua forma não linear conforme demonstrado na Equação 2.

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

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

3.4.3 Modelo cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich envolve o processo de quimissorção. Este modelo é freqüentemente utilizado para sistemas em que a superfície do adsorvente é heterogênea (LIMA et al., 2015b). Esse modelo pode ser representado na forma linear e apresentado na equação 3.

$$q_t = \frac{1}{\beta}(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}(t) \quad (3)$$

Onde q_t é a quantidade de adsorbato adsorvido em tempo t (mg g^{-1}), α é a taxa de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), β é a constante de desorção t é o tempo de contato (min).

3.5 Isotermas de adsorção

As Isotermas de adsorção expressam a relação entre a quantidade de adsorbato adsorvida (q_e) e a concentração remanescente na solução após o equilíbrio ser atingido (c_e) em uma temperatura constante (LIMA, et al 2015b). Através das isotermas de adsorção podemos calcular a quantidade de adsorbato que o adsorvente consegue adsorver. As isotermas de equilíbrio de adsorção são importantes ferramentas, pois fornecem informações sobre afinidade do adsorvente, mecanismo de adsorção e propriedades superfície do adsorvente (BAZZO, 2015).

Existem diversos modelos que analisam os dados experimentais das isotermas de equilíbrio de adsorção. Neste trabalho foram empregados os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips.

3.5.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir baseia-se nos seguintes pressupostos: os adsorbatos são adsorvidos quimicamente por um número fixo e bem definidos de sítios ativos, cada sítio

ativo só pode reter uma única espécie de adsorbato; todos os sítios têm energia equivalente e não há interação entre as espécies adsorvidas (LAGMUIR et al., 1918).

A isoterma de Langmuir é representada pela equação 4:

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

Onde qe é a quantidade de adsorbato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), Ce é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}), KL é a constante de Langmuir (L mg^{-1}), $Q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}) assumindo uma única camada de recobrimento do adsorbato sobre a superfície do adsorvente.

3.5.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich considera que adsorção é exponencial e infinita não ocorrendo à saturação do adsorvente. Este modelo empírico é amplamente utilizado a adsorção de múltiplas camadas, sendo que as energias dos os sítios ativos não são as mesma (FREUNDLICH, 1906).

Esse modelo é expresso pela Equação 5:

$$qe = KF \cdot Ce^{1/nF} \quad (5)$$

Onde qe é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), KF é a constante de Freundlich [$\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/nF}$], Ce é a concentração do adsorbato em equilíbrio (mg L^{-1}) e nF é o expoente de Freundlich (adimensional).

3.5.3 Isoterma de Sips

O modelo de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Em baixas concentrações de adsorbato esse modelo assume a forma de adsorção de Freundlich, enquanto que em altas concentrações assume a forma de adsorção de Langmuir em monocamadas (SIPS, 1948). Esse modelo é representado pela equação 6:

$$qe = \frac{Q_{max} \cdot K_S \cdot Ce^{1/n}}{1 + K_S \cdot Ce^{1/n}} \quad (6)$$

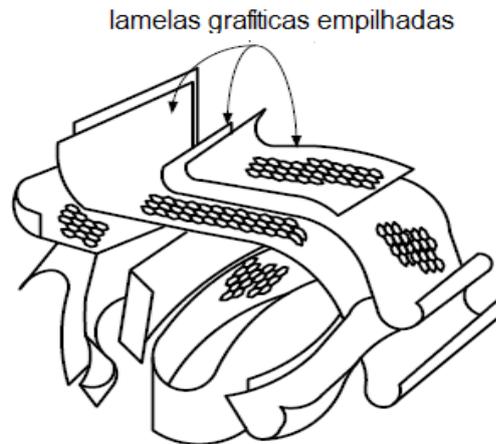
Onde $Q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), K_S é a constante de Sips [$(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$], C_e é a concentração do adsorbato em equilíbrio (mg L^{-1}) e n é o expoente de Sips (adimensional).

3.6 Carvão Ativado

O carvão ativado tem uma vasta aplicação sendo comumente utilizados no tratamento de águas e efluentes, na remoção de poluentes tóxicos, na purificação de gases, na forma de catalisador ou suporte de catalisador, material de eletrodo, capacitor e etc. (UNER e BAYRAK, 2018, PLAZA-RECOBERT et al., 2017; ERDEM et al., 2016).

O Carvão ativado é um dos adsorventes mais amplamente empregados para remoção de poluentes tóxicos em solução aquosa tais como fármacos, devido as suas excelentes propriedades adsorventes (OGINNI et al., 2019; de LUNA et al., 2017; NCIBI e SILLANPÄÄ, 2017; PUCHANA-ROSETO et al., 2016;). O termo carvão ativado basicamente é referido como um material carbonáceo, com alta porosidade, alta estabilidade físico-química, com alta capacidade de adsorção, alta resistência mecânica, imensa área superficial, com alto grau de reatividade em sua superfície. (GONZÁLEZ-GARCÍA et al., 2018; YAHYA et al., 2015). O carvão ativado, também apresenta uma forma microcristalina, amorfo, não grafítica, constituído de quantidade considerável de heteroátomos (O, H, N, P, S,) ligado aos átomos de C. Dentre os quais o principal heteroátomo é o O, que pode estar ligado na forma de diversos grupos funcionais, os quais podem influenciar nas características físico-químicas do carvão ativado (YAHYA et al., 2015). Além disso, o carvão ativado é composto de lamelas grafíticas microcristalinas empilhadas de forma irregular e intercaladas com estrutura de carbonos aromáticos não grafíticas contendo heteroátomos todos amassado em uma estrutura tridimensional de orientação aleatória, os espaços vazios entre essas lamelas formam a porosidade do carvão (OLIVEIRA e FRANCA, 2016). Na figura 4 é apresentado a representação esquemática da estrutura interna dos carvões ativados.

Figura 4-Representação esquemática da estrutura interna dos carvões ativado



Fonte: Figura adaptada de Oliveira e Franca, 2016

3.6.1 Carvão ativado de biomassa

Nos últimos anos, diversos pesquisadores tem focado no desenvolvimento de carvões ativados de baixo custo a partir de vários subprodutos, como alternativa aos carvões ativados caros à base de madeira e carvão (SALEEM et al., 2019; BAYTAR et al., 2018; UNER e BAYRAK, 2018; ERDEM et al., 2016). As biomassas são materiais de baixo custo, abundantes e prontamente disponíveis (GONZALEZ-GARCIA, 2018; ERDEM et al., 2016). Na literatura são encontrados diversos trabalhos envolvendo a utilização de biomassas precursoras para a síntese de carvões ativados tais como: 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, entre muitas outras biomassas precursoras (GARG et al., 2019; HASANZADEH et al., 2019; PAREDES-LAVERDE et al., 2019; SALEEM et al., 2019; WEI et al., 2019; BAYTAR et al., 2018; JUNG et al., 2017.; RATTANAPAN et al., 2017; GEORGINA et al., 2015). Neste sentido, um material que poderia ser utilizado como biomassa precursora para obtenção de carvão ativado é o capim Annoni.

3.6.2 Capim Annoni como biomassa precursora para síntese de carvão ativado

O capim Annoni (*Eragrostis plana* Nees) é uma poaceae exótico tropical, perene, estival, oriundo da África do Sul, que foi introduzido acidentalmente no Brasil em meados de 1950, como contaminante de sementes forrageiras (BITTENCOURT et al., 2017; GUIDO et al., 2017; GUIDO e PILLAR, 2017; FILHO et al., 2017; FIORENZA et al., 2016; BARBOSA et al., 2013;). Apesar do *E. plana* ter adentrado em nosso país como contaminante de sementes

importadas de outras espécies forrageiras como o Capim de Rhodes (*Chloris gayana* Kunth), o Grupo Rural Annoni, de Sarandi-RS, passou a cultivar e comercializar suas sementes, promovendo o como uma excelente forrageira, devido sua boa produção folhagem, mesmo sob condições adversas, como geadas, indisponibilidade de água e elevada lotação animal (BARCELOS e BONETTI, 2019; GUIDO e PILLAR, 2017; FIORENZA et al., 2016; FAVARETTO et al., 2014; GONÇALVES, 2014;). Este fato incentivou diversos pecuaristas a semeá-lo em seus campos, contribuindo para sua infestação. Entretanto, depois de realizadas avaliações agronômicas e bromatológicas constatou-se que *E. plana* era inadequado para utilização em pastagens devido à baixa palatabilidade aos animais, baixa valor nutricional e à elevada resistência á tração mecânica, causando perda de peso e desgaste na dentição dos animais (BITTENCOURT et al., 2017; FILHO et al., 2017; GONÇALVES, 2014). Em 1979, o Ministério da Agricultura proibiu a comercialização, transporte, importação e exportação de sementes e mudas de *E. plana* no Brasil (BARCELOS e BONETTI, 2019; GUIDO E PILLAR, 2017; BARBOSA et al., 2013).

Atualmente o *E. Plana* é considerado uma erva daninha dos campos brasileiros sendo evidenciado em diversos do país (BITTENCOURT et al., 2017; FILHO et al., 2017; GUIDO et al., 2017). No Rio Grande do Sul, área afetada supera um milhão de hectares (BITTENCOURT et al., 2017).

A Expansão e dominância do *E. Plana* é favorecida pelo pastejo seletivo dos animais que preferem ingerir forrageiras nativas, de maior valor nutritivo e mais fácil de serem colhidas em comparação ao capim Annoni, que apresenta elevados teores de fibra em relação pastagens naturais, os animais tendem em consumi-los em ultimo caso, quando não outra opção de pastejo, necessitando de muita força e movimentação lateral para isso (GONÇALVES, 2014). Nesta situação de pastejo seletivo, o *E. Plana* cresce em baixa competitividade com outras forrageiras nativas desenvolvendo-se e produzindo grande quantidade de sementes (MEDEIROS et al., 2009). Além disso, o *E. Plana* apresenta outras características que favorecem a sua alta competitividade, como por exemplo, rápido crescimento, longa fase reprodutiva, efeito alelopático ao prejudicar na germinação de sementes de forrageiras nativas, raízes profundas que favorecem na captação de água e nutrientes, alta produção de sementes de pequeno tamanho com alta capacidade germinativa e de fácil dispersão e a formação de grandes bancos de sementes no solo. (BAGGIO et al., 2018; GUIDO et al., 2017; FIORENZA et al., 2016; BARBOSA et al., 2013;).

Um único indivíduo de *E. Plana* pode produzir até 10.000 sementes que podem permanecer viáveis no banco de sementes por mais de dez anos. (BARCELOS e BONETTI,

2019). Devido ao pequeno tamanho das sementes do E. Plana, a dispersão é facilitada pela ação do vento, cursos de água, fezes dos animais, pelo transporte dos animais, onde as mesmas se nos colam pelos e cascos dos animais e nos maquinários e veículos automotores (GONZÁLEZ, 2017).

O controle do E. Plana é extremamente difícil, após o seu estabelecimento em áreas de pastagem nativa, ele permanece na área afetada, mesmo após a aplicação de herbicidas, devido ao longo período de dormência das sementes no solo proporcionando sua reinfestação continua (GOULART et al., 2009).

Os impactos causados pela invasão do E. Plana nos campos naturais são: substituição total da vegetação nativa, perda de diversidade biológica de flora e fauna. Também causam impactos sociais e econômicos decorrentes da redução da capacidade produtiva das áreas rurais e nos custos no controle do E. Plana. (REIS et al., 2008). A Figura 5 evidencia a presença do capim Annoni na pastagem nativa.

Figura 5- Capim Annoni na vegetação campreste nativa



Fonte: Autor, 2020

3.6.3 Produção de carvão ativado

O carvão ativado pode ser produzido através de dois processos: ativação física ou química (BEDIA et al., 2018; UNER e BAYRAK, 2018; ERDEM et al., 2016). A carbonização ou pirólise pode ser realizada em forno tubular (convencional) ou micro-ondas.

3.6.3.1 Processos de Ativação

3.6.3.1.1 Ativação Física

No processo de ativação física, inicialmente a biomassa precursora é carbonizada (pirólisada) em atmosfera inerte (500–650°C) produzindo um biochar (BEDIA et al., 2018). Durante essa etapa, ocorre a decomposição térmica da biomassa precursora, onde são removidos a maior parte dos compostos voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂, CH₄), produzindo um carvão com estrutura rudimentar de poros (poros muito pequenos e fechados) (BEDIA et al., 2018; PUCHANA-ROSETO, 2017). Em seguida é realizada etapa de ativação, em temperaturas mais elevadas do que a pirólise (700 a 1000°C) na presença de um gás oxidante como vapor d'água, CO₂, ar/ oxigênio ou mistura deles (ROVANI, 2015). Durante essa etapa são promovidos o aumento da porosidade do carvão devido à penetração do gás oxidante na estrutura interna do carvão e na remoção seletiva de átomos de carbono reativos, resultando na abertura e alargamento dos poros (BEDIA et al., 2018; THUE, 2017).

As principais reações endotérmicas envolvidas durante o processo de ativação física utilizando os gases oxidantes, vapor d' água (7) e CO₂ (8) são mostradas abaixo:



3.6.3.1.2 Ativação Química

No processo de ativação química, a biomassa precursora é impregnada com os agentes ativantes químicos (agentes desidratantes) tais como o ZnCl₂, FeCl₃, NaOH, KOH, H₃PO₄, e outros, antes da pirólise (BEDIA et al., 2018; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; THUE et al., 2017; ERDEM et al., 2016). Nesta etapa é recomendável que essa pasta seja aquecida (70-

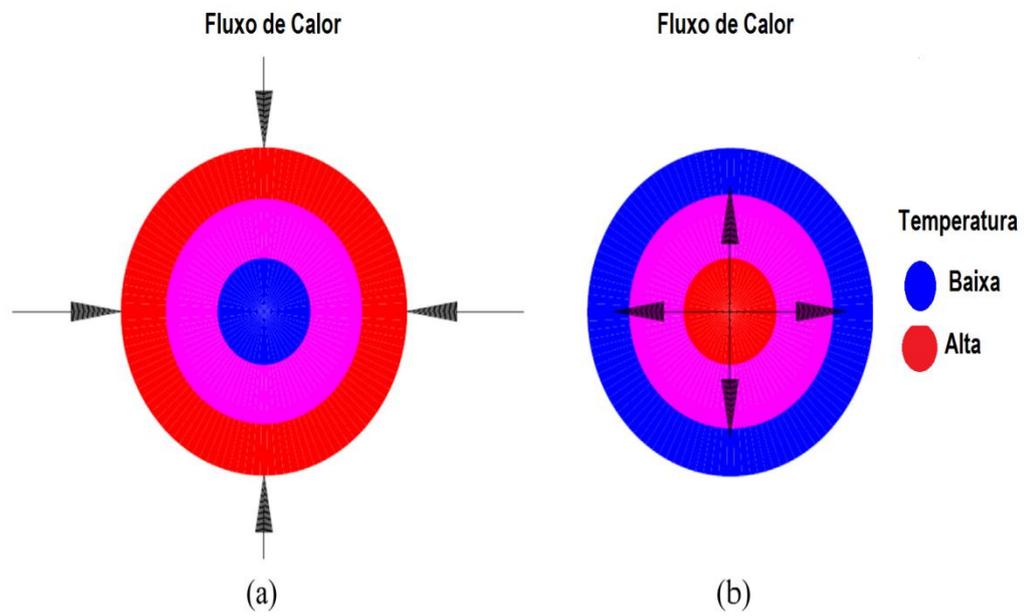
80°C) para que o agente ativante possa reagir com a biomassa precursora (THUE et al., 2017). O agente ativador químico atua agente desidratante e influencia na decomposição pirolítica e na inibição da formação de alcatrão, voláteis e outros produtos indesejáveis que possam ser formados durante a etapa de carbonização (BEDIA, et al 2018; UNER e BAYRAK, 2018; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; ERDEM et al., 2016). Após a etapa de ativação, essa pasta é seca a 100°C para eliminação da água residual e posteriormente pirolisada entre 500-850°C sob uma atmosfera de N₂ (THUE et al., 2016, 2017). Após a etapa de pirolise, o sólido pirolisado é lixiviado para remoção dos compostos inorgânicos. Durante essa etapa, o sólido pirolisado é lavado com solução ácida ou básica para remover dos poros os demais produtos da reação e possíveis restos do agente ativador, liberando a estrutura porosa do carvão ativado (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018;).

O processo de ativação química apresenta algumas vantagens em comparação ao processo de ativação física, tais como: maior área superficial específica, maior rendimento de carbono, permite melhor controle do desenvolvimento da microporosidade, promove uma redução relevante quantidade de conteúdo mineral no carvão ativado e menor temperatura na pirolise (UNER e BAYRAK, 2018, OLIVEIRA e FRANCA, 2016).

3.6.3.2 Pirolise em forno tubular e micro-ondas

A Carbonização ou pirolise dos carvões ativados pode ser realizada em forno tubular (convencional) ou micro-ondas. A diferença entre a pirolise em forno tubular e método de pirolise assistida em forno micro-ondas é a forma com que o calor é gerado (THUE et al., 2017; dos REIS et al., 2016). O processo de aquecimento no forno tubular ocorre de fora para dentro da amostra, e o calor é transferido para a amostra por mecanismo de condução e convecção (BAYTAR et al 2018; THUE et al., 2017; dos REIS et al., 2016). O processo de aquecimento no forno micro-ondas ocorre de dentro para fora amostra, onde a energia eletromagnética fornecida pelo micro-ondas para as partículas da amostra é transformada em energia térmica dentro da própria partículas da amostra através do mecanismo de condução iônica e rotação dipolo (BAYTAR et al., 2018; THUE et al., 2017). A Figura 6 mostra os esquemas dos perfis de aquecimento e direção na transferência de calor na pirolise em forno tubular (convencional) e micro-ondas.

Figura 6- Os esquemas perfis de aquecimento e direção na transferência de calor na pirólise em (a) forno tubular e (b) micro-ondas.



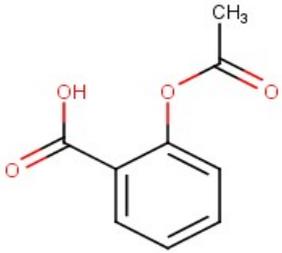
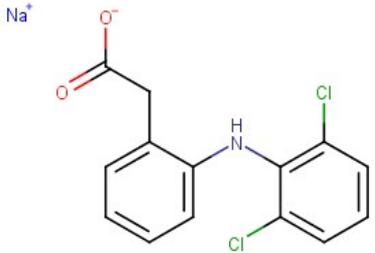
Fonte: Figura adaptada de Ao et al., 2018

4. MATERIAIS E METODOS

4.1 Reagentes e Soluções

Neste trabalho a água deionizada foi utilizada para o preparo de todas as soluções necessárias. Todos os reagentes utilizados neste estudo são de grau analítico e foram utilizados sem purificação previa. O cloreto de Zinco ($ZnCl_2$) foi obtido comercialmente da Neon (São Paulo, Brasil) e o ácido clorídrico (HCl) foi produzido pela Merck. O ácido acetilsalicílico (AAS) e o diclofenaco de sódio (DFC) que foram utilizados nos experimentos de adsorção foram adquiridos comercialmente através da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil) e suas características químicas e estruturais estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 Características químicas e estruturais do AAS e DFC

Características	Ácido acetilsalicílico	Diclofenaco de sódio
		
Nome da IUPAC	2-(acetyloxy)benzoic acid	2-{2-[(2,6-dichlorophenyl)amino]phenyl} acetic acid
Formula química	$C_9H_8O_4$	$C_{14}H_{10}Cl_2NO_2 \cdot Na$
Massa Molecular	$180.158 \text{ g mol}^{-1}$	$318.13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Solubilidade em Água *	$3.0 \text{ mg mL}^{-1} (20 \text{ }^\circ\text{C})$	$0.00482 \text{ mg mL}^{-1} (20 \text{ }^\circ\text{C})$
pka	3.10	4.15
log P*	1.3101	3.20
Volume de Van der Waals *	154.91 \AA^3	283.50 \AA^3
Área de superfície de Van der waals (pH 4.0-14.0)*	244.37	359.64 \AA^2
Área de superfície de Polar	66.43 \AA^2	52.16 \AA^2
Momento de Dipole	-	19.21 Debye
Comprimento longitudinal da molécula	8,21 Å	10.21 Å

As soluções de trabalho foram preparadas a partir de uma solução de estoque de AAS e DFC de 2000 mg L⁻¹ mediante sucessivas diluições. Os ajustes de pH das soluções foram realizados com alíquotas de soluções de HCl e NaOH 1,0 mol L⁻¹, usando um pHmêtro portátil (Digimed, DM 20, Brasil) provido de um eletrodo de vidro combinado.

4.2 Obtenção e Preparação da Biomassa Precursora

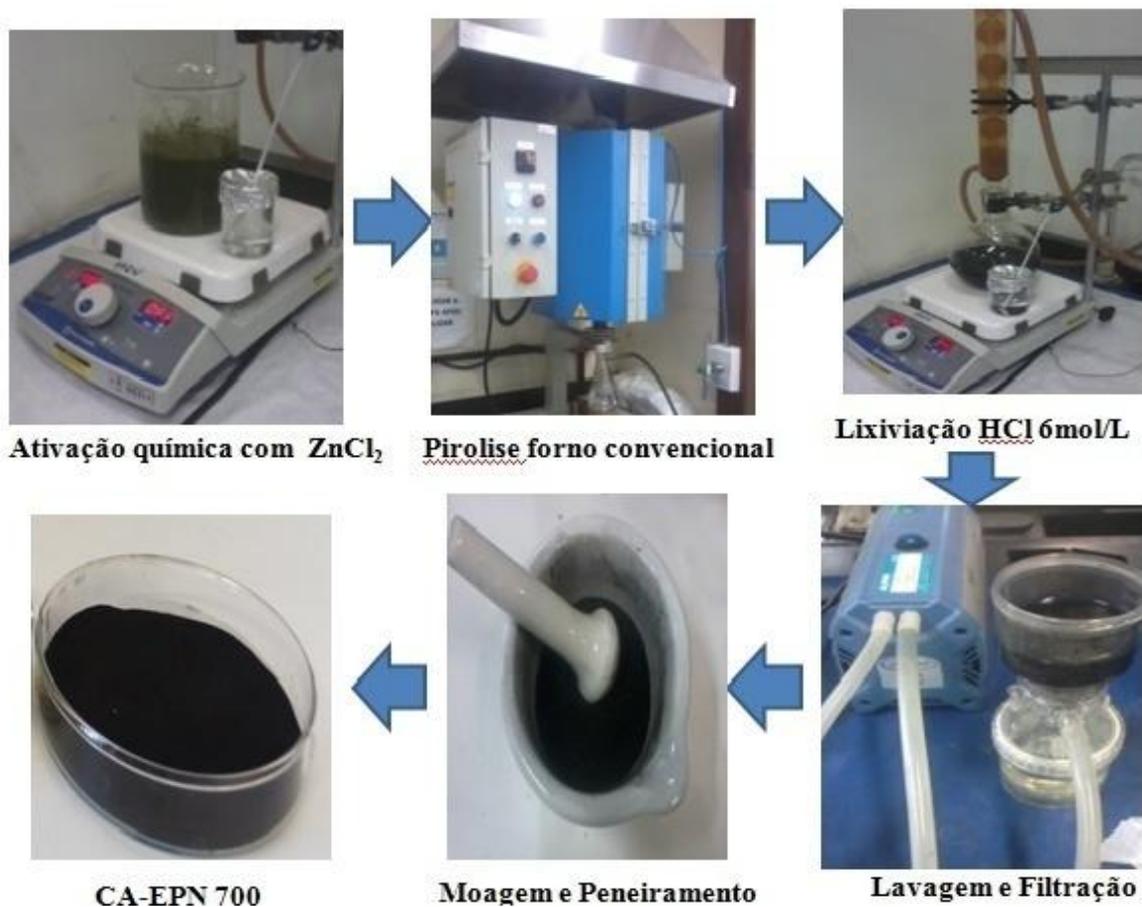
O Capim Annoni (*Eragrostis plana* Nees) foi coletado nos campos em entorno da cidade de Bagé, RS e encaminhado ao Laboratório de Química da Unipampa. O Capim Annoni foi lavado várias vezes com água destilada e posteriormente seco em estufa a 60 °C durante 48 horas. Subsequentemente, a biomassa foi triturada em moinho analítico até a obtenção de um pó do material com granulométrica desejada para ser utilizado na fabricação do carvão ativado.

4.3 Síntese do CA-EPN 700

Processo de síntese de CA-EPN 700 consistiu de ativação química através da impregnação da biomassa precursora com cloreto de zinco (ZnCl₂). A impregnação foi na razão biomassa/ativante igual a 1. O processo de ativação química foi realizado pesando 100g de biomassa precursora, 100 g de ZnCl₂ e 50 mL água deionizada em um béquer. A mistura foi então agitada com auxílio de um bastão de vidro e aquecida em uma chapa de aquecimento com temperatura controlada de 80°C por 2 horas até obtenção de uma pasta homogênea de coloração verde escuro. Subsequentemente, essa pasta foi seca numa estufa a 100°C por 24 horas. Após estas etapas fez-se o processo de pirólise da pasta em forno tubular convencional a 700°C. A pasta foi introduzida para dentro de um reator de quartzo. Seguidamente este reator quartzo foi inserido dentro do forno tubular convencional (Sanchis, Porto Alegre, RS, Brasil) com rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e mantido no patamar de 700°C por 1 hora sob vazão de gás N₂ de 200 mL min⁻¹. Subsequentemente, foi desligado o forno tubular e a vazão de gás N₂ foi diminuída para 150 mL min e mantida até o forno atingir a temperatura ambiente. Após, o reator foi removido de dentro do forno tubular e posteriormente o sólido pirolisado foi tirado de dentro do reator de quartzo. Por fim, numa última etapa fez-se o processo de lixiviação do sólido pirolisado para eliminação de compostos inorgânicos. Para tal o sólido pirolisado foi lixiviado com HCl 6 mol/L sob sistema de refluxo. Primeiramente, cerca de 50 g do material pirolisado foram adicionados

num balão de fundo chato de 1000 ml contendo 500 mL de HCl 6 mol/L. Seguidamente, essa mistura foi agitada num agitador magnético sob sistema de refluxo por 2h. Subsequentemente, o sólido foi lavado com água deionizada pelo sistema de filtração a vácuo até obter um pH próximo da neutralidade. Após extensa lavagem, o carvão ativado foi seco em estufa a 80°C por 12 horas. Seguidamente, o carvão ativado foi moído com auxílio de um gral de porcelana e pistilo e peneirado até obtenção de um tamanho de partícula < 53 µm. Posteriormente o carvão ativado foi nomeado de CA-EPN 700 e empregado nos experimentos de adsorção. Na Figura 7 é apresentado o fluxograma das etapas realizadas para síntese do CA-EPN 700

Figura 7 – Fluxograma das etapas realizadas para síntese do CA-EPN 700



Fonte: Autor, 2020

4.4 Caracterização do CA-EPN 700

O CA-EPN 700 foi caracterizado pelas técnicas de Análise Elementar (CHN), Isotermas de Adsorção/dessorção de N_2 utilizando os métodos BET e BJH, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na Região do Infravermelho com

Transformada em Fourier (FTIR-ATR), Método de Titulação de Boehm e Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}).

4.4.1 Análise Elementar (CHN)

A composição elementar de carbono (C%), hidrogênio (H%) e nitrogênio (N%) e oxigênio (O%) presente na biomassa precursora EPN e no CA-EPN 700 foi determinada através da técnica de análise elementar (CHN) usando um analisador elementar (Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, USA). A porcentagem de oxigênio (O) foi obtida pela subtração do percentual de C, H, N e teor de cinza da massa total da amostra.

4.4.2 Isotermas de Adsorção/dessorção de N_2

A área superficial e porosidade do CA-EPN 700 foram realizadas através das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , utilizando um analisador volumétrico de adsorção (Micromeritics Instrument ASAP 2020), a 77K. As amostras foram pré-aquecidas a 373 K por 2h sob atmosfera de N_2 para remover a umidade adsorvida na superfície no material. Posteriormente, as amostras foram mantidas a 298 K no vácuo. Os resultados de área superficial específica e volume de poros e diâmetro médio de poros do CA-EPN 700 foram obtidos através dos modelos matemáticos de BET (Brunauer, Emmet e Teller) e BJH (Barret, Joyner e Halenda), respectivamente.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A investigação morfológica da biomassa precursora (EPN) e do carvão ativado CA-EPN 700 foi realizada através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando o microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM – 6610LV, Japan) com tensão de aceleração de 15 kV e ampliação 1000x .

4.4.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada em Fourier (FTIR- ATR)

Os principais grupos funcionais químicos presentes na superfície do CA-EPN 700 foram identificados através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho com

transformada de Fourier (FTIR) com acessório de Reflexão total atenuada usando o espectrofotômetro de infravermelho (Shimadzu, FTIR-8400S, Japan). Os espectros foram obtidos em duplicata, na faixa espectral de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com tempo de varredura de 60s e com resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$.

4.4.5 Método de Titulação de Boehm

A Acidez total e basicidade total presentes na superfície do CA-EPN 700 foi determinada conforme o método de titulação de Boehm modificado, descrito por Goertzen et al (2010). Foram preparadas soluções de HCl e NaOH ($0,05\text{ mol L}^{-1}$). Após, 50 mL de cada solução foi transferida para dentro de erlenmeyers de vidro de 250 mL contendo 1,5g CA-EPN 700, em triplicata. Os erlenmeyer foram tampados com filme plástico e submetidos à agitação constante de 150 rpm a 25°C por 24 h. Após esse período de tempo, as suspensões foram centrifugadas (3600 rpm) e aquecidas por 10 min para retirada do CO_2 atmosférico dissolvido. Subsequentemente, foi retirada uma alíquota de 10 mL de cada solução. Para dar prosseguimento com o método titulação de Boehm, esta técnica foi dividida em duas partes: determinação da acidez total e basicidade total.

A acidez total e basicidade total presentes na superfície CA-EPN 700 foram determinados através da Equação 9.

$$m_{Eq(\text{grupos})} = \frac{V_t \cdot N_b \cdot (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (9)$$

Onde m_{eq} é a quantidade de grupos (mmol g^{-1}), V_t é o volume de solução padrão de HCl (mL), N_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).

4.4.5.1 Determinação na acidez total do CA-EPN 700

Para determinar a acidez total do CA-EPN 700, foi utilizado o seguinte procedimento metodológico: 10 mL do sobrenadante de NaOH, foram acidificados com 15mL da solução de HCl ($0,0485\text{ mol L}^{-1}$). Posteriormente, essa solução foi titulada por retorno com solução de NaOH ($0,0495\text{ mol L}^{-1}$) usando uma bureta digital (Digitrate Pro 182-026) e o pH da solução foi verificado. O ponto final foi obtido quando o pH da solução

atingiu a 7. O branco analítico (sem adição do CA-EPN 700) foi realizado usando o mesmo procedimento metodológico.

A acidez total presentes no CA-EPN 700 foi determinada sob o pressuposto de que o NaOH reage com grupos lactônicos, fenólicos e carboxílicos.

4.4.5.2 Determinação na basicidade total do CA-EPN 700

Para determinar a basicidade total do CA-EPN 700, foi utilizado o seguinte procedimento metodológico: 10 mL do sobrenadante de HCl, foi titulado com solução padrão de NaOH ($0,049 \text{ mol L}^{-1}$) usando uma bureta digital (Digitrate Pro 182-026) e o pH da solução foi verificado. O ponto final foi obtido quando o pH da solução atingiu a 7. O branco analítico (sem adição do CA-EPN 700) foi realizado usando a mesma metodologia.

A basicidade total presentes no CA-EPN 700 foi determinada a partir da quantidade de HCl que reagiu com amostra e foi obtida através da Equação 9.

4.4.6 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) do CA-EPN 700

Para determinar o ponto de carga zero (pH_{pcz}) do CA-EPN 700, foi utilizado o seguinte procedimento metodológico: 25mL de solução NaCl 0,05 mol/L foram adicionados para uma serie de frascos de erlenmeyer com o pH inicial da solução distintos e previamente ajustado de 2 a 10 pela adição de HCl ou NaOH 0,1 mol/L. Posteriormente, foram acrescentados 0,2 g de CA-EPN 700 para cada um dos erlenmeyer. Seguidamente, os erlenmeyers foram tampados e mantidos sob agitação constante de 150 rpm, a 25°C por 48h para que atingissem o equilíbrio. Após atingir o equilíbrio, as suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm por 20 min e os valores de pH_{final} foram registrados. O valor do ponto de carga zero (pH_{pzc}) é o ponto em que a curva de ΔpH ($\text{pH}_{\text{f}} - \text{pH}_{\text{i}}$) em função do pH_{i} cruza a linha do zero.

4.4.6 Determinação no Teor de Cinzas do CA-EPN 700

Para determinação do teor de cinzas do CA-EPN 700, foi utilizado o seguinte procedimento metodológico: Primeiramente, pesou-se cerca de 2 g de carvão ativado em cadinho de porcelana e em seguida, introduziu-se o cadinho com carvão no forno mufla a 800°C por 2hs. Após esse periodo de tempo, desligou-se a mufla e deixou ela esfriar ate

temperatura ambiente. Posteriormente, retirou-se o cadinho de dentro da mufla e colocou-se dentro do dessecador para resfriar e retirar a umidade da amostra. Subsequentemente, retirou-se do dessecador o cadinho com cinza e pesou-se novamente. O teor de cinzas foi determinado através da equação 10.

$$\% \text{cinzas} = \frac{\text{peso da cinza}}{\text{peso da amostra}} \times 100 \quad (10)$$

4.5 Estudos de Adsorção do AAS e DFC no CA-EPN 700

Os estudos de adsorção do (AAS) e (DFC) no CA-EPN 700 foram realizados pelo procedimento de adsorção em batelada a 25°C em triplicata. Para tal foram investigados importantes parâmetros que podem influenciar na eficiência de remoção dos fármacos tais como: pH da solução, quantidade de massa de adsorvente, tempo de contato, e concentração inicial do AAS ou DFC.

Para os estudos de adsorção, foram utilizados diferentes quantidade de massa de CA-EPN 700 (10mg-200mg) que foram suspensas em 20 mL de soluções de AAS ou DFC (100 mgL⁻¹ a 2000 mgL⁻¹), em diferentes pHs (2 a 10) em erlenmeyers de vidro de 125 mL. Em seguida, os erlenmeyers foram mantidos sob agitação constante (150 rpm), por um período de tempo (5 a 90 min) a 25°C. Posteriormente, a fase sólida (CA-EPN 700) foi separado da fase líquida através de centrifugação a 3000 rpm por 20 min. A concentração final remanescente do (AAS) e do (DFC) que permaneceu em solução, após a adsorção, foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta utilizando um espectrofotômetro UV- Vis (Agilent, Cary 50 Bio, EUA) com cubeta de quartzo de 1cm caminho optico de comprimento. As medidas de absorbância foram obtidas no comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) do AAS em 280 nm e DFC em 275 nm. A quantidade de AAS e DFC adsorvida no CA-EPN 700 e a porcentagem de remoção e são representados nas Equações 11 e 12, respectivamente:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \cdot V \quad (11)$$

$$\% \text{ Remoção} = 100 \cdot \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (12)$$

onde q é a quantidade de AAS ou DFC adsorvido pelo CA-EPN 700 (mg g^{-1}); C_0 é a concentração inicial do AAS ou DFC em contato com o CA-EPN 700 (mg L^{-1}); C_f é a concentração final de AAS ou DFC após estudos de adsorção; V é o volume da solução de AAS ou DFC (L) e m é a massa do CA-EPN 700 (g).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Caracterização do CA-EPN 700

5.1.1 Análise elementar (CHNO) da Biomassa Precursora (EPN) e do CA-EPN 700

A análise elementar (CHNO) foi realizada para determinar a porcentagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio presente na biomassa precursora (EPN) e no CA-EPN 700. A porcentagem de oxigênio (O) foi obtida pela redução da porcentagem de C, H e N e teor de cinza, da massa total da amostra. O teor de cinza foi obtido pelo método de calcinação. Os resultados de composição elementar de C, H, N, O e teor de cinza presente na biomassa precursora EPN e no CA-EPN 700 são apresentados na tabela 2.

Tabela 2-Composição elementar da biomassa Precursora (EPN) e do CA-EPN 700

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Teor de cinza (%)
EPN	48,25	6,10	2,35	39,64	3,66
CA-EPN 700	71,77	2,595	2,33	17,505	5,8

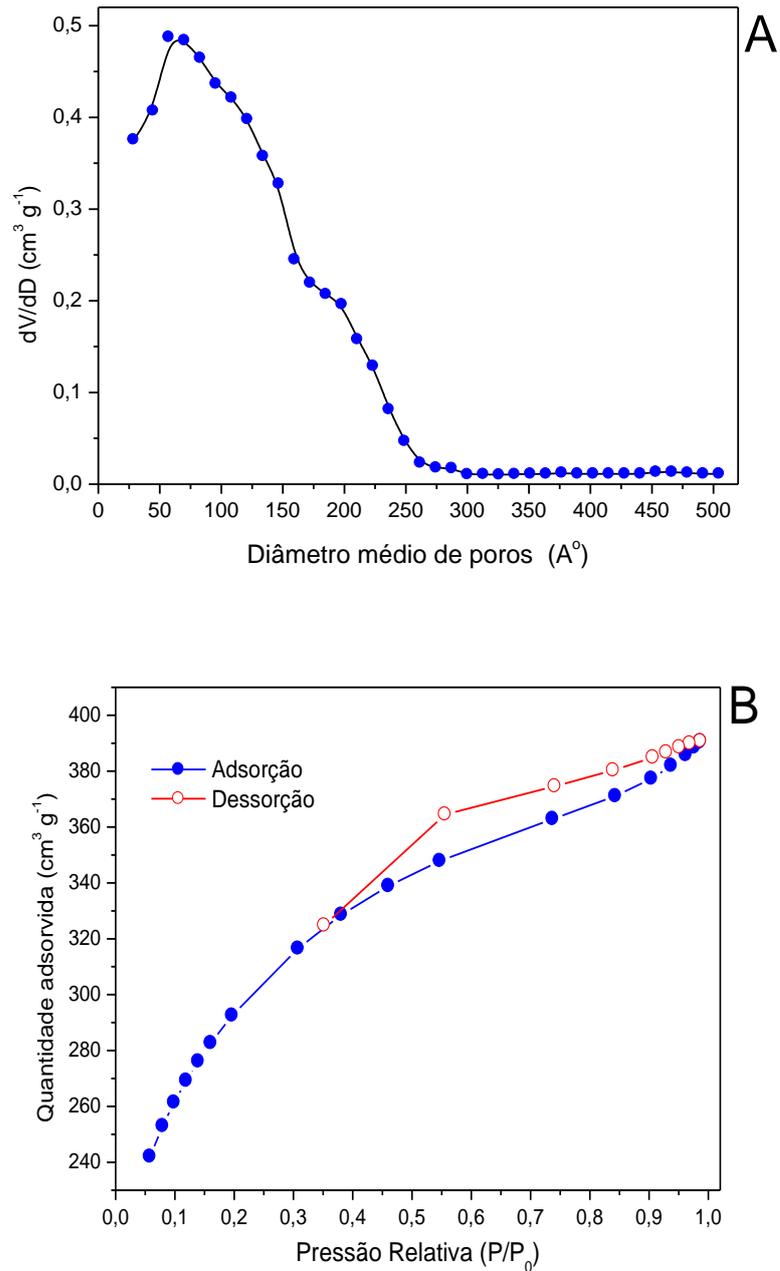
De acordo com a tabela 2 podemos perceber que a biomassa precursora (EPN) apresenta 48,25% de carbono, 6,10% de hidrogênio, 2,35% de nitrogênio e 39,64% de oxigênio. Já o carvão ativado CA-EPN 700 apresenta maior teor de Carbono (71,77%) enquanto os percentuais de Hidrogênio e oxigênio diminuíram para 2,595% e 17,505% respectivamente. O aumento na porcentagem de carbono no CA-EPN 700 é atribuído a estrutura aromática dominante no carvão ativado. A diminuição na porcentagem de Hidrogênio e Oxigênio no CA-EPN 700 foram atribuídas a decomposição da fração orgânica, como celulose, lignina inicialmente presentes na biomassa precursora durante o processo de ativação química e pirólise em forno convencional. Estes resultados estão em concordância com resultados encontrados na literatura.

5.1.2 Determinação da área superficial e porosidade do CA-EPN 700

A área superficial específica do CA-EPN 700 foi determinada pelas isotermas de adsorção/dessorção de N₂ obtidas pelo método BET (Brunauer, Emmet, Teller) e a

distribuição do tamanho de poros do CA-EPN 700 foram obtidas utilizando o método BJH (Barret, Joyner e Halenda). Nas figuras 8A e 8B são apresentados a distribuição do tamanho de poros e as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do CA-EPN 700. Na tabela 3 são apresentados propriedades de texturais do CA-EPN 700.

Figura 8- Distribuição do tamanho de poros (a) e isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (b) do CA-EPN 700



Fonte: Autor, 2020

Analisando a curva de distribuição de tamanho de poros do CA-EPN 700 obtidas pelo método BJH demonstrado na Fig.8A, podemos constatar que CA-EPN 700 apresenta o diâmetro de poros variando entre 28 e 506 °A (2,8 a 50,6 nm), sendo classificado segundo a IUPAC como material mesoporoso. Analisando o perfil da isoterma de adsorção/dessorção N₂ demonstrado na Fig.8B podemos classificá-la de acordo IUPAC como isotermas do tipo IV (histerese). Este tipo de isoterma é típica de materiais mesoporoso (THOMMES et al., 2015). A presença de mesoporos na estrutura do CA-EPN 700 é essencial, pois estes mesoporos atuaram como um tunel de transporte para adsorção do adsorbato, que podem favorecer na eficiência de adsorção do material, especialmente para moléculas de tamanho grande tais como os composto farmaceuticos estudados. A presença de mesoporos no CA-EPN700 auxiliará na adsorção dos fármacos (AAS) e (DFC) nos poros uma vez que os fármacos (AAS) e (DFC) apresentam comprimentos longitudinais de 8,21 Å (0,821 nm) e 10,21 Å (1,021 nm), respectivamente.

Tabela 3- propriedades texturais do CA-EPN 700

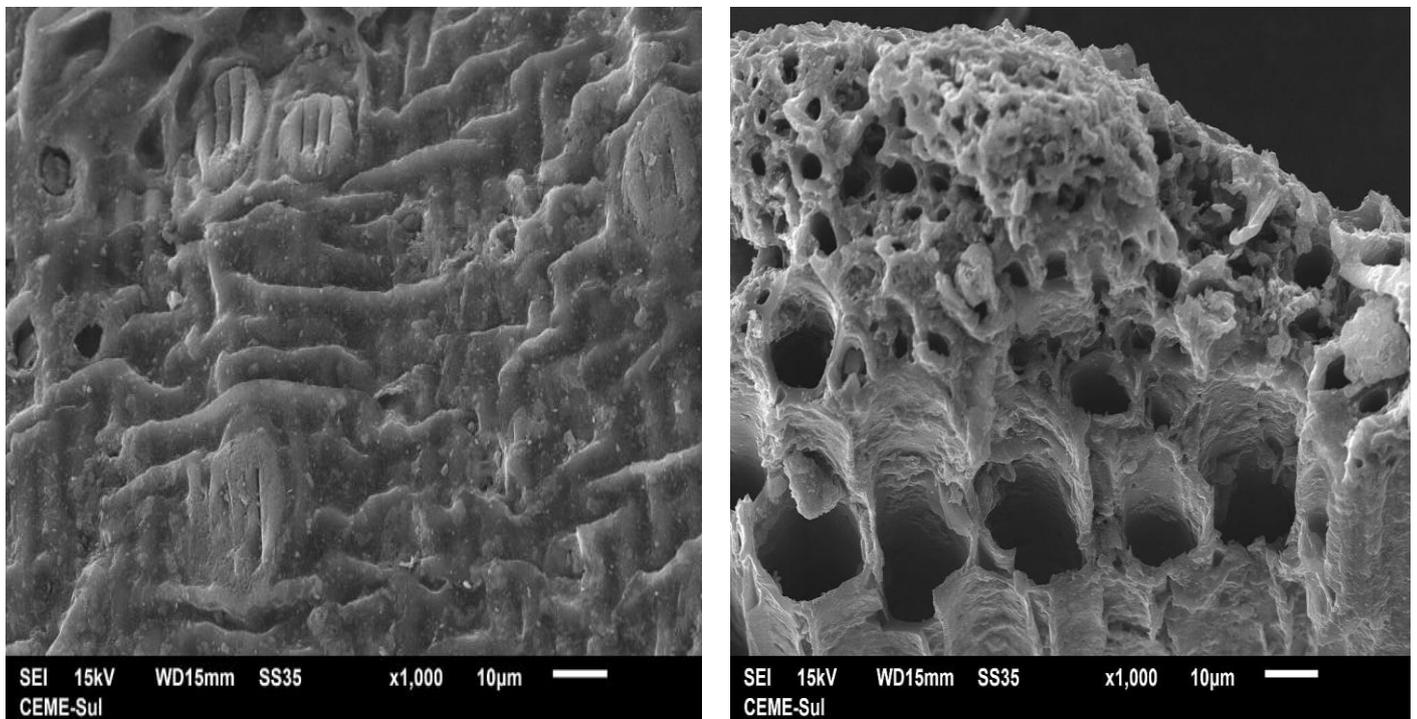
Amostra	Área superficial específica (S _{BET} (m ² g ⁻¹))	Área superficial microporos (m ² g ⁻¹)	Área superficial mesoporos (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)	Volume de mesoporos (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (nm)
CA-EPN 700	1037.12	304.56	732.55	0.603043	0.135494	0.467549	2,8 - 50,6

De acordo com a Tabela 3 podemos constatar que CA-EPN 700 apresenta uma alta área superficial de 1037.12 m²g⁻¹, o que o torna competitivo em relação a outros carvões ativados presentes na literatura. O CA-EPN 700, também apresenta uma alta área superficial mesoporosa de 732.55 m²g⁻¹ que corresponde a 70,63% da area superficial especifica e uma área superficial microporosa de 304.56m²g⁻¹ que corresponde a 29,37% da area superficial especifica. Também podemos constatar que CA-EPN 700 apresenta elevado volumes de poros de 0.603043 cm³g⁻¹ e elevado volume de mesoporos de 0.467549 cm³g⁻¹. Com base nos resultados apresentados na tabela 3, é possível afirmar que 77,53% do volume total de poros de presentes no CA-EPN 700 são devido aos mesoporos e que apenas 22,47% do volume total de poros presentes no CA-EPN 700 são devidos a microporos. Estes resultados comprovam a predominância de mesoporos na estrutura do CA-EPN 700. Estes dados estão

em concordância com os resultados obtidos pelas curvas de distribuição de tamanhos de poros e pelas isothermas de adsorção/dessorção de N₂.

5.1.3 Investigação morfológica da biomassa precursora (EPN) e do CA-EPN 700 obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura

As investigações morfológicas da biomassa precursora (EPN) e do carvão ativado de CA-EPN 700 foram obtida através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As Figuras 9A e 9B mostram a micrografia eletrônica da biomassa precursora EPN (a) e do carvão ativado CA-EPN 700 com ampliação de 1000 x e com tensão de aceleração de 15 kV. Figura 9- Micrografia eletrônica da biomassa precursora EPN (A) e do carvão ativado de CA-EPN 700 (B) (ampliação de 1000 x)



Fonte: Autor, 2020

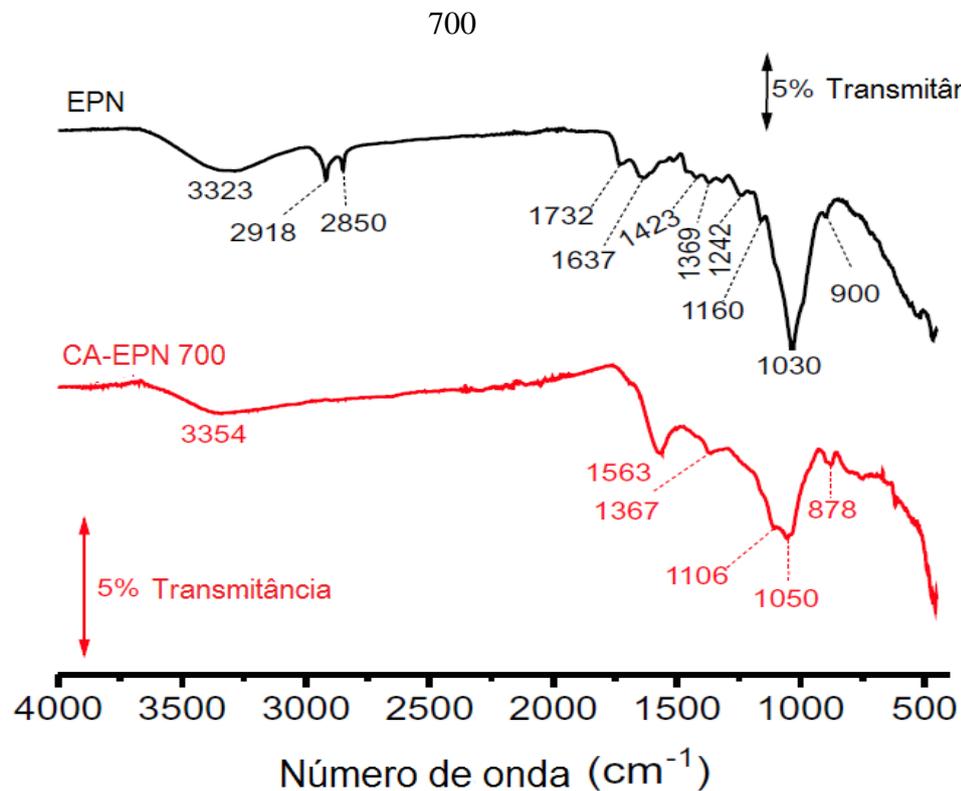
As Fig. 9A e 9B apresentam a micrografia da superfície da biomassa precursora (*Eragrostis plana* Nees) e carvão ativado CA-EPN 700. Essas imagens mostram que a textura da superfície da biomassa precursora (EPN) e do carvão ativado CA-EPN 700 são completamente diferentes. A imagem MEV da biomassa precursora (Fig. 9A) mostra material denso com estrutura fibrosa e de baixa rugosidade sem cavidades. Enquanto as imagens da superfície do CA-EPN 700 (Fig. 9B) eram irregulares, com grandes orifícios compatíveis com um material com alta rugosidade em sua superfície. Essas cavidades são resultados do processo de ativação química ZnCl₂ e do processo de pirólise em forno tubular. Essa

cavidades vão atuar como um canal de transporte do adsorbato e assim favorecendo o processo de adsorção.

5.1.4 Análise de FTIR-ATR da biomassa precursora (EPN) e do CA-EPN 700

Neste estudo, a análise de FTIR-ATR foi realizada para confirmar a conversão da biomassa precursora (EPN) em carvão ativado (CA-EPN 700), e portanto, para determinar os grupos químicos presentes na biomassa precursora (EPN) e no carvão ativado (CA-EPN 700). O resultado da análise de FTIR-ATR é mostrado na Figura 10. A Fig. 10 mostra o espectro típico da biomassa precursora EPN e do carvão ativado CA-EPN 700.

Figura 10- Espectro de FTIR-ATR da biomassa precursora EPN e do carvão ativado CA-EPN



Fonte: Autor, 2020

Ao compararmos os espectros de absorção da biomassa precursora EPN e do carvão ativado CA-EPN 700 (Fig.10), observa-se uma nítida diferença entre os perfis dos espectros. Essa mudança espectral se dá principalmente nas intensidades das bandas espectrais, eliminação e aparecimento de grupos químicos. A figura 10 mostra que o espectro de absorção do CA-EPN 700 apresenta menos bandas absorção e com menos intensidade quando comparada com o espectro do EPN. A eliminação de grupos químicos e a criação do

anel aromático verificado no espectro de CA-EPN 700, comprovam a conversão satisfatória da biomassa precursora em carvão ativado.

O espectro de FTIR-ATR da biomassa precursora EPN mostra uma banda forte em 3323 cm^{-1} que foi atribuído aos grupos O-H e N-H (CUNHA et al., 2018; KASPERISKI et al., 2018a). As duas bandas em 2918 e 2850 cm^{-1} é devido ao estiramento simétrico e assimétrico (C-H), respectivamente (Umpierres et al., 2018). Estas duas bandas desapareceram do CA-EPN 700. As bandas em 1732 e 1367 cm^{-1} corresponde ao alongamento (C=O) de grupos carboxílicos (Umpierres et al., 2018; Thue et al., 2016). As bandas pequenas em 1423 e 1369 cm^{-1} são atribuídas aos modos de vibração do anel de benzeno (Kasperiski et al. 2018a, b; Umpierres et al. 2018). A banda pequena a 1242 cm^{-1} pode ser atribuídos ao grupo (C-N) (Cunha et al., 2018). O pico em 1160 cm^{-1} correspondem ao estiramento (C-O) de alcoóis ou éteres secundários (Kasperiski et al., 2018a). A banda em 1030 cm^{-1} corresponde ao estiramento (C-O) de alcoóis primários (Kasperiski et al., 2018b; Yacob et al., 2015). A banda em 900 cm^{-1} foi atribuída a deformação de grupos (C-H) fora do plano do anel aromático (Kasperiski et al., 2018a).

O espectro de FTIR-ATR do CA-EPN 700, observa-se uma larga banda de absorção em 3442 cm^{-1} que esta associado às vibrações de estiramento (O-H) e (N-H) (Cunha et al., 2018; Filho et al., 2017; Yacob et al., 2015). A banda estreita em 1590 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico do carboxilato (C=O)O (Cunha et al., 2018; Filho et al., 2017; Yacob et al., 2015). A banda em 1567 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento (N-H) da amina. O ombro em 1367 cm^{-1} corresponde aos modos de vibração do anel aromático (Umpierres et al., 2018; Thue et al., 2016). As bandas intensas observadas em 1106 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento (C-O) de alcoóis secundários e primários (Umpierres et al., 2018; Kasperiski et al., 2018a, Yacob et al., 2015). A banda de absorção em 876 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação fora do plano da ligação (C-H) de anéis aromáticos (Yacob et al., 2015).

O espectro de FTIR-ATR do CA-EPN 700 revelou a presença dos grupos funcionais: alcoóis aromáticos e alifáticos, carboxilatos e aminas. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos pelo método de titulação de Boehm que comprovam a presença de grupos ácidos e básicos presentes na superfície do CA-EPN 700 e pHpcz.

5.1.5 Determinação da acidez total e basicidade total do CA-EPN 700

A acidez total e basicidade total presentes no CA-EPN 700 foi determinada através do método de titulação de Boehm modificado seguindo o procedimento metodológico de Goertzen et al. (2010). Neste trabalho não se determinou as frações dos grupos fenólicos, lactônicos e carboxílicos como recomendado no procedimento original de método de titulação de Boehm, pois as soluções de bicarbonato e carbonato que neutralizam os grupos carboxílicos, fenólicos, lactonas, sofrem alta influência do CO₂ atmosférico dissolvido em solução, mesmo após o processo de degaseificação. Portanto, a acidez total e a basicidade total foram determinadas com soluções de NaOH e HCl, respectivamente. A tabela 4 apresenta os valores encontrados para acidez total e basicidade total presentes no CA-EPN 700.

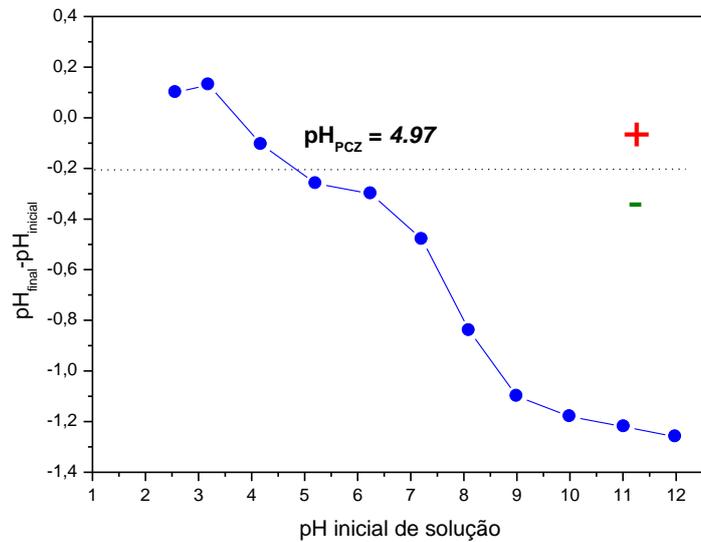
Tabela 4- Determinação da acidez total e basicidade total do CA-EPN 700 obtido pelo método de titulação de Boehm

Amostra	Acidez total (mmol g ⁻¹)	Basicidade total (mmol g ⁻¹)
CA-EPN 700	1,540	0,105

Ao analisarmos a tabela 4 observa-se uma presença majoritária dos grupos funcionais ácidos em comparação a quantidade dos grupos funcionais básicos. Essa maior quantidade de grupos funcionais ácidos presentes no CA-EPN 700, são responsáveis por conferir um caráter ácido à superfície do material, o que confirma o valor encontrado para pH_{pzc} do CA-EPN 700.

5.1.6 Determinação do Ponto de carga zero (pH_{pzc}) do CA-EPN 700

O ponto de carga zero (pH_{pzc}) é definido como o pH em que a carga superficial líquida total de um material é neutra, e portanto o pH em que não haja desequilíbrio de cargas sobre a superfície do sólido. Quando o pH da solução < pH_{pzc}, a carga superficial líquida do adsorvente é carregada positivamente, entretanto quando o pH da solução > pH_{pzc} a carga superficial líquida do adsorvente é carregada negativamente. Na Figura 11 é apresentado o pH_{pzc} do CA-EPN 700 .

Figura 11 – pH_{pzc} do CA-EPN 700

Fonte: Autor, 2020

Conforme demonstrado na Figura 11, o valor do pH_{pzc} do CA-EPN 700 é 4,97. Indicando o caráter ácido na superfície do CA-EPN 700. Segundo Silva (2012) carvões ácidos apresentam pH_{pzc} < 7, enquanto que os carvões básicos tem pH_{pzc} > 7. O valor de pH_{pzc} encontrado para o CA-EPN 700 nesse estudo estão em concordância com os resultados obtidos pelo método de titulação de Boehm (presença de grupos ácidos) e a análise FTIR-ATR (grupos químicos presentes).

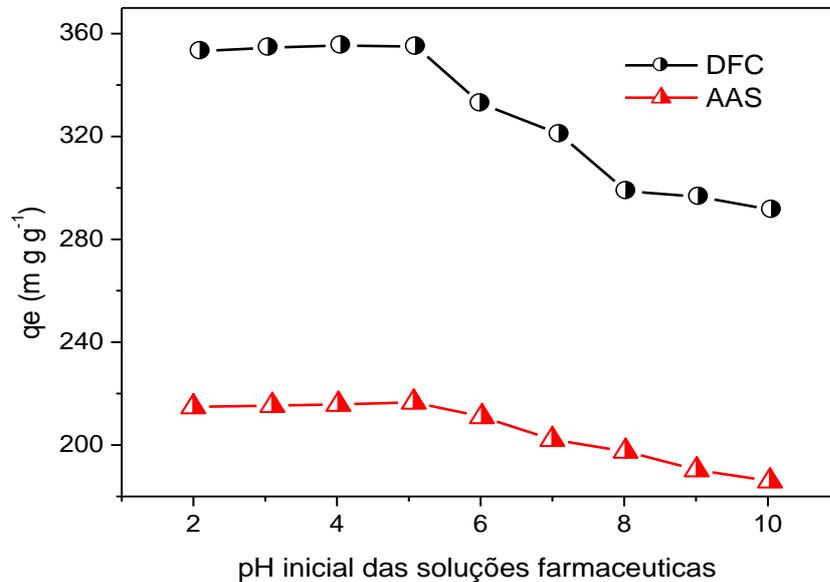
5.1.7 Estudos de adsorção do AAS e DFC no CA-EPN 700

Os estudos de adsorção do AAS e DFC no CA-EPN 700 foram realizados em triplicata utilizando o processo de adsorção em batelada a 25 °C, investigando-se a influência do pH da solução, quantidade de massa de adsorvente, tempo de contato entre o adsorvente e adsorbato e concentração inicial do adsorbato na capacidade de adsorção do CA-EPN 700.

5.1.7.1 Efeito do pH da solução na adsorção de AAS e DFC

O efeito do pH inicial da solução na capacidade de adsorção dos (AAS) e (DFC) utilizando o CA-EPN 700 foi investigado na faixa de pH da solução de (2-10), concentração inicial de (AAS) e (DFC) 400 mg L⁻¹, massa de CA-EPN 700 de 60 mg, temperatura de 25 °C e tempo de contato de 60 min. O resultado é demonstrada na Figura 12.

Figura12 - Efeito do pH na capacidade de adsorção do (AAS) e (DFC) no CA-EPN 700



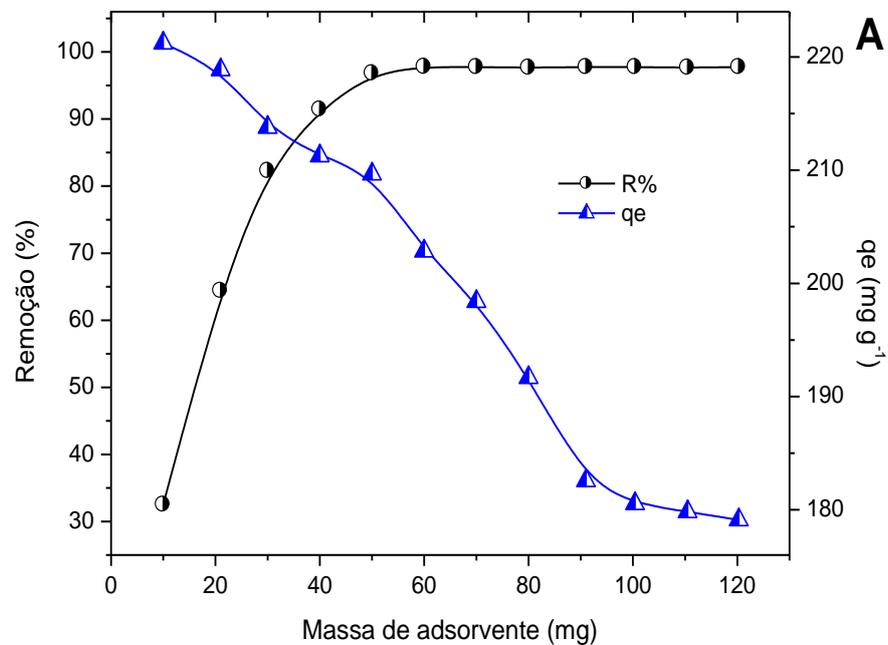
Fonte: Autor, 2020

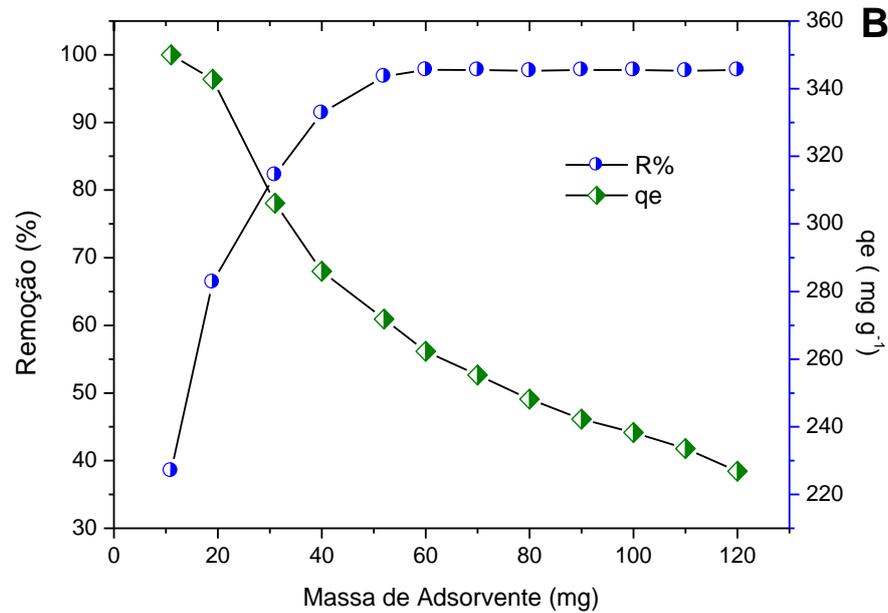
A Figura 12 mostra que a eficiência de adsorção dos AAS e DFC no CA-EPN 700 é influenciado pelo pH da solução. Para valores de pH entre 2 a 5 as capacidades de adsorção de CA-EPN 700 para ambas as moléculas são praticamente constantes. No entanto, em valores de pH entre 5 a 10 observou-se uma diminuição nas capacidade de adsorção. Este comportamento pode ser explicado com base no ponto de carga zero do CA-EPN 700 ($pH_{PCZ} = 4,97$). Em $pH < \text{valor de } pH_{PCZ}$ a superfície do adsorvente CA-EPN 700 é carregada positivamente, enquanto o AAS e o DFC são carregados negativamente, favorecendo a atração eletrostática entre eles. Para valores de pH entre 5 a 10 ($pHs > pH_{pcz}$) a diminuição das capacidades de adsorção pode ser explicada considerando a forte repulsão eletrostática entre a superfície negativa do adsorvente e as cargas negativas de AAS e DFC. Estes resultados confirmam a interação eletrostática entre adsorvente e adsorbato. No entanto, deve-se considerar que a adsorção de AAS e DFC pode ocorrer por meio de interações $\pi-\pi$ (elétrons π dos anéis aromáticos de AAS e DFC com elétrons π dos aromáticos presentes na superfície CA-EPN 700) e ligação de hidrogênio (grupos orgânicos de AAS e DFC e grupos orgânicos presentes na superfície da CA-EPN 700). Para estudos posteriores de adsorção de AAS e DFC no CA-EPN 700 foi escolhido o pH 5,0.

5.1.7.2 Efeito da quantidade de massa de adsorvente na adsorção de AAS e DFC

O efeito da quantidade de massa de adsorvente para adsorção do (AAS) e (DFC) foi investigada utilizando diferentes quantidade de massas de CA-EPN 700 (10 -120 mg), 20 mL de solução de (AAS) e (DFC) com concentração inicial de 400 mg L, pH=5 e tempo de contato de 60 min. O efeito da quantidade de massa de adsorvente CA-EPN 700 na capacidade de adsorção do (AAS) e (DFC) são apresentados nas Figuras 13A e 13 B, respectivamente.

Figura 13- Influência da quantidade de massa de adsorvente para adsorção (A) AAS e (B) DFC utilizando CA-EPN 700.





Fonte: Autor, 2020

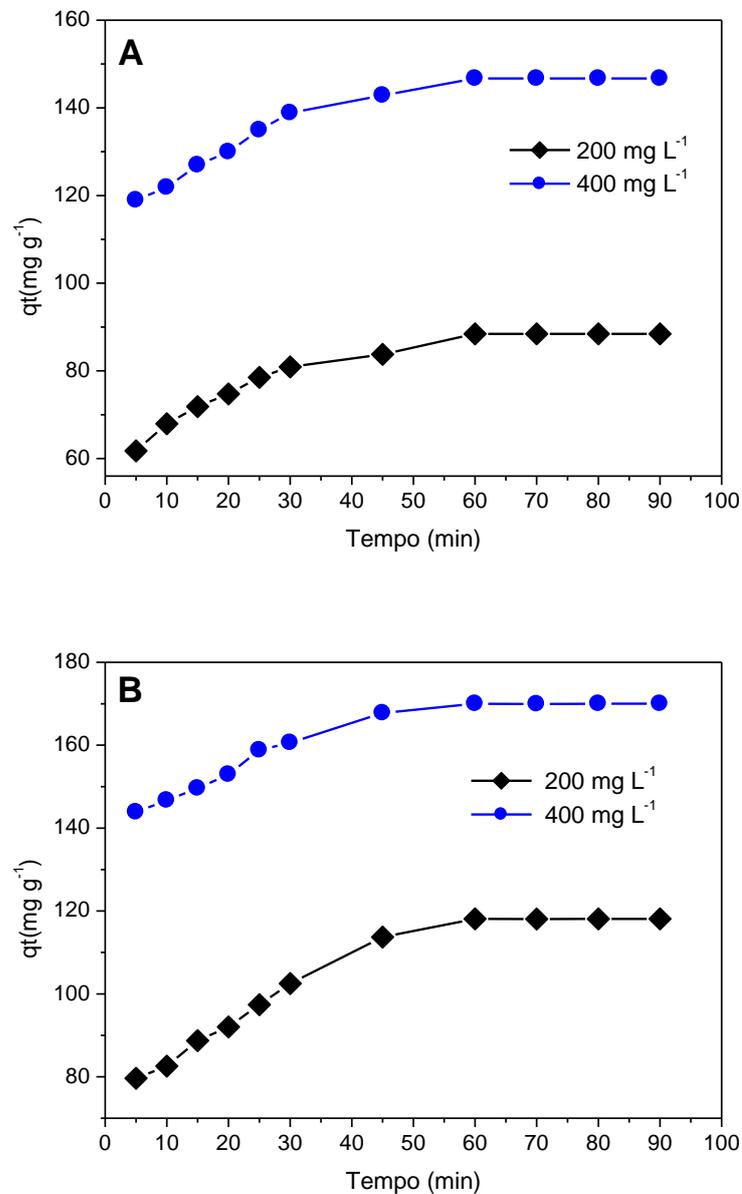
As Figuras 13A e 13B mostram que quando aumentamos a quantidade de massa de CA-EPN 700 de 10 para 50 mg, observa-se um aumento na porcentagem de remoção de 32,5% para 91,4% para AAS e 38,5% para 91,3% para DFC. Este comportamento pode ser explicado considerando que, com o aumento da quantidade de massa de CA-EPN 700 ocorre um aumento na 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. Em quantidades de massa superiores a 60 mg de CA-EPN 700, a porcentagem de remoção manteve-se praticamente constante. Este comportamento pode ser explicado devido ao processo de agregação de partículas em solução. À medida que aumentamos a quantidade de massa de CA-EPN 700 e mantém-se constante a concentração e o volume de solução do adsorbato, propicia-se a formação de agregados de partículas que irão acarretar numa diminuição da área de superfície do adsorvente e no aumento comprimento caminho difusional e por consequência a porcentagem de remoção permanecerá constante podendo em alguns casos até diminuir.

Também foi observado que a quantidade mínima de 60 mg de CA-EPN 700 se obtém maior capacidade de adsorção de $219,49 \text{ mg g}^{-1}$ para AAS e $345,94 \text{ mg g}^{-1}$ para DFC. Por esta razão, a quantidade de massa de CA-EPN 700 escolhida para os ensaios posteriores de adsorção foi de 60 mg.

5.1.7.3 Efeito do tempo de contato e concentração inicial do AAS e DFC no CA-EPN 700

O efeito do tempo de contato na adsorção do (AAS) e (DFC) no CA-EPN 700 foram realizado em diferentes concentrações iniciais de AAS e DFC de (200 a 400 mg L⁻¹), com diferentes tempo de contato de (5 a 90min), massa de CA-EPN 700 de 60 mg , pH 5. Na Figura 14 é apresentado a influência do tempo de contato na adsorção do (AAS) e (DFC) no CA-EPN 700.

Figura 14- Influência do tempo de contato na adsorção (A) AAS e (B) DFC utilizando CA-EPN 700.



Fonte: Autor, 2020

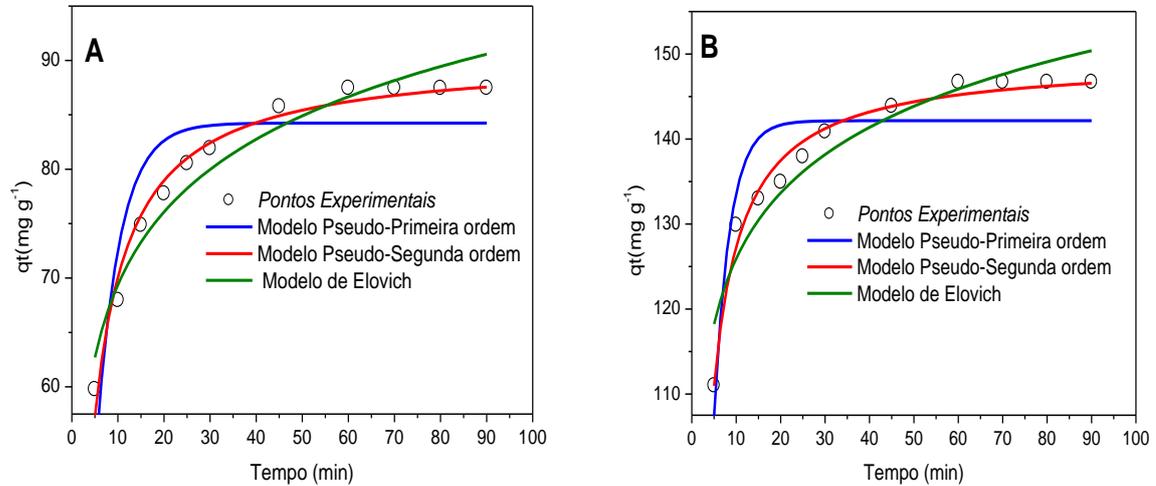
Analisando os perfis das curvas obtidas nas Figuras 14A e 14B observa-se que a adsorção dos compostos farmacêuticos AAS e DFC no CA-EPN 700 apresentam três estágios de adsorção, sendo que cada estágio de adsorção é atribuído a uma porção linear da curva. O primeiro estágio de adsorção é considerado rápido e ocorre nos primeiros 30min, o segundo estágio de adsorção é considerado moderado e ocorre no intervalo de tempo de 30 a 60min, e o terceiro estágio de adsorção é considerado lento e constante e ocorre acima de 60 minutos de tempo contato entre adsorvente e adsorbato. Este comportamento pode ser explicado pela disponibilidade dos sítios ativos presentes na superfície do CA-EPN 700. Com o aumento do tempo de contato (60 – 90min) entre adsorvente e adsorbato ocorre uma menor disponibilidade de sítios ativos presentes na superfície do CA-EPN 700, à medida que estes sítios ativos vão sendo preenchidos pelas moléculas dos compostos farmacêuticos (AAS e DFC) em solução, vai ocorrendo uma competição entre as moléculas dos compostos farmacêuticos remanescentes em solução pelos sítios ativos presentes no CA-EPN 700, e assim causando uma saturação destes sítios ativos e por conseqüência resultando num decréscimo da taxa de adsorção. O tempo de contanto mínimo requerido para satisfazer a condição de equilíbrio foi de 60 minutos para ambos compostos farmacêuticos (AAS e DFC) estudados. Após esse período de tempo, as capacidades máximas de adsorção de AAS e DFC no CA-EPN 700 permaneceram praticamente constantes. Por este motivo, para estudos de adsorção subsequentes o tempo de contato foi fixado em 60 min.

Com relação ao efeito da concentração inicial dos compostos farmacêuticos (AAS) e (DFC) na capacidade de adsorção do CA-EPN 700 observa-se que com o aumento das concentrações iniciais dos fármacos (AAS) e (DFC) de 200 mg L^{-1} para 400 mg L^{-1} ocorre um aumento nos valores de qt de $88,65 \text{ mg g}^{-1}$ para $146,97 \text{ mg g}^{-1}$ para (AAS) e de $118,09 \text{ mg g}^{-1}$ para $170,17 \text{ mg g}^{-1}$ para (DFC). Este comportamento pode ser explicado devido a aumento de forças motrizes. Este resultado está em concordância com resultados encontrados na literatura.

5.1.7.4 Estudos cinéticos de adsorção do AAS e DFC no CA-EPN 700

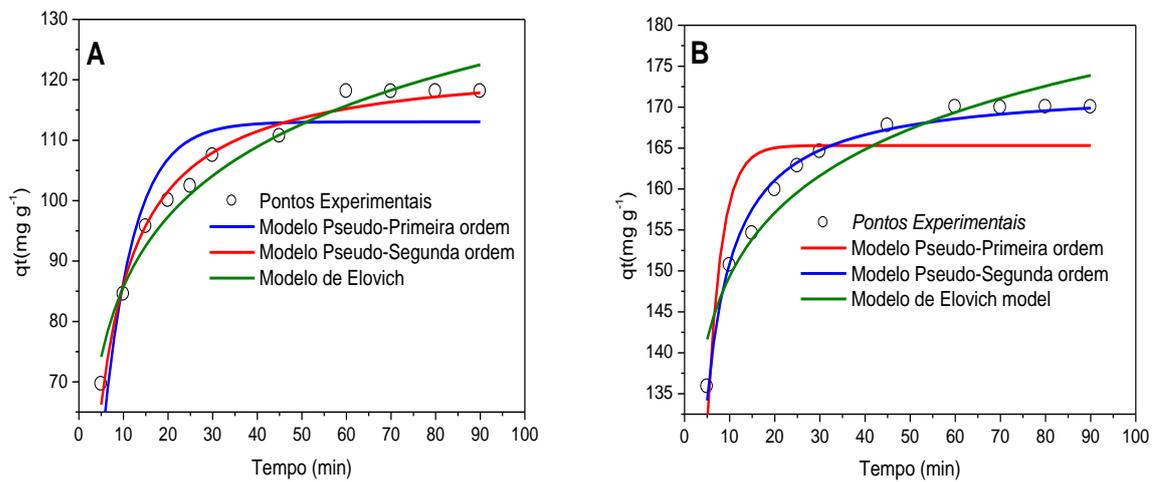
Com o propósito de descrever a cinética de adsorção do AAS e DCF na superfície do CA-EPN 700 foram utilizados os modelos cinéticos não-lineares de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich. Os estudos cinéticos foram realizados a 25°C , pH 5, massa de CA-EPN 700 de 60 mg, em duas diferentes concentrações iniciais de AAS e DFC ($200,0$ e $400,0 \text{ mg L}^{-1}$). As curvas cinéticas de adsorção são demonstradas nas Figuras 15 (A e B) para AAS e nas Figuras 16 (A e B) para DFC.

Figura 15 - Curvas cinéticas de adsorção do AAS no CA-EPN 700 com concentração inicial de (A) 200 mg L^{-1} e (B) 400 mg L^{-1} nas condições: pH =5, massa de CA-EPN 700 de 60 mg e temperatura $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: Autor, 2020

Figura 16 – Curvas cinéticas de adsorção do DFC no CA-EPN 700 com concentração inicial de (A) 200 mg L^{-1} e (B) 400 mg L^{-1} nas condições: pH =5, massa de CA-EPN 700 de 60 mg e temperatura $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: Autor, 2020

A Tabela 5 apresenta os parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos. A adequação dos modelos cinéticos e equilíbrio de adsorção foram determinados a partir das análises dos valores de coeficiente de determinação ajustado (R^2_{Adj}) e desvio padrão (SD). Os baixos

valores de SD e de altos valores de R^2_{adj} revelam menor disparidade entre os valores teóricos e experimentais q , ou seja, o modelo de adsorção mais adequado.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos de adsorção (AAS) e (DFC) no CA-EPN 700. Condições: $C_0=200$ e 400 mg L^{-1} , $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,0$, massa de CA-EPN 700 =60 mg

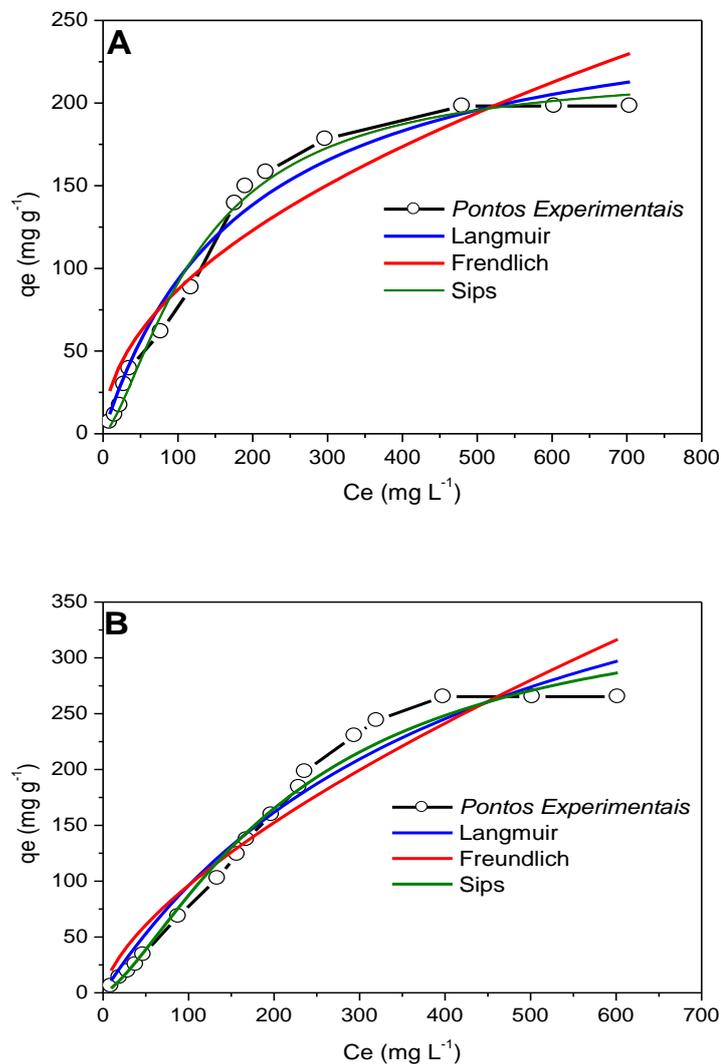
	AAS		DFC	
	200 mg L^{-1}	400 mg L^{-1}	200 mg L^{-1}	400 mg L^{-1}
Pseudo- Primeira ordem				
$k_f (\text{h}^{-1})$	0.1974	0.28163	0.14571	0.31655
$q_e (\text{mg g}^{-1})$	84.24912	142.16008	113.0398	165.31666
R^2_{adj}	0.8780	0.8878	0.9410	0.8322
SD (mg g^{-1})	10.751	11.384	13.914	21.503
Pseudo-Segunda ordem				
$k_s (\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1})$	0.00383	0.00386	0.00187	0.00405
$q_e (\text{mg g}^{-1})$	90.36433	149.38597	123.51411	172.59416
$h_0 (\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1})$	8	11	5	8
R^2_{adj}	0.9906	0.99256	0.99343	0.99545
SD (mg g^{-1})	0.3162	0.9476	0.9482	2.529
Elovich				
$\alpha (\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1})$	1283.91907	91400.35398	281.71137	724451.4222
$\beta (\text{g mg}^{-1})$	0.10368	0.08985	0.05979	0.0896
R^2_{adj}	0.95879	0.91782	0.97655	0.93386
SD (mg g^{-1})	2.846	16.760	3.034	16.127

A Tabela 5 mostra que o modelo cinético Pseudo-segunda ordem que melhor representa os processos de adsorção do AAS e DFC no CA-EPN 700, apresentando baixos valores de desvio padrão (SD variando de 0.3162 a 0.9476 mg g^{-1} para AAS e de 0.9482 a 2.529 mg g^{-1} para DFC) e altos valores de R^2_{adj} (0.9906 – 0.99256 para AAS e 0.99343 – 0.99545 para o DFC) para ambos compostos farmacêuticos (AAS e DFC) estudados em todas as concentrações iniciais, quando comparados aos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Elovich.

5.1.7.5 Estudos equilíbrio de adsorção do AAS e DFC no CA-EPN 700

Com intuito de compreender o mecanismo de adsorção do AAS e do DFC na superfície do CA-EPN 700 foram empregados os modelos não-lineares de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Sips. Os estudos de equilíbrio foram realizados a 25°C, pH 5, massa de CA-EPN 700 de 60 mg e tempo de contato 60 min. As isotermas de equilíbrio de adsorção são apresentadas nas Figuras 17 (A) para AAS e 17 (B) para o DFC. A Tabela 5 apresenta os parâmetros de ajuste dos modelos equilíbrio.

Figura 17- Isotermas de equilíbrio de adsorção (A) AAS e (B) DFC utilizando CA-EPN 700.



Fonte: Autor, 2020

Tabela 6- Parâmetros das isotermas de equilíbrio de adsorção (AAS) e (DFC) no CA-EPN 700 nas seguintes condições (pH =5; massa de CA-EPN 700= 60 mg, tempo de contato= 60 min e T=25 °C)

Modelos não lineares	AAS	DFC
Langmuir		
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	270.21	509.80
K_L (L mg ⁻¹)	0.005	0.002
R^2	0.977	0.968
R^2_{adj}	0.979	0.970
SD (mg g ⁻¹)	2.301	2.492
Freundlich		
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	8.831	4.542
n_F	2.010	1.507
R^2	0.912	0.934
R^2_{adj}	0.925	0.937
SD (mg g ⁻¹)	6.638	3.332
Sips		
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	221.22	356.78
K_S ((g L ⁻¹) ^{-1/n})	0.00075	0.00049
n	0.67298	0.70852
R^2	0.990	0.985
R^2_{adj}	0.995	0.984
SD(mg g ⁻¹)	0.818	0.909

Com base nos resultados apresentados na Tabela 6 podemos constatar que o modelo de isoterma de Sips foi o que melhor descreve a adsorção do AAS e DFC no CA-EPN 700, apresentando baixos valores de desvio padrão (SD de 0.818 mg g⁻¹ para AAS e 0.909 mg g⁻¹

para DFC) quando comparado com o modelo de isoterma de Langmuir (os valores SD foram 2.301 mg g⁻¹ para AAS e 2.492 mg g⁻¹ para DFC) e modelo de isoterma de Freundlich (SD foram 6.638 e 3.332 mg g⁻¹, para AAS e DFC respectivamente). Além disso, o modelo de Sips obteve altos valores R²_{adj} (0.995 para AAS e 0.984 para DFC), quando comparados com os modelos de Langmuir (R²_{adj} foram 0.979 e 0,9843 para AAS e DFC respectivamente) e Freundlich, (R²_{adj} foram 0.925 para AAS e 0.937 para DFC). Cabe destacar que apenas a análise dos valores de R²_{adj}, não é suficiente, para a escolha de um determinado modelo, é importante considerar o desvio padrão, pois este avalia as diferenças associadas de cada ponto ajustado pelo modelo, em relação a cada ponto medido experimentalmente.

5.1.8 Comparação do adsorvente CA-EPN 700 na adsorção do AAS e DFC com diferentes adsorventes

Para mostrar a pontencialidade do CA-EPN 700 na adsorção dos compostos farmacêuticos (AAS) e (DFC), foram realizados estudos comparativos com outros adsorventes citados na literatura (Tabela 7). Na tabela 7 é apresentada uma lista de diferentes adsorventes que trazem esta comparação.

Tabela 7- Comparação das capacidades de adsorção Q_{max} (mg g⁻¹) para os compostos farmacêuticos (AAS) e (DFC) para diferentes adsorventes citados na literatura

Adsorvente	Compostos Farmacêuticos	Capacidade máxima de adsorção Q _{max} (mgg ⁻¹)	Referencias
Carvão ativado de frutas de <i>Hymenaea stigonocarpa</i>	AAS	57.1	Bó et al., 2019
Carvão ativado comercial	AAS	238.7	Bó et al., 2019
Carvão ativado de mesocarpo de coco babaçu	AAS	63.2	Hoppen et al., 2019
Composito Fe ₃ O ₄ @C (C- carvão)	AAS	234	Moaca et al., 2019
Composito magnético de oxido de ferro/carvão	AAS	127	Jung et al., 2019

ativado derivado de
macroalgas marine

Nanotubos de carbono múltiplas paredes funcionalizado (FMCNT)	AAS	58	Elamin et al., 2019
Nanotubos de carbono múltiplas paredes (PMCNT).	AAS	41	Elamin et al., 2019
Carvão ativado comercial	AAS	33	Gil et al., 2018
Carvão ativado de folhas de chá usadas	AAS	178.6	Wong et al., 2018
CA-EPN 700	AAS	221.2	Neste estudo
Carvão ativado comercial	DFC	64	Gil et al., 2018
Carvão ativado comercial	DFC	83	Bhadra et al., 2016
Carvão ativado preparado apartir de caroço de oliva	DFC	11	Larous e Meniai, 2016
Resíduos de casca de frutas Terminalia Catappa fito-modificadas	DFC	78.5-96.1	Sathishkumar et al., 2015
Carvão ativado de resíduo de azeitona	DFC	56.2	Baccar et al., 2012
Carvão ativado de cacau por microondas assistido	DFC	63.5	Saucier et al., 2015
Carvão ativado de lodo de esgoto	DFC	86.7-157.4	dos Reis et al., 2016a
Composito de polissiloxano e lodo de esgoto	DFC	16.3-41.4	dos Reis et al., 2016b
Estrutura orgânico covalente(COFs)	DFC	70.6	Zhuanga et al., 2020
CA-EPN 700	DFC	356.8	Neste estudo

Ao analisarmos a tabela 7, verifica-se que para adsorção do AAS, dentre os dez adsorventes diferentes, incluindo CA-EPN 700, o adsorvente proposto apresentou uma capacidade de adsorção maior que oito dos adsorventes. O CA-EPN 700 apresenta capacidade de adsorção para AAS, aproximadamente, 7 vezes maior que a capacidade de adsorção do carvão ativado comercial e com cerca de 4 vezes maior carvão ativado de mesocarpo de coco e do carvão ativado de frutas. Para adsorção do DFC para dez adsorventes diferentes (incluindo CA-EPN 700), o adsorvente proposto apresentou a maior capacidade de adsorção de todos adsorventes testados. O CA-EPN 700 apresenta capacidade de adsorção para DFC de aproximadamente 5 vezes maior que capacidade de adsorção de carvão ativado de cacau, carvão ativado comercial, estrutura orgânica covalente (COFs) e cerca de 7 vezes maior que compositos de polissiloxano e lodo de esgoto. Apartir da análise desses resultados, pode-se confirmar que o CA-EPN 700 pode ser considerado um bom adsorvente para a remoção dos compostos farmacêuticos (AAS) e (DFC) em solução aquosa.

6. CONCLUSÃO

Neste estudo, foi produzido um carvão ativado oriundo de capim Annoni (*Eragrostis plana* Nees) através do método ativação química com ZnCl_2 e pirólise em forno tubular a 700°C . Este carvão ativado foi denominado de CA-EPN 700 e posteriormente foi aplicado na remoção do Ácido Acetilsalicílico e Diclofenaco de sódio.

Com relação ao trabalho realizado conclui-se que:

- O Capim Annoni (*Eragrostis plana* Nees) pode ser utilizado como biomassa precursora para produção de carvão ativado pelo processo de pirólise convencional e ativação química com ZnCl_2 .
- O CA-EPN 700 possui alta área superficial ($1037 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e alto volume total de poros ($0,603043 \text{ gcm}^{-3}$) e com estrutura predominantemente mesoporosa.
- A curva de distribuição do tamanho de poros obtida pelo método BJH revelou que o CA-EPN 700 apresenta uma distribuição de tamanho de poros na faixa 2,8 nm a 50,6 nm sendo classificado como um material mesoporoso.
- A MEV mostrou que o CA-EPN 700 possui uma superfície irregular, com alta rugosidade com alta presença de poros heterogêneos em toda sua extensão.
- A análise de FTIR-ATR confirma a presença de grupos funcionais químicos tais como (O-H), (C=O)O, (C-O) e (NH) presentes na superfície do CA-EPN 700.
- O método de titulação de Boehm comprova a presença majoritária dos grupos ácidos na superfície do CA-EPN 700.
- O pHPCZ do CA-EPN 700 encontrado foi de 4,97.
- A adsorção dos compostos farmacêuticos (AAS) e (DFC) no CA-EPN 700 é mais favorável na faixa de pH (2 - 5).

- A quantidade mínima de massa de adsorvente CA-EPN 700 necessária para obtenção das máximas capacidades de adsorção dos compostos farmacêuticos (AAS) e (DFC) no foram de 60 mg de CA-EPN 700 em 20 mL de adsorbato (AAS e/ou DFC) .
- O tempo de contato mínimo requerido para satisfazer a condição de equilíbrio entre adsorvente-adsorbato foi de 60 min para ambos compostos farmacêuticos (AAS) e (DFC).
- A cinética de adsorção dos AAS e DFC no CA-EPN 700 foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem.
- Os estudos de equilíbrio mostram que o modelo de Sips é o que melhor explica a adsorção do AAS e DFC no CA-EPN 700. Baseado no modelo de Sips as capacidades máximas de adsorção (Q_{max}) foram de 221,22 mg g⁻¹ para ácido acetilsalicílico e 356,78 mg g⁻¹ para diclofenaco de sódio.
- Portanto, este trabalho trás uma significativa contribuição para as pesquisas envolvendo novos carvões ativados para a remoção de fármacos como AAS e DFC.

7. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

ANJALI, R.; SHANTHAKUMAR, S. Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**. V. 246, p. 51-62, 2019

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

AYOUB, H.; ROQUES-CARMES, T. ; POTIER, O.; KOUBAISSY, B.; PONTVIANNE, S.; LENOUVEL, A.; GUIGNARD, C.; MOUSSET, E.; POIROT, H.; TOUFAILY, J.; HAMIEH, T. Comparison of the removal of 21 micropollutants at actual concentration from river water using photocatalysis and photo-Fenton. **SN Applied Sciences**.2019

BACCAR, R.; SARRÀ, M.; BOUZID, J.; FEKI, M.; BLÁNQUEZ, P. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from the agricultural by-product. **Chemical Engineering Journal**, v.211-212, p.310–317, 2012

BAGGIO, R.; MEDEIROS, R. B.; FOCHT, T.; BOAVISTA, L. R.; PILLAR, V. D.; MÜLLER, S.C.. Effects of initial disturbances and grazing regime on native grassland invasion by *Eragrostis plana* in southern Brazil. **Perspectives in Ecology and Conservation**, v.16, p. 158–165, 2018.

BARBOSA, F.G.; PILLAR, V.D.; PALMER, A.R.; MELO, A.S. Predicting the current distribution and potential spread of the exotic grass *Eragrostis plana* Nees in South America and identifying a bioclimatic niche shift during invasion. **Austral Ecology**, v. 38, p. 260-267, 2013

BARCELOS, G.P.; BONETTI, L.P. Considerações sobre o capimannoni: uma planta invasiva no rio grande do sul (revisão). **Ciência e Tecnologia (Cruz Alta)**, v. 3, n.1, p. 52–65, 2019.

BARCZAK, M.; WIERZBICKA, M.; BOROWSKI, P. Sorption of diclofenac onto functionalized mesoporous silicas: Experimental and theoretical investigations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 264, p. 254-264, 2018.

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

BAYTAR, O.; ŞAHİN, O.; SAKA, C. Sequential application of microwave and conventional heating methods for preparation of activated carbon from biomass and its methylene blue adsorption, **Applied Thermal Engineering**, v.138, p. 542-551, 2018

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

BEDIA, J; PEÑAS-GARZÓN, M.; GÓMEZ-AVILÉS, A.; RODRIGUEZ, J.J.; BELVER, C. A Review on the Synthesis and Characterization of Biomass-Derived Carbons for Adsorption of Emerging Contaminants from Water. Review. **Journal of Carbon Research**, v. 4, E. 63, p. 1-53, 2018

BELHOUCHE, N.; HAMDİ, B.; CHENCHOUNI, H.; BESSEKHOUD, Y. Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic using new calcite/titania nanocomposites **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.372, p. 196-205, 2019

BHADRA, B.N.; AHMED, I.; KIM, S.; JHUNG, S.H. Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metalorganic framework-derived porous carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 50–58, 2017.

_____, SEO, P.W.; JHUNG, S.H. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 301, p. 27–34, 2016

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

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

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

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

BÓ, L.G.; ALMEIDA, R.M.; CARDOSO, C.M.M.; ZAVARIZE, D.G.; BRUM, S.S.; MENDONÇA, A.R.V. Acetylsalicylic acid biosorption onto fungal-bacterial biofilm supported on activated carbons: an investigation via batch and fixed-bed experiments. **Environmental Science Pollution Research**, v.26, p. 28962–28976, 2019.

CAPODAGLIO, A.G., High-energy oxidation process: an efficient alternative for wastewater organic contaminants removal. **Clean Technologies and Environmental Policy**. V.19, p.1995–2006. 2017.

CHEN, M.; ZHENG, J.; DAI, R.; WU, Z.; WANG, Z. Preferential removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from contaminated waters using an electrocatalytic ceramic membrane filtration system: Mechanisms and implications. **Chemical Engineering Journal**, v. 387, p. 124132, 2020.

CHEN, S.; BLANEY, L.; CHEN, P.; DENG, S., HOPANNA, M., BAO, Y.; YU, G. Ozonation of the 5-fluorouracil anticancer drug and its prodrug capecitabine: Reaction kinetics, oxidation mechanisms, and residual toxicity. **Science Frontiers of Environmental & Engineering**, v.13, p. 59, 2019.

CUNHA, M.R.; LIMA, E.C.; CIMIRRO, N.F.G.M.; THUE, P.S.; DIAS, S.L.P.; GELESKY, M. A.; DOTTO, G.L.; DOS REIS, G. S.; PAVAN, F.A. Conversion of *Eragrostis plana* Nees

leaves to activated carbon by microwave-assisted pyrolysis for the removal of organic emerging contaminants from aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v.25 , p. 23315–23327, 2018.

CUERDA-CORREA, E. M., ALEXANDRE-FRANCO M.F.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C. Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview. Review. **Water**. V.12, p.1-57, 2020.

DESTRIEUX, D.; LAURENT, F.; BUDZINSKI, H.; PEDELUCQ, J.; VERVIER, P.; GERINO, M. Drug residues in urban water: A database for ecotoxicological risk management. **Science of the Total Environment**, v. 609, p.927-941, 2017

DHELIPAN, M.; ARUNCHANDER, A.; SAHU, A.K.; KALPANA, D. Activated carbon from orange peels as supercapacitor electrode and catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, p.487–494, 2017.

de LUNA, M.D.G.; MURNIATI; BUDIANTA, W.; RIVERA K.K.P.; ARAZO, R.O. Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents derived from cocoa pod husks. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 1465–1474, 2017

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

_____.; NETO, V. O. S.; MELO, D. Q. Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos. **Fortaleza: Imprensa Universitária**, p.279, 2014b

DOS REIS, G.S.; BIN MAHBUB, M.K.; WILHELM, M.;LIMA, E. C.; SAMPAIO, C.H.; SAUCIER, C. DIAS, S.L.P. Activated carbon from sewage sludge for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous solutions. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.33, p.3149–3161, 2016a.

_____, G.S.; SAMPAIO, C.H.; LIMA, E.C.; WILHELM, M. Preparation of novel adsorbents based on combinations of polysiloxanes and sewage sludge to remove pharmaceuticals from aqueous solutions. **Colloids Surfaces A**, v.497, p. 304–315, 2016b.

ELAMIN, M.R.; ABDULKHAIR, B.Y.; ELZUPIR, A.O. Insight to aspirin sorption behavior on carbon nanotubes from aqueous solution: thermodynamics, kinetics, the influence of functionalization and solution parameters. **Scientific Reports**, v.9, p.12795–12710. 2019

ERDEM, M.; ORHAN, R.; ŞAHİN, M.; AYDIN, E. Preparation and Characterization of a Novel Activated Carbon from Vine Shoots by ZnCl₂ Activation and Investigation of Its Rifampicine Removal Capability. **Water Air Soil Pollut**, v.227, p.1-14, 2016.

FAVARETTO, Adriana. **Aspectos alelopáticos, fitoquímicos e anatômicos do capim-annoni (*Eragrostis plana* Nees)**. 2014. 110 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade Federal de Passo Fundo, Passo Fundo, 2014.

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

FELIS, E.; KALKA, J.; SOCHACKIA, A.; KOWALSKA, K.; BAJKACZ, S.; HARNISZC, M.; KORZENIEWSKA, E. Antimicrobial pharmaceuticals in the aquatic environment - occurrence and environmental implications. **European Journal of Pharmacology**, v. 866, p. 172813, 2020

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

FIORINZA, M.; DOTTO, D. B.; BOLIGON, A. A.; BOLIGON, A. A.; ATHAYDE, M. L.; VESTENA, S. Análise fitoquímica e atividade alelopática de extratos de *Eragrostis plana* Nees (capim-annoni). **Iheringia**, Série Botânica, v. 71, p.193-200, 2016

GARG, D., KUMAR, S., SHARMA, K., MAJUMDER, C.B., Application of waste peanut shells to form activated carbon and its utilization for the removal of Acid Yellow 36 from wastewater. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, p. 512–519, 2019

GEORGINA, J; DOTTO, G. L.; MAZUTTI, M. A.; FOLETTTO, E.L. Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation–pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 266- 275, 2015.

GIL, A.; TAOUFIK, N.; GARCÍA, A.M.; KORILI, A.S. Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on activated carbon. **Environmental Technology**, v. 40, p. 3017–3030, 2018

GRASSI, M.; KAYKIOGLU, G.; BELGIORNO, V.; LOFRANO, G. Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process, Chapter 2, p15–37, in **Emerging Compounds Removal from Wastewater Natural and Solar Based Treatments**, Giusy Lofrano eds, Springer 2012.

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

GONÇALVES, Carlos Eduardo Prates. **Alelopatia de Carqueja (*Baccharis trimera* Less) e ação de fungos em capim-annoni (*Eragrostis plana* Nees)**. 2014. 88 f. Dissertação (Mestrado em Agrobiologia) – Faculdade de Agrobiologia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014

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

GONZÁLEZ, José David Montoya. **Análise da suscetibilidade à invasão do Capim-Annoni-2 sobre áreas do bioma pampa do município de Aceguá-RS**. 2017. 96 f. Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto) do Centro Estadual de Pesquisa em

Sensoriamento Remoto e Meteorologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017

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

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

_____, & PILLAR, V. D. Invasive plant removal: assessing community impact and recovery from invasion. **Journal of Applied Ecology**, v.54, n.4, p.1230–1237, 2017.

HASANZADEH, V.; RAHMANIAN, O.; HEIDARI, M. Cefixime adsorption onto activated carbon prepared by dry thermochemical activation of date fruit residues. **Microchemical Journal**, v.12, p.104261, 2019.

HASAN, Z.; KHAN, N.A.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal–organic frameworks. **Chemical Engineering Journal**, v.284, p. 1406–1413, 2016.

HOPPEN, M.I.; CARVALHO, K.Q.; FERREIRA, R.C.; PASSIG, F.H.; PEREIRA, I.C.; RIZZO-DOMINGUES, R.C.P.; LENZI, M.K.; BOTTINI, R.C.R. Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babassu coconut mesocarp. **Journal of Environmental Chemical Engineering** v.7, n.1, p. 102862, 2019.

HU, X.; CHENG, Z. Removal of diclofenac from aqueous solution with multi-walled carbon nanotubes modified by nitric acid. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.23, p.1551–1556, 2015.

IRANI E, AMOLI-DIVA M, Hybrid adsorption–photocatalysis properties of quaternary magneto-plasmonic ZnO/MWCNTs nanocomposite for applying synergistic photocatalytic

removal and membrane filtration in industrial wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and amp; Photobiology, A: Chemistry**, v. 391, p. 112359, 2020.

JUNG, K.W.; CHOI, B. H.; HWANG, M.J.; CHOI, J.W.; LEE, S.H.; CHANG, J.S.; AHN, K.H. Adsorptive removal of anionic azo dye from aqueous solution using activated carbon derived from extracted coffee residues. **Journal of Cleaner Production**, v.166, p. 360-368, 2017.

_____.; CHOI, B.H.; SONG, K.G.; CHOI, J.W. Statistical optimization of preparing marine macroalgae derived activated carbon/iron oxide magnetic composites for sequestering acetylsalicylic acid from aqueous media using response surface methodologies. **Chemosphere**, v. 215, p.432–443, 2019.

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

KASPERISKI, Fernando Machioro. **Remoção de corantes sintéticos de efluentes aquosos usando biomassa vegetal residual talo de açaí modificada com CTAB**. 2017.79f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Programa de Pós-graduação.

KASPERISKI, F. M.; LIMA, E.C.; DOS REIS, G. S.; DA COSTA, J. B.; DOTTO, G.L.; DIAS, S.L.P.; CUNHA, M.R.; PAVAN, F.A.; CORREA, C.S. Preparation of CTAB functionalized açaí stalk and its efficient application as an adsorbent for the removal of direct blue 15 and direct red 23 dyes from aqueous media. **Chemical Engineering Communications**, v. 205, p.1520–1536, 2018a.

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

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

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

LAROUS, S.; MENIAI, A-H. Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive Stones. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.41, p.10380-10390, 2016.

LEE, C. M.; PALANIANDY, P.; DAHLAN, I. Pharmaceutical residues in aquatic environment and water remediation by TiO₂ heterogeneous photocatalysis: a review. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, p-1-19, 2017.

LESSA, E.F.; NUNES, M.L.; FAJARDO, A. R. Chitosan/Waste coffee-grounds composite: An efficient and eco-friendly adsorbent for removal of pharmaceutical contaminants from water. **Carbohydrate Polymers**, v. 189, p. 257-266, 2018

LIMA, E. C.; ADEBAYO, M. A., MACHADO, F. M. Chapter 4- Experimental adsorption in carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications, **Springer International Publishing**, p.71-84, 2015a.

_____ ; ADEBAYO, M. A., MACHADO, F. M. Chapter 3-Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption in Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications. **Springer International Publishing**, p.33-69, 2015b

LIU, L.; LUO, X. B.; DING, L.; LUO, X.L. Application of nanotechnology in the removal of heavy metal from water. *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*. Book. **Micro and Nano Technologies**. Chapter 4, p. 83-144, 2019

LONAPPAN, L.; ROUISSI, T.; BRAR, S.K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R.Y. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics Surampallic. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 386–394, 2018.

LUJÁN-FACUNDO, M.J.; IBORRA-CLAR, M.I.; MENDOZA-ROCA, J.A.; ALCAINA-MIRANDA, M.I. Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and

reused carbon coming from a drinking water treatment plant. **Journal of Cleaner Production**, v. 238, p. 117866, 2019.

MARQUES, S.C.R.; MARCUZZO, J. M.; BALDAN, M. R.; MESTRE, A. S.; CARVALHO, A. P. Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration. **Chemical Engineering Journal**, v. 321, p.233–244, 2017.

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

MPHAHLELE, K.; ONYANGO, M. S.; MHLANGA S. D. Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe/N-CNT/b-cyclodextrin nanocomposites synthesized via a benign microwave assisted method. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.3, p. 2619-2330, 2015

MOACA, E.A.; MIHALI, C.V.; MACASOI, I.G.; RACOVICIANU-BABUTA, R.; SOICA, C.; DEHELEAN, C.A.; PACURARIU, C.; FLORESCU, S. Fe₃O₄@C matrix with tailorable adsorption capacities for paracetamol and acetylsalicylic acid: synthesis, characterization, and kinetic modeling. **Molecules** v. 24, p. 1727, 2019.

MORONE, A., MULAY, P., & KAMBLE, S.P. Removal of pharmaceutical and personal care products from wastewater using advanced materials. **Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology**, 173–212, 2019.

NCIBI, M. C.; SILLANPÄÄ, M. Optimizing the removal of pharmaceutical drugs Carbamazepine and Dorzolamide from aqueous solutions using mesoporous activated carbons and multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 238, p. 379–388, 2017.

OGINNI, O.; SINGH, K.; OPORTO, G.; DAWSON-ANDOH, B.; MCDONALD, L.; SABOLSKY, E. Influence of one-step and two-step KOH activation on activated carbon characteristics. **Bioresource Technology Reports**, v. 7, p. 100266, 2019

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Conventional and non-conventional thermal processing for the production of activated carbons from agro-industrial wastes. Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications. Book. **Chemistry including Chemical Engineering**. Chapter. 5, p. 205-238, 2016.

OUASFI, N.; BOUZEKRI, S.; ZBAIR, M.; AHSAINI, H.A.; BAKKAS, S.; BENSITEL, M.; KHAMLICHE, L. Carbonaceous Material Prepared by Ultrasonic Assisted Pyrolysis from Algae (*Bifurcaria bifurcata*): Response Surface Modeling of Aspirin Removal. **Surfaces and Interfaces**, v. 14, p. 61-71, 2019.

PALLARÉS, J.; GONZÁLEZ-CENCERRADO, A.; ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. **Biomass and Bioenergy**, v.115, p. 64–73, 2018.

PAREDES-LAVERDE, M.; SALAMANCA, M.; SILVA-AGREDO, J.; MANRIQUE-LOSADA, L.; TORRES-PALMA RA. Selective removal of acetaminophen in urine with activated carbons from rice (*Oryza sativa*) and coffee (*Coffea arabica*) husk: Effect of activating agent, activation temperature and analysis of physicalchemical interactions. **Journal of Environmental Chemical Engineering** v.7, p. 103318, 2019.

PARK, J.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. Membrane fouling control and enhanced removal of pharmaceuticals and personal care products by coagulation-MBR. **Chemosphere**, V. 198, p. 467-476, 2018

PLAZA-RECOBERT, M.; TRAUTWEIN, G.; PÉREZ-CADENAS, M.; ALCAÑIZ-MONGE J. Preparation of binderless activated carbon monoliths from cocoa bean husk. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 243, p.28-38, 2017.

PUCHANA-ROSETO, Mayerly Johana. **Uso de adsorventes a base de lodo de curtume e biomassa fúngica para remoção de corantes da indústria coureira**. 2017. 87 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017

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

RATTANAPAN, S.; SRIKRAM, J.; KONGSUNE, P. Adsorption of Methyl Orange on Coffee grounds Activated Carbon. **Energy Procedia**, v.138, p. 949–954, 2017.

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

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

ROSMAN, N.; SALLEH, W.N.W.; MOHAMED, M.A.; JAAFAR, J.; ISMAIL, A.F.; HARUN, Z. Hybrid membrane filtration-advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residue. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 532, p. 236-260, 2018.

SALEEM, J.; SHAHID, U. B.; HIJAB, M.; MACKEY, H.; MCKAY, G. Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive Stones. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 9, p. 775–802, 2019.

SATHISHKUMAR, P.; ARULKUMAR, M.; ASHOKKUMAR, V.; YUSOFF, A.R.M.; MURUGESAN, K.; PALVANNAN, T.; SALAM, Z.; ANI, F.N., HADIBARATA, T. Modified phyto-waste Terminalia catappa fruit shells: a reusable adsorbent for the removal of micropollutant diclofenac. **RSC Advances**, v. 5, p. 30950– 30962, 2015.

SAUCIER, C.; ADEBAYO, M.A.; LIMA, E.C.; CATALUNA, R.; THUE, P.S.; PROLA, L.D.T.; PUCHANA-ROSETO, M.J.; MACHADO, F.M.; PAVAN, F.A.; DOTTO, G.L.

Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p.18–27, 2015

SECONDES, M.F.N.; NADDEO, V.; BELGIORNO, V.; BALLESTEROS, F. Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 264, p.342– 349, 2014.

SELLAOUI, L; MECI, N; LIMA, E.C; DOTTO, G.L; LAMINE, A.B. Adsorption of diclofenac and nimesulide on activated carbon: Statistical physics modeling and Effect of adsorbate size. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.109, p. 117-123, 2017a.

_____ ; LIMA, E. C; DOTTO, G. L; LAMINE, A. B. Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: Equilibrium and positional entropy studies. **Journal of Molecular Liquids**, v.234, p. 375–381, 2017b.

SIVARAJASEKAR, N.; MOHANRAJ, N.; SIVAMANI, S.; MARAN, J. P.; MOORTHY, I. G.; BALASUBRAMANI, K. Statistical optimization studies on adsorption of ibuprofen onto *Albizialebbeck* seed pods activated carbon prepared using microwave irradiation. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 7264–7274, 2018.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemistry Physics**, v.16, p.490–495, 1948.

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

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

SUN, S.; YU , Q.; LI, M.; ZHAO, H.; WU, C. Preparation of coffee-shell activated carbon and its application for water vapor adsorption. **Renewable Energy** , v.142, p. 11-19, 2019.

SUPONG, A.; BHOMICK, P. C.; BARUAH, M.; PONGENER, C.; SINHA, U. B.; SINHA, D. Adsorptive removal of Bisphenol A by biomass activated carbon and insights into the adsorption mechanism through density functional theory calculations. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v.13, p.100159, 2019.

TEO, H. T.; SIAH, W.R; YULIATI, L. Enhanced adsorption of acetylsalicylic acid over hydrothermally synthesized iron oxide-mesoporous silica MCM-41 composites. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers** v.000, p. 1–8, 2016.

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

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

THUE, P.S.; ADEBAYO, M.A.; LIMA, E.C.; SIELIECH, J.M.; MACHADO, F.M.; DOTTO, G.L.; VAGHETTI, J.C.P.; DIAS, S.L.P. Preparation, characterization and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 1067–1080, 2016.

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

TROUSIL, V.; PALARČÍK, J.; BLAŽKOVÁ, Z.; KOŘÍNKOVÁ, J.; MACHALICKÝ, O., CAKL, J. Paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solutions by ozonation and photochemical processes. **Environment Protection Engineering**, v.44, p. 159-175, 2018

ÜNER, O.; BAYRAK, Y. The effect of carbonization temperature, carbonization time and impregnation ratio on the properties of activated carbon produced from *Arundo donax*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.268, p. 225-234, 2018.

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

VOLPERTS, A.; PLAVNIECE, A.; DOBELE, G.; ZHURINSH, A.; KRUUSENBERG, I.; KAARE, K.; LOCS, J.; TAMASAUSKAITE-TAMASIUNAITE, L.; NORKUS, E. Biomass Based Activated Carbons For Fuel Cells, **Renewable Energy**, v.141, p.40–45, 2019.

WANG, J.; ZHUAN, R.. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. Review. **Science of The Total Environment**. v. 701, p. 135023, 2020

_____.; ZHUAN, R.; CHU, L. The occurrence, distribution and degradation of antibiotics by ionizing radiation: An overview. **Science of The Total Environment**, v. 646, p.1385-1397. 2019

WANG, L.; CHEN, Z.; WEN, H.; CAI, Z .; HE, C.; WANG, Z.; YAN, W. Microwave assisted modification of activated carbons by organic acid ammoniums activation for enhanced adsorption of acid red 18. **Powder Technology**, v. 323, p. 230–237, 2018.

WEI, Q.; CHEN, Z.; CHENG, Y.; WANG, X.; YANG, X.; WANG, Z. Preparation and electrochemical performance of orange peel based-activated carbons activated by different activators. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.574, p. 221-227, 2019.

WONG, S.; LEE, Y.; NGADI, N.; INUWA, I. M.; MOHAMED, N. B. Synthesis of activated carbon from spent tea leaves for aspirin removal. **Chinese journal of chemical engineering**, v. 26, p.1003-1011, 2018

YACOB, A.R.; AZMI, A.; MUSTAJAB, M.K.A.A. Physical and chemical activation effect on activated carbon prepared from local pineapple waste. **Applied Mechanics Materials**, v. 699, p.87–92, 2015.

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

YIN, R.; SUN, J.; XIANG, Y.; SHANG, C. Recycling and reuse of rusted iron particles containing core-shell Fe-FeOOH for ibuprofen removal: Adsorption and persulfate-based advanced oxidation. **Journal of Cleaner Production**, v. 178, p.441-448, 2018.

YU, F.; LI, Y.; HAN, S.; MA, J. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. Review. **Chemosphere**, v.153, p. 365-385, 2016.

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

ZHOU, T.; FENG, K.; XIANG, W.; LV, Y.; WU, X.; MAO, J.; HE, C. Rapid decomposition of diclofenac in a magnetic field enhanced zerovalent iron/EDTA Fenton-like system. **Chemosphere**, v.193, p.968-977, 2018.

ZHUANG, S.; CHEN, R.; LIU, Y.; WANG, J. Magnetic COFs for the adsorptive removal of diclofenac and sulfamethazine from aqueous solution: adsorption kinetics, isotherms study, and DFT calculation. **Journal Hazardous Materials**, v. 385, p. 125196, 2020.

ZYŁŁA, R.; BORUTA, T.; GMUREK, M.; MILALA, R.; LEDAKOWICZ, S. Integration of advanced oxidation and membrane filtration for removal of micropollutants of emerging concern. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 130, p. 67-76, 2019.