

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

CARLA SANTOLIN

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES MESOPOROSOS UTILIZANDO
TEMPLATES DE SÍLICA PARA TRATAMENTO DE POLUENTES EMERGENTES**

TOLEDO

2022

CARLA SANTOLIN

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES MESOPOROSOS UTILIZANDO
TEMPLATES DE SÍLICA PARA TRATAMENTO DE POLUENTES EMERGENTES**

**Synthesis and characterization of mesoporous carbons using silica templates
for treatment of emerging pollutants**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Processos Químicos
– Área de Concentração: Desenvolvimento e aplicação
de materiais da Universidade Tecnológica Federal do
Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele

TOLEDO

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

CARLA SANTOLIN

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES MESOPOROSOS UTILIZANDO
TEMPLATES DE SÍLICA PARA TRATAMENTO DE POLUENTES EMERGENTES**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra em Processos Químicos e Biotecnológicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Processos Químicos e Biotecnológicos.

Data de aprovação: 29 de Junho de 2022

Dr. Fabiano Bisinella Scheufele, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Gustavo Henrique Fidelis Dos Santos, Doutorado - Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS)

Dr. Ricardo Schneider, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 29/06/2022.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a Deus, pelo dom da vida e pela possibilidade de chegar até aqui.

Agradeço em especial a minha família e meu marido Geferson, que me apoiaram a ingressar nessa pesquisa e me deram total apoio em todas as decisões, me ajudando e direcionando para o melhor caminho, obrigada por estarem sempre ao meu lado, vocês são meu porto seguro.

Ao professor Dr. Fabiano Bisinella Scheufele pela orientação, apoio, amizade, paciência e tranquilidade na transmissão do conhecimento.

Ao Professor Dr. Ricardo Schneider pela oportunidade, conhecimentos proporcionados e confiança na elaboração deste trabalho.

A todos os colegas e amigos dos Laboratórios de Química Orgânica e Central Analítica, pelo auxílio e atenção durante a execução de todos os experimentos. Agradeço também a minha companheira Kêissedy, aluna de iniciação científica, por ter me acompanhado e me ensinado em muitos momentos.

À UTFPR – Campus Toledo, ao programa de pós-graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos e ao Laboratório Multiusuário do *Campus* Toledo da Universidade Federal do Paraná pelas análises realizadas. Aos professores e funcionários do departamento, pela paciência e auxílio sempre que precisei.

RESUMO

O crescimento populacional e desenvolvimento industrial dos últimos anos resultou em aumento significativo na quantidade de efluentes domésticos e industriais lançados no meio ambiente, dentre eles, medicamentos, corantes e compostos orgânicos. Desta forma, o desenvolvimento de processos para tratamento desses poluentes torna-se necessário. O processo de adsorção vem sendo amplamente empregado no tratamento de efluentes devido ao seu baixo custo e eficiência mesmo em baixas concentrações. Nesse contexto, é interessante o desenvolvimento de materiais (adsorventes) com propriedades ajustadas a aplicações tecnológicas que possuam área superficial e distribuição porosa adequada ao poluente a ser adsorvido. Visando a melhoria da viabilidade técnico-econômica do processo em grande escala, o uso de materiais residuais/alternativos de baixo custo vem sendo estudados. Este trabalho teve como objetivo produzir carvões mesoporosos para aplicação na remoção de poluentes emergentes em soluções aquosas. Os carvões ativados foram produzidos pelo método de “*hard templating*”, o qual utiliza um material nanoestruturado como “molde” (*template*) e um precursor de carbono, nesse caso, a sacarose. Após a etapa de impregnação do precursor no *template*, ocorreu as etapas de pirólise e ativação do carvão em atmosfera inerte de N₂ com vazão de 100 mL min⁻¹ por 1 h a 800 °C e finalmente a remoção do *template*. Uma extensiva triagem de *templates* (Aerosil 380®, Aerosil® 200, pó de vidro (250 a 325 mesh), sílica comercial padrão veterinário, laponita e metassilicato de sódio pentaidratado) foi realizada, em seguida testes de remoção em batelada do corante reativo Azul 5G (CA5G) e do antibiótico ciprofloxacino (CIP) foram aplicados. Os adsorventes com maior potencial foram caracterizados quanto a propriedades físico-químicas, morfológicas e texturais por análises termogravimétricas (TGA-DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise elementar (EDX), ponto de carga zero (pH_{pcz}), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Fisissorção de N₂. Verificou-se que os carvões produzidos a partir das sílicas (Aerosil® 380 e 200) e do metassilicato de sódio pentaidratado foram os que apresentaram maior capacidade de adsorção tanto do CA5G quanto da CIP, porém definiu-se trabalhar com o metassilicato de sódio por tratar-se de material de baixo custo com potencial de adsorção ainda pouco estudado, demonstrando considerável remoção em uma ampla faixa de pH. De maneira geral, o carbono mesoporoso ordenado de metassilicato (CMO-MS) produzido apresentou eficiência na remoção do antibiótico, além de síntese livre de reagentes orgânicos e tóxicos (lixiviação do *template* com água), condições de operação facilitadas com pH ideal próximo a neutralidade e temperatura ambiente, o que traz vantagens práticas para emprego em sistemas de tratamento. Os resultados do estudo de equilíbrio de adsorção indicaram que a isoterma de Langmuir descreveu adequadamente o equilíbrio dos dados experimentais, o modelo associado à difusão nos sítios do adsorvente melhor se ajustou aos dados de cinética de adsorção, os quais indicaram comportamento favorável. Desta forma, com base nos resultados obtidos neste estudo, considerando-se baixo custo, caráter residual e abundância, além da síntese simples e verde (“*green chemistry*”), o carvão sintetizado a partir do metassilicato de sódio apresentou potencial para aplicação no tratamento de águas e efluentes industriais.

Palavras-chave: Carvões mesoporosos ordenados; *hard templating*; metassilicato de sódio pentaidratado; ciprofloxacina.

ABSTRACT

Population growth and industrial development in recent years caused a significant increase in the amounts of domestic effluents released into the environment, including medicines, dyes, and organic compounds. Thus, it is necessary to develop processes for the treatment of these pollutants. The adsorption process has been widely used in effluent treatment due to its low cost and efficiency even in low treatments. In this context, the development of materials (adsorbents) with adjusted properties to technological applications that have a surface area and porous distribution suitable for the pollutant to be adsorbed is interesting. Aiming at improving the technical-economic feasibility of the large-scale process, the use of low-cost residual/alternative materials has been studied. This work aimed to produce mesoporous carbons for application in the removal of emerging pollutants from aqueous solutions. Activated carbons were produced by the "hard templating" method, which uses a nanostructured material as a "template" and a carbon precursor, in this case, sucrose. Followed by pyrolysis and carbon activation in an inert atmosphere of N₂ with a flow rate of 100 mL min⁻¹ for 1 h at 800 °C and finally the removal of the template. Extensive screening of different templates (Aerosil 380®, Aerosil® 200, glass powder (250 to 325 mesh), veterinary standard commercial silica, laponite and sodium metasilicate pentahydrate) was performed with batch removal tests of the reactive dye Azul 5G (CA5G) and the antibiotic ciprofloxacin (CIP). The adsorbents were characterized for physicochemical, morphological, and textural properties by thermogravimetric analysis (TGA-DTG), scanning electron microscopy (SEM), elemental analysis (EDX), zero charge point (pH_{pcz}), infrared spectroscopy with transform Fourier (FTIR) and N₂ Physisorption. It was found that carbons produced from silicas (Aerosil® 380 and 200) and sodium metasilicate pentahydrate were the ones with the highest adsorption capacity for both CA5G and CIP, but it was decided to work with sodium metasilicate by it is a low-cost material with adsorption potential still sparse, showing considerable removal over a wide pH range. In general, the metasilicate carbon (CMO-MS) produced showed efficiency in removing the antibiotic, in addition to interesting characteristics such as, for example, free synthesis of organic and toxic reagents (leaching of the template with water), operating conditions facilitated with pH ideal close to neutrality and room temperature, brings practical advantages for use in treatment systems. The adsorption equilibrium results indicated that the Langmuir isotherm adequately described the experimental data, and the model associated with the diffusion at the adsorbent sites (ASA) better fitted the kinetic data and presented favorable kinetics. Thus, based on the results, considering its low cost, residual character, and abundance through a green and simple synthesis route (*green chemistry*), the activated carbon synthesized from sodium metasilicate has potential for application in the treatment of water and even industrial effluents.

Keywords: mesoporous ordered carbons; hard templating; sodium metasilicate pentahydrate; ciprofloxacin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Etapas da transferência de massa em adsorção em sólidos porosos | 20 |
| Figura 2 - Tipos de isothermas de adsorção | 22 |
| Figura 3 - Avaliação do potencial adsorvente da CIP e do CA5G dos CMOs produzidos por diferentes <i>templates</i> e rotas de síntese (Condições: T = 30°C, pH = 4, w = 150 rpm, C ₀ = 100 mg L ⁻¹) | 56 |
| Figura 4 - Análise termogravimétrica (TGA/DTG) em fluxo de N ₂ dos materiais: (a) CMO-A-200, (b) CMO-A-380 e (c) CMO-MS. | 59 |
| Figura 5 - MEV do carvão CMO-A-200 com aproximações de a) 1000x e b) 5000x, CMO-A-380 c) 1000x e d) 5000x e CMO-MS e) 1000x e f) 10000x. | 61 |
| Figura 6 - Difractogramas dos adsorventes | 63 |
| Figura 7 - Isothermas de Fissisorção de N ₂ para: (a) CMO-A-200; (b) CMO-A-380 e (c) CMO-MS. | 65 |
| Figura 8 - Gráficos de distribuição do volume de poros na dessorção (dV(logv)cc nm ⁻¹ g ⁻¹) obtidos pelo método DFT dos materiais: (a) CMO-A-200; (b) CMO-A-380 e (c) CMO-MS. | 69 |
| Figura 9 - Seleção de áreas para a espectrômetria de raios X para os materiais CMO-A-200-I (a), CMO-A-200-II (b), CMO-A-380-I (c), CMO-A-380-II (d), CMO-MS-I (e) e CMO-MS-II (f). | 71 |
| Figura 10 - Espectro de FT-IR do carvão a) CMO-A-200, b) CMO-A-380 e c) CMO-MS antes e após adsorção dos poluentes CIP e Azul 5G. | 74 |
| Figura 11 - Distribuição do tamanho de partícula do CMO-MS. | 77 |
| Figura 12 - Determinação do pH _{pzc} do material sintetizado utilizando o metassilicato pentaidratado como template (CMO-MS). | 79 |
| Figura 13 - Simulação do diagrama de especiação da ciprofloxacina em função do pH do meio. | 80 |
| Figura 14 - Cinéticas de adsorção de Ciprofloxacina pelo CMO-MS em diferentes concentrações iniciais. (Condições: T = 30°C, pH = 7, ω = 150 rpm). | 84 |
| Figura 15 - Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados experimentais. | 85 |
| Figura 16 - Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção da CIP com o uso do CMO-MS em diferentes concentrações iniciais: a) 50 mg L ⁻¹ , b) 75 mg L ⁻¹ , c) 100 mg L ⁻¹ , d) 150 mg L ⁻¹ e e) 200 mg L ⁻¹ | 88 |
| Figura 17 - Comportamento da Difusividade em função da concentração inicial de CIP | 92 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Propriedades texturais dos materiais sólidos adsorventes sintetizados presentes na literatura..... | 36 |
| Tabela 2 - Identificação dos <i>templates</i> e condições de impregnação do precursor carbônico (sacarose)..... | 55 |
| Tabela 3 - Parâmetros texturais dos CMOs obtidos por diferentes <i>templates</i> de sílica. | 66 |
| Tabela 4 - Composição elementar das superfícies das amostras dos carvões porosos determinados através de espectroscopia de raios X por dispersão em energia | 72 |
| Tabela 5 - Resumo das bandas de adsorção de IR e os grupos funcionais associados observados para o CMOs..... | 76 |
| Tabela 6 - Efeito do pH inicial da solução sobre a adsorção da CIP para o CMO-MS. | 82 |
| Tabela 7- Parâmetros estimados dos modelos de isoterma de equilíbrio de adsorção aos dados experimentais de adsorção da CIP pelo CMO-MS para as concentrações avaliadas | 86 |
| Tabela 8 - Parâmetros estimados dos modelos cinéticos para a adsorção da ciprofloxacina pelo CMO-MS em função da concentração inicial..... | 87 |
| Tabela 9 - Parâmetros de ajuste do modelo cinético ASA com o valor da constante cinética (k_{ads}) médio para a adsorção da CIP pelo CMO-MS em função da concentração inicial..... | 90 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A-200** – Dióxido de silício coloidal Aerosil® 200 Pharma
A-380 – Sílica pirolisada Aerosil-380®
ASA – Adsorção nos Sítios do Adsorvente
BET – Brunauer-Emmet-Teller
CA5G – Corante reativo Azul 5G
CIP – Cloridrato de Ciproflaxacino
CMO – Carbono Mesoporoso Ordenado
CMO-A-200 – Carvão mesoporoso ordenado sintetizado a partir de Aerosil® 200
CMO-A-380 – Carvão mesoporoso ordenado sintetizado a partir de Aerosil-380®
CMO-LP – Carvão mesoporoso ordenado sintetizado a partir de Laponita
CMO-LPB – Carvão mesoporoso ordenado sintetizado a partir de Laponita básica
CMO-MS – Carvão mesoporoso ordenado sintetizado a partir de Metassilicato de sódio pentaidratado
CMO-SV – Carvão mesoporoso ordenado sintetizado a partir de sílica comercial padrão veterinário
CMO-PV – Carvão mesoporoso ordenado sintetizado a partir de Pó de vidro
CMO-SVM – Carvão mesoporoso ordenado sintetizado a partir de sílica comercial padrão veterinário moída
DRX – Difração de Raios X
EDX – Espectroscopia de raio X por dispersão em energia
FTIR – Espectroscopia no infravermelho
LP – Laponita (argila lamelar de origem sintética)
LPB – Laponita em solução básica
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MS – Metassilicato de sódio pentaidratado
PCZ – Ponto de carga zero
PV – Pó de vidro
RETM – Resistência externa à transferência de massa (difusão no filme)
RITM – Resistência interna à transferência de massa (difusão intrapartícula)
SV – Sílica comercial padrão veterinário
SVM – Sílica comercial padrão veterinário moída
TGA – Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

CO – Monóxido de carbono
CH₄ – Gás metano
CO₂ – Dióxido de carbono
H₂ – Gás hidrogênio
HCl – Ácido Clorídrico
HF – Ácido Fluorídrico
H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio
H₂O – Água
H₂S – Sulfeto de hidrogênio
H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico
H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio
KBr – Brometo de potássio
KOH – Hidróxido de potássio
m – Massa de adsorvente (g)
NaOH – Hidróxido de sódio
N₂ – Gás nitrogênio
O₂ – Gás oxigênio
q – Capacidade de adsorção (mg g⁻¹)
T – Temperatura (°C)
V – Volume de solução (L)
UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

| | | |
|----------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1 | Objetivo geral | 14 |
| 1.2 | Objetivos Específicos | 14 |
| 1.3 | Estrutura do Trabalho | 15 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 |
| 2.1 | Poluentes Emergentes | 16 |
| 2.2 | Métodos de Tratamento de Poluentes Emergentes | 18 |
| 2.3 | Adsorção | 18 |
| 2.3.1 | Cinética de adsorção | 19 |
| 2.3.2 | Equilíbrio de adsorção | 21 |
| 2.3.3 | Isotermas de adsorção | 23 |
| <u>2.3.3.1</u> | <u>Isoterma Linear</u> | <u>23</u> |
| <u>2.3.3.2</u> | <u>Isoterma de Langmuir</u> | <u>23</u> |
| <u>2.3.3.3</u> | <u>Isoterma de Freundlich</u> | <u>24</u> |
| <u>2.3.3.4</u> | <u>Isoterma de Sips</u> | <u>25</u> |
| 2.4 | Materiais adsorventes | 25 |
| 2.4.1 | Carvões Ativados | 26 |
| 2.4.2 | Métodos de produção de carvões ativados | 28 |
| <u>2.4.2.1</u> | <u>Carbonização e ativação</u> | <u>28</u> |
| <u>2.4.2.2</u> | <u>Métodos de ativação</u> | <u>29</u> |
| <u>2.4.2.3</u> | <u>Carbonos mesoporosos ordenados (CMOs)</u> | <u>30</u> |
| <u>2.4.2.4</u> | <u>Soft templating</u> | <u>32</u> |
| <u>2.4.2.5</u> | <u>Hard templating</u> | <u>35</u> |
| 2.5 | Estado da arte da produção de carbonos mesoporosos ordenados por <i>hard templating</i> | 38 |
| 2.6 | Considerações finais sobre a revisão bibliográfica | 41 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 42 |
| 3.1 | Síntese dos Carvões Mesoporosos Ordenados | 42 |
| 3.1.1 | Impregnação do precursor carbônico nos templates | 42 |
| 3.1.2 | Carbonização | 43 |
| 3.1.3 | Remoção do <i>template</i> | 43 |
| 3.2 | Caracterização dos Carbonos Mesoporosos Ordenados | 44 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.2.1 | Comportamento de degradação térmica: Análise termogravimétrica (TGA) | 44 |
| 3.2.2 | Aspectos morfológicos: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 44 |
| 3.2.3 | Propriedades texturais: Fisissorção de N ₂ | 44 |
| 3.2.4 | Estrutura Cristalina: Difração de Raios X (DRX) | 45 |
| 3.2.5 | Composição Elementar: Espectroscopia de energia dispersiva raios X.. | 45 |
| 3.2.6 | Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .. | 45 |
| 3.2.7 | Carga Residual Superficial: Ponto de Carga Zero (pH _{pcz})..... | 46 |
| 3.2.8 | Distribuição de Tamanho de Partículas..... | 46 |
| 3.3 | Ensaio de Adsorção | 46 |
| 3.3.1 | Triagem do potencial adsorvente das diferentes rotas de síntese e templates na produção dos CMOs | 46 |
| 3.3.2 | Testes de saturação dos melhores CMOs | 47 |
| 3.3.3 | Efeito do pH sobre a adsorção da CIP | 47 |
| 3.3.4 | Cinética e tempo de equilíbrio de adsorção da CIP | 47 |
| 3.4 | Quantificação dos analitos: Espectrofotometria UV-Vis | 48 |
| 3.5 | Modelagem matemática | 48 |
| 3.5.1 | RETM (Resistência externa à transferência de massa – Difusão no filme) | 49 |
| 3.5.2 | RITM (Resistência interna à transferência de massa – Difusão intrapartícula) | 50 |
| 3.5.3 | ASA (Adsorção nos sítios do adsorvente – Modelo de Thomas) | 51 |
| 3.6 | Resolução dos modelos e estimativa dos parâmetros | 52 |
| 3.6.1 | Estimativa dos parâmetros das isotermas de equilíbrio | 52 |
| 3.6.2 | Estimativa dos parâmetros dos modelos cinéticos | 53 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 54 |
| 4.1 | Avaliação dos <i>Templates</i>/Rotas de Síntese de CMOs | 54 |
| 4.2 | Caracterização dos CMOs | 57 |
| 4.2.1 | Análises Termogravimétricas (TGA/DTG) | 58 |
| 4.2.2 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 60 |
| 4.2.3 | Estrutura Cristalina – Difração de Raios X | 63 |
| 4.2.4 | Parâmetros texturais – Fisissorção de N ₂ | 64 |
| 4.2.5 | Caracterização elementar (EDS)..... | 70 |
| 4.2.6 | Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .. | 73 |
| 4.2.7 | Tamanho de Partícula | 76 |
| 4.3 | Estudo de adsorção da CIP pelo CMO-MS | 77 |

| | | |
|-------------|---|------------|
| 4.3.1 | Ponto de carga zero (pH_{pcz}) do adsorvente CMO-MS | 78 |
| 4.3.2 | Especiação do antibiótico CIP | 79 |
| 4.3.3 | Efeito do pH sobre a adsorção da CIP pelo CMO-MS..... | 82 |
| 4.4 | Cinética e equilíbrio de adsorção da CIP pelo CMO-MS | 83 |
| 4.4.1 | Modelagem do equilíbrio de adsorção..... | 85 |
| 4.4.2 | Modelagem cinética de adsorção | 87 |
| 4.5 | Potencial tecnológico e de inovação do <i>template</i>/rota de síntese dos | |
| CMOs | 93 | |
| 5 | CONCLUSÃO | 94 |
| 5.1 | TRABALHOS FUTUROS..... | 96 |
| | REFERÊNCIAS..... | 97 |
| | APÊNDICE A - Determinação do comprimento de onda de máxima | |
| | absorção das soluções | 111 |
| | APÊNDICE B - Curvas de calibração para os poluentes..... | 113 |

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial e o desenvolvimento da economia global resultam em diversos produtos químicos industriais e toneladas de efluentes que são despejados no meio ambiente diariamente. Os poluentes emergentes (medicamentos, pesticidas, produtos de higiene pessoal) vêm chamando a atenção de cientistas e pesquisadores ao longo dos últimos anos, os quais tem buscado desenvolver métodos para tratamento destes efluentes.

Nas últimas décadas diversos métodos físicos, químicos e biológicos de tratamento têm sido aplicados, dentre os principais processos empregados para a remoção de contaminantes de águas residuárias industriais encontram-se membranas de filtração (YOON *et al.*, 2006) e coagulação (KIM *et al.*, 2007), processos oxidativos, como a oxidação (DUKKANCI *et al.*, 2010) e a eletrólise (RUAN *et al.*, 2010), irradiação UV na presença de H₂O₂ ou oxidação catalítica avançada baseada em cavitação, ozonização e a adsorção (ESPLUGAS *et al.*, 2007).

A adsorção é uma técnica de tratamento comumente viável para micropoluentes, pois possui eficiência para substâncias em baixas concentrações (à nível traço), tipicamente observados em corpos d'água. Em geral, apresenta custos operacionais relativamente baixos, sendo estes majoritariamente relacionados ao material adsorvente. Os principais fatores que influenciam o processo de adsorção, são natureza do adsorvente (grupos funcionais presentes em sua superfície, parâmetros morfológicos e texturais, estabilidade mecânica e térmica, área específica, tamanho e distribuição de poros) e origem do adsorvato (polaridade, tamanho e estrutura da molécula, da acidez ou basicidade e solubilidade).

Dessa forma, atualmente há diversas pesquisas envolvendo o desenvolvimento de materiais adsorventes inovadores e com propriedades específicas e otimizadas para determinadas aplicações (GOSCIANSKA *et al.*, 2014; ENTERRÍA; FIGUEIREDO, 2016). Dentre os principais materiais adsorventes pode-se citar tradicionalmente os carvões ativados oriundos, em sua maioria, da carbonização de resíduos agrícolas e materiais lignocelulósicos. Os carvões ativados costumam ser efetivos na remoção de uma grande gama de poluentes e de baixo custo. No entanto, possuem baixa especificidade e seletividade de espécies, além de apresentarem propriedades de difícil controle na sua síntese. Recentemente, visando contornar tais problemas, emergiram técnicas para produção de carvões com

propriedades ajustadas denominados carbonos mesoporosos ordenados (ou estruturados). Dentre as diversas técnicas de produção de carvões ordenados, destaca-se o método de *hard templating*, o qual emprega moldes (“*templates*”) para controlar, principalmente, as propriedades texturais dos carvões, sendo posteriormente removidos no processo de síntese dos carvões.

Em geral, os *templates* mais comumente usados são sílicas mesoporosas, zeólitas ou derivados. Estes materiais possuem custo elevado, impactando fortemente sobre o custo global de síntese do adsorvente. Neste sentido, o uso de materiais alternativos (residuais e/ou de baixo custo) e o emprego de rotas de síntese mais brandas é justificável, pois permite obter materiais de elevado potencial tecnológico por vias mais sustentáveis.

Neste cenário, o presente estudo foca no aprimoramento da síntese de materiais adsorventes envolvidos na remoção de poluentes, tais como antibióticos e corantes têxteis, contribuindo de maneira expressiva para o desenvolvimento de tratamento de efluentes industriais e manutenção da qualidade de vida no meio ambiente global.

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi realizar a produção de materiais de carbono mesoporosos ordenados (CMO) a partir de diferentes *templates* e materiais alternativos a base de sílica visando sua aplicação na remoção de poluentes emergentes em soluções aquosas.

1.2 Objetivos Específicos

- Realizar a produção de materiais carbonáceos com alta área superficial e volume de poros a partir do método *hard templating* envolvendo diferentes *templates* (moldes), sacarose e água por meio da carbonização sob atmosfera de N₂ visando obter parâmetros texturais desenvolvidos e controlados;
- Caracterizar os carvões produzidos em termos de suas propriedades físicas, químicas, texturais e morfológicas;
- Avaliar a capacidade de remoção dos materiais sintetizados para a adsorção do antibiótico Cloridrato de Ciproflaxacino (CIP) e corante reativo Azul 5G (CA5G) em soluções aquosas;

- Realizar o levantamento de dados experimentais da cinética e equilíbrio de adsorção;
- Realizar a modelagem matemática da cinética e equilíbrio do processo de adsorção em sistema batelada;
- Investigar os mecanismos de transferência de massa e retenção dos adsorbatos alvo sobre os carbonos mesoporosos produzidos.

1.3 Estrutura do Trabalho

O presente trabalho está estruturado em 6 capítulos. No Capítulo 1 apresenta-se a Introdução, contextualizando-se sucintamente a problemática e as técnicas, comumente, utilizadas para a solução da mesma. No Capítulo 2 é apresentada uma Revisão Bibliográfica, contendo a fundamentação teórica e as informações necessárias ao desenvolvimento do trabalho como o estado da arte em relação à poluentes emergentes, métodos de tratamento de efluentes, processos de adsorção, templates de carbono e os métodos de síntese de carbonos mesoporosos ordenados. No Capítulo 3 são descritos os Materiais e a Metodologia empregada no desenvolvimento deste trabalho. No Capítulo 4, por sua vez, apresentam-se os Resultados e Discussão, quanto à síntese e caracterização dos carvões produzidos, e posteriormente, a adsorção do corante reativo Azul 5G (CA5G) e ciprofloxacina (CIP) em sistema batelada. No Capítulo 5 encontram-se as principais Conclusões do trabalho, e finalmente, as Referências Bibliográficas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será discorrido sobre a problemática ambiental envolvendo poluentes emergentes, bem como processos de tratamento utilizados, dentre os quais destacou-se a adsorção. Além disso, também serão abordados alguns conceitos básicos para produção e caracterização de carvões mesoporosos a partir de templates de carbono. Esses conceitos são de fundamental importância para uma melhor compreensão da função e características dos materiais produzidos.

2.1 Poluentes Emergentes

O avanço da economia global tem promovido o desenvolvimento de novos produtos químicos necessários para agricultura, indústria e saúde humana e animal. O acesso e utilização desses compostos, tanto os recém-desenvolvidos quanto aqueles existentes há anos, apresentam impacto nas águas, no ar e no solo (DELGADO *et al.*, 2019). Dessa forma, a poluição da água se tornou um problema em vários países, onde não existe tratamento eficiente da água (GEISSEN *et al.*, 2015).

Poluentes emergentes são um grupo de compostos não regulamentados presentes na água, considerados prejudiciais para a saúde humana e para o meio ambiente (VIRKUTYTE *et al.*, 2010). As origens dos poluentes emergentes são as mais variadas, decorrente de diferentes atividades como, por exemplo, usos agrícolas, municipais, descarga de efluentes industriais e/ou derramamentos acidentais (KUSTER; LÓPEZ DE ALDA, 2008). Após a descarga ou liberação devido ao não aproveitamento ou absorção (no caso de medicamentos), esses compostos são despejados no meio ambiente atingindo estações de tratamento de água. (KUSTER; LÓPEZ DE ALDA, 2008; VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

Os poluentes emergentes podem ser divididos em cinco grupos: produtos farmacêuticos, hormônios esteróides, compostos perfluorados, surfactantes e produtos para cuidados pessoais (VIRKUTYTE *et al.*, 2010). Somente no grupo de produtos farmacêuticos, mais de cem compostos (excluindo seus metabólitos) foram detectados em efluentes e águas superficiais: analgésicos, anti-inflamatórios, antidepressivos, anti-epiléticos, reguladores do metabolismo lipídico, várias classes de antibióticos, betabloqueadores, antineoplásicos e hormônios (MONTEIRO; BOXALL, 2009). Muitos desses compostos permanecem no ambiente, mesmo após

processos de tratamento de água convencionais (primário e secundário) (KATSIGIANNIS *et al.*, 2015).

As novas ferramentas analíticas disponíveis nos laboratórios permitem detectar esses tipos de poluentes nas águas residuais, matéria sólida em suspensão e até na água subterrânea (DELGADO *et al.*, 2019). Mais de 3000 ativos biológicos podem ser detectados em concentrações muito baixas (ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$) em matrizes complexas (VIRKUTYTE *et al.*, 2010). Suas concentrações no ambiente são fortemente dependentes dos padrões de consumo da população, regiões e países. Sua estabilidade química e solubilidade nas águas são fatores que podem introduzir flutuações nas concentrações (MA *et al.*, 2017). Além disso, como as estações de tratamento são projetadas para remover matéria orgânica e nutrientes presentes em concentrações mais altas (g L^{-1}), esses tratamentos são ineficientes para a eliminação de muitos poluentes emergentes, sendo que uma alternativa seria a remoção por meio da complementação dos tratamentos primários ou secundários convencionais, com tratamentos terciários (avançados) ou mesmo por efeitos de interação, como adsorção de poluentes emergentes por lodo biológico ou em óleos emulsionados (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013).

A falta de regulamentação e a inexistência de limites de referência para a maioria desses compostos, tem permitido a liberação de grandes quantidades desses produtos farmacêuticos (MA *et al.*, 2017). Dessa forma, uma fração desses compostos chega ao meio ambiente e, sua presença na água potável, caracteriza-se como uma fonte de exposição para os seres humanos (BERGMAN *et al.*, 2009). Alguns trabalhos evidenciaram a presença desses compostos no tratamento da água potável (VIENO *et al.*, 2005; WU *et al.*, 2013). Além disso, algumas transformações podem ocorrer por meio dos diferentes tratamentos empregados, em que muitas vezes os produtos químicos resultantes da degradação exibem toxicidade ainda maior do que os precursores (FARRÉ *et al.*, 2010), como é o caso de processos oxidativos avançados (POAs).

No entanto, estudos anteriores mostraram que a maioria das estações de tratamento de águas residuais convencionais não são projetadas para eliminar esses tipos de poluentes (ARDITSOGLU; VOUTSA, 2010; FENT *et al.*, 2006; DELGADO *et al.*, 2019). A eliminação eficaz desses compostos das águas residuais, incluindo o desenvolvimento de tratamentos terciários específicos, é uma questão emergente em ciência e engenharia ambiental (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013).

2.2 Métodos de Tratamento de Poluentes Emergentes

Diante da crescente liberação de contaminantes no meio ambiente, a importância de tecnologias eficientes para remover esses compostos é evidente. Para remoção desses poluentes, tratamentos físico-químicos, biológicos e técnicas híbridas têm sido testadas. Entre os procedimentos físico-químicos, os mais comuns são a utilização de membranas de filtração (YOON *et al.*, 2006) e coagulação (KIM *et al.*, 2007). No entanto, esses métodos geralmente não são muito eficazes para remoção de poluentes emergentes. A coagulação não é o melhor método para remoção de produtos farmacêuticos atingindo comumente taxas inferiores a 30% de remoção (HUERTA-FONTELA *et al.*, 2011).

Outra classe de métodos avançados de tratamento são os processos oxidativos, como a irradiação UV na presença de H₂O₂ ou oxidação catalítica avançada baseada em cavitação, ozonização ou processos de Fenton (ESPLUGAS *et al.*, 2007). No entanto, as baixas concentrações dos compostos a serem removidos, geralmente inviabilizam os métodos.

A adsorção, por ser um método de superfície, possui eficiência mesmo em baixas concentrações (i.e. ppm e ppb, concentrações tipicamente observadas para poluentes emergentes) que é muitas vezes uma restrição à outras técnicas de tratamento. Dessa maneira, a adsorção apresenta-se como um método comumente viável para a remoção dos poluentes emergentes de corpos hídricos, amplamente estudada, principalmente em carvões ativados. (PATIÑO; DÍAZ, 2015; RIGOBELLO *et al.*, 2013).

2.3 Adsorção

A adsorção é um processo de separação, que com base na seletividade, um ou mais componentes (adsorbato) presentes na fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido poroso (adsorvente), possibilitando dessa forma, reter uma ou mais espécies de moléculas ou íons presentes na fase fluida. Este fenômeno de transferência de massa ocorre devido à diferença de concentração do adsorbato entre a fase fluida e a superfície do adsorvente (MCCABE, W. L.; SMITH, J. C; HARRIOT, 2001).

A adsorção tem despertado interesse em cientistas desde o início do século XX, devido sua importância e aplicação tecnológica, com experiência consolidada em

vários setores, tais como na redução de compostos tóxicos do ambiente, incluindo tratamento de águas residuais (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011), por meio da separação de componentes orgânicos e inorgânicos, separação de gases (H_2S e CO_2 do gás de síntese) e na remoção de compostos orgânicos voláteis (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Adsorção por materiais de carbono porosos tem sido considerada um dos métodos de tratamento mais eficientes para remover compostos de águas residuais, por tratar-se de uma operação que não ocorre formação de lodo, apresenta bom desempenho e custo viável em grande escala (DABROWSKI *et al.*, 2001).

Os principais fatores que influenciam o processo de adsorção são: a natureza do adsorvente (grupos funcionais presentes em sua superfície, parâmetros morfológicos e texturais, estabilidade mecânica e térmica, área específica, tamanho e distribuição de poros) e origem do adsorbato (polaridade, tamanho e estrutura da molécula, da acidez ou basicidade e solubilidade) (ALVES, 2012).

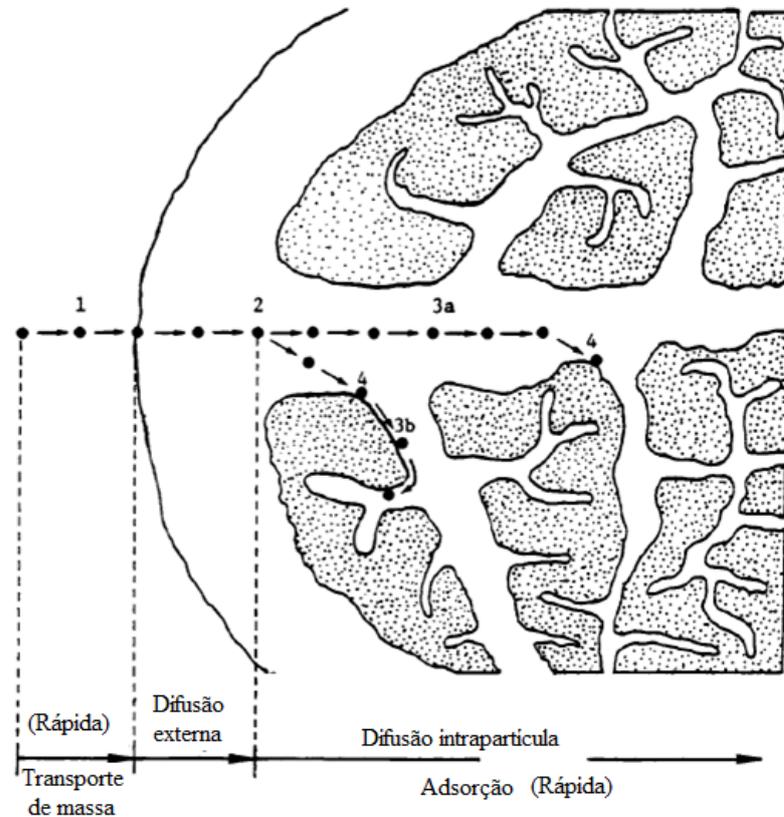
2.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção pode ser descrita como a taxa de transferência de massa do adsorbato presente na fase líquida para a fase sólida. A taxa de adsorção é dependente dentre outros fatores (temperatura, pH do meio, velocidade de agitação, além das propriedades do material adsorvente) (HO, 2004; XU, 2014), da concentração inicial do adsorbato na fase líquida, sendo a diferença de concentração (potencial químico) a força motriz para o processo até atingir o tempo de equilíbrio.

O tempo de equilíbrio é caracterizado como o tempo em que o processo de adsorção se estabiliza com a completa saturação do adsorvente e não há mais transferência de massa, ou então quando atinge-se um equilíbrio entre as concentrações nas fases líquida e sólida, alcançando o equilíbrio dinâmico entre adsorção e dessorção, situação que reflete a capacidade máxima de adsorção do material (GEANKOPLIS, 1993).

Para descrever a cinética de adsorção de um determinado sistema é necessário entender os mecanismos de transferência de massa que podem estar envolvidos no processo. De acordo com Weber e Smith (1986), em um sólido poroso, tais mecanismos de transferência de massa comumente envolvem uma sucessão de etapas, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Etapas da transferência de massa em adsorção em sólidos porosos



Fonte: Adaptado de Weber e Smith (1986)

1) Transferência de massa do adsorbato do seio da solução até a camada limite, caracterizada por mecanismos de transporte convectivo sendo, portanto, uma etapa rápida;

2) Difusão do adsorbato através do filme estagnado (camada limite hidrodinâmica) em torno da partícula adsorvente até a superfície do sólido, chamada de difusão externa ou difusão no filme;

3) Transporte difusivo do adsorbato no interior dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular pelo fluido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna);

4) Adsorção na superfície: Interação do adsorbato com um sítio ativo disponível do adsorvente, comumente, uma etapa rápida para materiais porosos, no entanto, pode ser uma etapa limitante da cinética de adsorção (*"rate-limiting step"*).

Ainda segundo os autores, as etapas de transporte (difusão externa e interna) são comumente as limitantes, uma vez que tamanho e diâmetro dos poros são fatores que influenciam diretamente na cinética e na capacidade de adsorção. No entanto,

deve-se ressaltar que a intensidade e a relevância de cada uma das resistências à transferência de massa sobre o processo global são extremamente dependentes das condições operacionais (temperatura, pH, velocidade de agitação ou vazão de alimentação), bem como de propriedades do sistema adsorbato-adsorvente. Desta forma, a etapa limitante da cinética do processo pode se alterar de acordo com as modificações do processo.

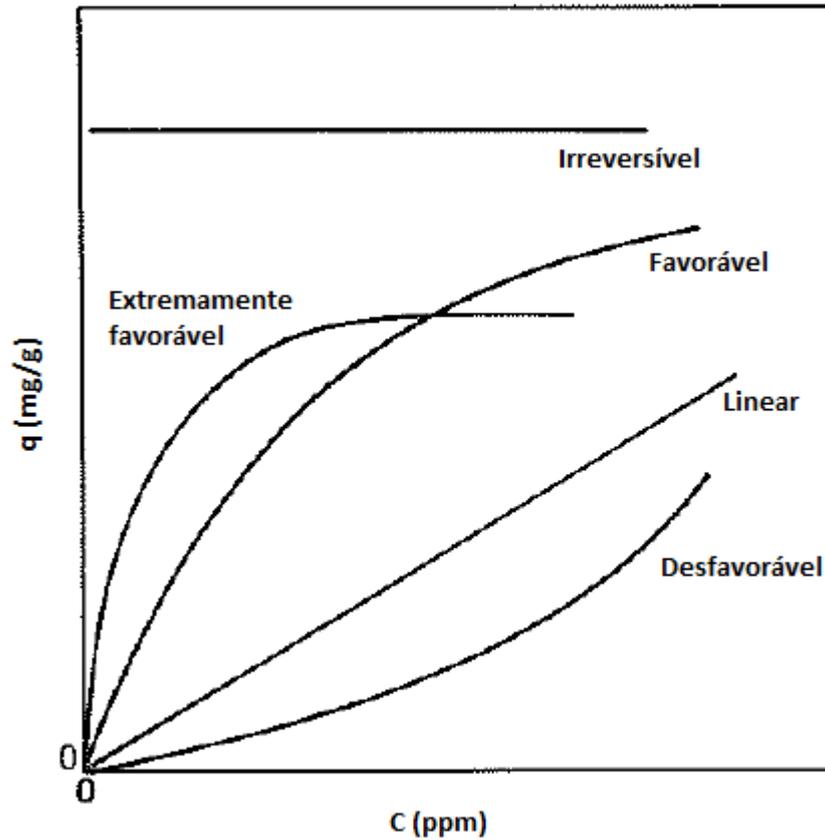
2.3.2 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção é fundamental para descrever um processo adsorptivo, pois a partir dele, é possível obter informações sobre a variação da concentração de uma espécie nas fases sólida e líquida a uma dada temperatura (MCCABE, W. L.; SMITH, J. C; HARRIOT, 2001). As isotermas de adsorção são bastante utilizadas para descrever os dados de equilíbrio e os seus parâmetros estão relacionados as propriedades do adsorvente, afinidade entre adsorbato-adsorvente e seletividade do mesmo, além de verificar se o processo é ou não favorável (HO; PORTER; MCKAY, 2002), e ainda, fornece informações sobre as propriedades do sólido adsorvente, bem como sobre o mecanismo de retenção do adsorbato sobre a superfície do adsorvente.

Os dados de equilíbrio do processo de adsorção quando conduzidos sob temperatura constante podem ser descritos a partir das isotermas de adsorção, que representam a relação de equilíbrio entre a concentração de adsorbato na fase fluida (C_e) e no adsorvente (q_e) em determinada temperatura. A concentração de adsorbato na superfície sólida é expressa como massa de adsorbato por unidade de massa de adsorvente (MCCABE *et al.*, 2001).

Dessa forma, modelos de isotermas de adsorção fornecem informações referentes as propriedades de superfície do sólido e de como as moléculas de soluto se distribuem nas interfaces do adsorvente, descrevendo os dados de equilíbrio, através dos quais é possível determinar a capacidade máxima de adsorção, a quantidade necessária para a remoção de determinada massa de poluente sob condições do sistema e a afinidade de um adsorvente para um adsorbato em específico (NEVES, 2020). Assim, na Figura 2 apresenta-se o comportamento típico de algumas isotermas de adsorção entre sólido-líquido.

Figura 2 - Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: McCabe *et al.* (2001)

Segundo McCabe *et al.* (2001), a isoterma linear representa que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida, o que não permite identificar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente. As isotermas favoráveis e extremamente favoráveis apresentam uma curva côncava, indicando uma alta massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente, para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida. Em contrapartida, a isoterma do tipo desfavorável se caracteriza por uma curva convexa e evidencia que é necessário operar em altas concentrações de adsorbato na fase líquida para adsorver baixas quantidades de adsorbato. Finalmente, isotermas irreversíveis apresentam a mesma capacidade de adsorção para qualquer concentração do adsorbato na fase fluida (MCCABE, W. L.; SMITH, J. C; HARRIOT, 2001).

No entanto, as diversas propriedades do adsorbato (estrutura química, geometria molecular, especiação e as diversas propriedades do adsorvente, como propriedades geométricas e texturais, grupos funcionais superficiais, carga residual, porosidade), bem como as condições operacionais do sistema podem influenciar tanto

na capacidade de adsorção quanto na afinidade, conseqüentemente, influenciando no formato da isoterma (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

2.3.3 Isotermas de adsorção

Quando o processo é conduzido em temperatura constante, os dados de equilíbrio do fenômeno de adsorção podem ser descritos a partir das chamadas isotermas de adsorção, que consistem na relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a pressão, no caso de gases, ou concentração remanescente na fase fluida, no caso de líquidos (RUTHVEN, 1984; DABROWSKI, 2001).

2.3.3.1 Isoterma Linear

O modelo de isoterma mais simples é a isoterma linear, que comumente descreve o comportamento de sistemas altamente diluídos. Tal comportamento é dado pela Lei de Henry, expressa pela Equação (1).

$$q_e = K_H C_e \quad (1)$$

Em que, q_e é a quantidade do soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}) e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1}). A constante de proporcionalidade K_H (L g^{-1}), conhecida como constante de Henry, a qual é dependente da temperatura e obedece à equação de van't Hoff.

A Lei de Henry é muito útil para estimativa de entalpias de adsorção a baixas concentrações, entretanto, torna-se limitada para concentrações de fases fluidas mais altas. Neste caso, a concentração no sólido aumentaria continuamente, não obedecendo a um comportamento real.

2.3.3.2 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir (1918), originalmente proposta para gases, é um modelo teórico que considera que a adsorção acontece em superfícies homogêneas. Nesse modelo considera-se a formação de uma camada superficial monomolecular, caracterizada por representar um limite de adsorção e assume que as moléculas adsorvidas não sofrem interação com o meio e nem entre si.

O modelo é descrito com base nas seguintes hipóteses: existência de um número definido de sítios de adsorção na superfície do sólido, o que limita a quantidade a ser adsorvida; que os sítios possuem energia equivalente e que cada um adsorve apenas uma molécula; e que a adsorção ocorre em monocamada, não havendo interação entre as moléculas de soluto adsorvidas (CASTRO *et al.*, 2018).

A Equação (2) representa o modelo da isoterma de Langmuir:

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

Em que: q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); b é a constante de afinidade adsorvato/adsorvente, também conhecida como constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}).

2.3.3.3 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico comumente empregado para descrever o fenômeno de adsorção em multicamadas em sólidos que possuem superfícies heterogêneas, admitindo uma distribuição exponencial do calor de adsorção, uma vez que os vários tipos de sítios possuem diferentes energias adsorptivas, que diminuem conforme as interações adsorvente/adsorvato (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996). Entretanto, este modelo não prevê a saturação dos sítios, portanto deve ser utilizado apenas na faixa de concentração em que os parâmetros foram ajustados, uma vez que se C_e tende ao infinito, q_e seguirá o mesmo comportamento (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A isoterma de Freundlich foi a primeira relação proposta para a descrição de adsorção reversível em sistemas não-ideais (FREUNDLICH, 1906). O modelo é expresso pela Equação (3).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Em que: K_F é a constante de Freundlich que está diretamente relacionada com a capacidade de adsorção (L g^{-1}) e $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície. Dessa forma, quanto maior o valor de K_F , maior será a afinidade do adsorbato pelo adsorvente e n é o parâmetro ajustável que incorpora todos os fatores que afetam o processo de adsorção. As dimensões de K_F dependem do valor de n . Se a adsorção é favorável, então $n < 1$ e se for desfavorável, logo $n >$

1. Quando $n = 1$ a isoterma de Freundlich se reduz ao comportamento linear da Lei de Henry.

2.3.3.4 Isoterma de Sips

O modelo de Sips (1948) é uma combinação empírica dos modelos de Langmuir e Freundlich, representado pela Equação (4). Essa isoterma foi proposta após a identificação do problema do aumento contínuo na quantidade adsorvida com o aumento da concentração na equação de Freundlich, possuindo o mesmo embasamento que a de Langmuir, com a consideração da heterogeneidade das superfícies pelo valor de $(1/n)$.

$$q_e = \frac{q_{max}(k_s C_e)^{n_s}}{1+(k_s C_e)^{n_s}} \quad (4)$$

Em que: k_s representa a constante de equilíbrio de Sips ($L \text{ mg}^{-1}$) e n_s é o coeficiente relativo à heterogeneidade do sólido que varia entre 0 e 1. Quando $n_s = 1$, a equação de Sips se reduz à equação de Langmuir e implica um processo de adsorção homogêneo (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

2.4 Materiais adsorventes

O material adsorvente pode ser definido como um sólido natural ou sintético, geralmente poroso e com elevada área superficial, capaz de reter em sua superfície moléculas presentes em uma fase fluida (adsorbato), pela ação de forças físicas (RUTHVEN, 1984). Podem ser classificados de acordo com as suas características químicas (ácida/básica), propriedades texturais (área superficial, tamanho, volume e distribuição de poros) e morfológicas (materiais amorfos, cristalinos) (BIAZON, 2008).

Segundo a IUPAC (União Internacional da Química Pura e Aplicada), o tamanho dos poros de um material pode ser classificado em Microporos (< 2nm), Mesoporos (2 - 50 nm) e macroporos (>50 nm) (THOMMES *et al.*, 2015). A distribuição e tamanho dos poros influencia diretamente na capacidade de adsorção do adsorvente.

Os materiais de carbono porosos têm aplicações em muitas áreas da ciência e tecnologia. Algumas delas incluem a purificação da água e do ar, separação de gases, catálise e armazenamento de energia. O vasto uso dos materiais de carbono

porosos é decorrente de suas importantes propriedades, tais como a sua elevada área superficial, o volume de poros elevado, a boa estabilidade mecânica e serem quimicamente inertes (NEVES, 2020).

Rouquerol *et al.* (1999) explicaram que um bom adsorvente apresenta boa eficiência, resistência mecânica, menor perda de carga possível, são quimicamente inertes, possibilidade de regeneração de suas propriedades adsorptivas, além de baixo custo. Como exemplos de materiais adsorventes pode-se citar a alumina, as argilas, as zeólitas, a sílica-gel, as resinas poliméricas, os nanotubos de carbono, os biossorventes e os carvões ativados (TAPIA-OROZCO *et al.*, 2016; RUIZ *et al.*, 2017; RAMRAKHIANI *et al.*, 2017; KONGNOO *et al.*, 2017).

A escolha do adsorvente é um fator determinante no processo de adsorção, pois a sua capacidade de remoção está diretamente relacionada com a eficiência do processo. A capacidade de adsorção depende da área superficial e tamanho dos poros disponíveis no adsorvente, tamanho da molécula a ser adsorvida e conseqüentemente das interações entre adsorbato-adsorvente (MCCABE, W. L.; SMITH, J. C; HARRIOT, 2001). Além disso, é necessário que o adsorvente possua alta seletividade para que a adsorção de um composto específico ocorra em uma mistura de componentes e isto depende das propriedades físico-químicas como a textura do material, acidez superficial e grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes (SEREDYCH *et al.*, 2009).

Uma das opções para a redução de custos operacionais é trabalhar com adsorventes alternativos como, por exemplo, materiais provenientes de subprodutos industriais e agrícolas. A fim de potencializar a eficiência destes adsorventes, pode-se utilizar estes resíduos para sintetizar carvões ativados, otimizando parâmetros como a área superficial do material e/ou seletividade (por meio de grupos funcionais) e, conseqüentemente, a sua capacidade de adsorção.

2.4.1 Carvões Ativados

O carvão ativado pode ser generalizado como um grupo de adsorventes carbonosos com uma estrutura amorfa, de alta porosidade, com uma grande área específica, alta estabilidade físico-química e alta capacidade de adsorção. Esses adsorventes industriais possuem uma estrutura porosa complexa, contendo diferentes quantidades, formas e tamanhos de poros (YAHYA *et al.*, 2015).

Os carvões ativados geralmente são obtidos pela carbonização de precursores de origem natural ou sintética e na sequência é realizada a ativação. A natureza microporosa da maioria dos carvões ativados é utilizada em diversas aplicações, sendo adsorção de poluentes, recuperação de solventes, separação de gases, suporte de catalisador em catálise e peneiras moleculares (HAYASHI *et al.*, 2000; YAHYA *et al.*, 2015). No entanto, deve-se ressaltar que as características dos carvões dependem muito da natureza do precursor, das condições de carbonização e de ativação.

Segundo a literatura, heteroátomos como o oxigênio, o enxofre, o hidrogênio, o nitrogênio e outros elementos estão presentes nos carvões ativados nas formas de grupos funcionais e/ou átomos que se ligam quimicamente à estrutura. Na matriz de carbono, o oxigênio é o heteroátomo predominante presente na forma de grupos funcionais, incluindo carboxila, carbonila, fenóis, lactonas e quinonas (BACCAR *et al.*, 2009; HAYASHI *et al.*, 2000; VARGAS *et al.*, 2011).

Os carvões ativados comerciais são oriundos de resíduos de petróleo, carvão, turfa, lignite e madeira, que são matérias-primas caras e/ou não renováveis. Assim, outros estudos discorrem sobre as potencialidades de matérias-primas de carvão ou biomassa modificada como adsorventes alternativos e econômicos. Os carvões de biomassa são produtos provenientes da degradação de biomassa ou outros resíduos sob condições inertes ou oxigênio livre na atmosfera, e têm se mostrado um método aplicável para tecnologia sustentável e de baixo custo, com múltiplos benefícios em termos de fornecimento de energia e água limpa, qualidade ambiental, melhora da qualidade do solo e rendimentos das culturas (GWENZI *et al.*, 2017).

Dessa forma, são cada vez mais frequentes o estudo da preparação do carvão ativado precursor de resíduos agrícolas e materiais lignocelulósicos que são efetivos e de baixo custo, como o uso de casca de buriti (PEZOTI *et al.*, 2016), osso bovino (CAZETTA *et al.*, 2014), casca de nozes (NAZARI *et al.*, 2016), casca de macadâmia (MARTINS *et al.*, 2015), casca de arroz (CHEN *et al.*, 2016). Apesar disso segundo Yahya *et al.*, (2015), esses subprodutos e resíduos agrícolas tem uma menor quantidade de carbono do que os precursores de carvões ativados comerciais.

O carvão ativado granulado é normalmente empregado em estações de tratamento, em decorrência de sua capacidade de adsorção e sua possibilidade de recuperação (SNYDER *et al.*, 2007). O carvão ativado em pó pode ser aplicado para remoção de muitos poluentes orgânicos, herbicidas e compostos fétidos (YOON *et al.*,

2004). Assim, diferentes estudos têm avaliado a eficiência de carvão ativado para remover os poluentes emergentes das amostras de água (KATSIGIANNIS *et al.*, 2015; SNYDER *et al.*, 2007).

No entanto, apesar dos avanços significativos alcançados, ainda são necessárias mais informações para atingir a implementação em grande escala de métodos para a remoção bem-sucedida de contaminantes (CUKIERMAN *et al.*, 2019).

2.4.2 Métodos de produção de carvões ativados

2.4.2.1 Carbonização e ativação

A síntese do carvão ativado envolve duas etapas principais: o processo de pirólise e a ativação do material carbonizado (EL-HENDAWY *et al.*, 2001). A etapa de carbonização consiste no tratamento térmico do precursor em atmosfera inerte com temperatura que geralmente varia entre 400 a 800 °C, e tem como objetivo reduzir os materiais voláteis (CO, H₂, CO₂, CH₄) obtendo um material com alto teor de carbono e baixa porosidade (HSU *et al.*, 2000).

Após a pirólise, é realizada a ativação do carvão que visa aumentar a área específica e o volume de poros, bem como sua resistência mecânica de acordo com a necessidade do processo (YANG, 1992). Geralmente, a etapa de ativação é necessária para desenvolver uma maior porosidade, além da formação de grupamentos funcionais específicos na superfície do carvão, os quais podem vir a atuar como um sítio ativo. Nesta etapa, o tipo e o grau de ativação podem afetar as propriedades físicas e químicas do carvão.

Li *et al.* (2008) explicam que o desenvolvimento de poros no processo de ativação pode ser dividido em três fases: abertura de poros previamente inacessíveis; desenvolvimento de novos poros pela ativação propriamente dita; e ampliação dos poros existentes (EL-HENDAWY *et al.*, 2001).

De acordo com Ruthven (1984), as condições iniciais da pirólise e os processos de ativação podem afetar diretamente a distribuição e volume de poros e também a porosidade do material. Outros fatores podem afetar a produção do carvão ativado, como a temperatura de ativação, tempo de ativação, taxa de aquecimento, concentração do agente ativante (PRAHAS *et al.*, 2008).

2.4.2.2 Métodos de ativação

Na ativação física, o carvão é tratado termicamente em atmosfera não inerte (gás carbônico, vapor d'água, ou a mistura de ambos). Na ativação química ocorre a impregnação do carvão com agentes químicos, como por exemplo, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, cloreto de zinco e hidróxido de sódio, seguida de aquecimento a temperaturas na ordem de 600 °C e, posterior, lavagem para retirada dos reagentes que ficaram impregnados nos poros do carvão (PEREIRA, 2012).

As modificações na superfície do carvão podem agregar características que tragam benefícios ao processo de adsorção, tais como melhorar a sua resistência mecânica e o mais importante, aumentar a capacidade de adsorção do carvão ativado (NEVES, 2020). De modo geral, o carvão ativado pode apresentar características químicas ácidas ou básicas. Estas características são importantes, pois permitem avaliar as possíveis interações entre adsorbato-adsorvente, se o processo de adsorção será favorável ou não. Elas podem ser modificadas por meio de agentes oxidantes (LOPEZ-RAMON *et al.*, 1999).

No caso da ativação química, o tamanho dos poros pode ser controlado pelo tamanho da partícula e grau de dispersão. Para tornar o material mesoporoso, é importante selecionar um agente de ativação física que possua tamanho mesoporoso (IM *et al.*, 2009).

Segundo Enterría *et al.*, (2012), é possível aumentar o volume de microporos de materiais carbonáceos ordenados através da ativação, mas em muitos casos a estrutura mesoporosa pode ser perdida, e em outros, o desenvolvimento de microporos pode ser limitado. Portanto, é importante estabelecer as condições ideais para ambos os aspectos de ativação química e física, permitindo o desenvolvimento de microporosidade e também preservando a estrutura porosa do carvão.

A maioria dos carbonos ativados são materiais predominantemente microporosos, com estrutura de poros altamente não uniforme. A presença de microporos é crucial na adsorção de pequenas moléculas, como íons, mas a difusão e problemas de bloqueio ocorrem para moléculas maiores. Apesar de haver a possibilidade de serem ampliados, as limitações cinéticas inerentes dos microporos reduzem suas propriedades para adsorção de sais (LEONG *et al.*, 2019). Além disso, um controle preciso da distribuição do tamanho dos poros pode melhorar o desempenho desses materiais em uma aplicação desejada.

O controle da estrutura dos poros em materiais de carbono ainda é um desafio, por mais que muitas pesquisas tem sido desenvolvidas para controlar o tamanho dos poros e sua distribuição em materiais de carbono (ENTERRÍA *et al.*, 2012).

Existem diferentes abordagens para preparar carbonos mesoporosos, por exemplo, ativação catalítica de precursores de carbono usando metal, sais ou compostos organometálicos (TAMAI *et al.*, 1996; TANAIKE *et al.*, 2002), carbonização de misturas de polímero (OZAKI *et al.*, 1997) ou carbonização de géis de carbono (MALDONADO-HODAR *et al.*, 1999; MORENO-CASTILLA *et al.*, 2005). Porém com esses métodos, é difícil obter carbonos mesoporosos com estrutura e formato controlados em escala nanométrica, e em vez disso são obtidos materiais de carbono com distribuição não uniforme de tamanho de poros (ENTERRÍA *et al.*, 2012).

Com isso, modificações com o objetivo de melhorar a capacidade de adsorção em adsorbatos específicos também têm sido investigados nos métodos de fabricação existentes (PENG *et al.*, 2015; REN *et al.*, 2016).

2.4.2.3 Carbonos mesoporosos ordenados (CMOs)

Nos últimos anos tem-se notado um crescente interesse pelos materiais de carbono mesoporosos (MAHATA *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2007). Em comparação aos carvões ativados tradicionais microporosos, os materiais mesoporosos apresentam uma série de vantagens decorrentes principalmente da sua rede de poros de maior dimensão, que reduz as resistências difusionais. Isto é particularmente importante no caso da adsorção de moléculas grandes como as dos corantes têxteis (SOUSA, 2012). Os carvões mesoporosos podem ser preparados por diferentes métodos, como a ativação catalítica de precursores de carbono, carbonização de polímeros, crio, xero e aero géis (AL-MUHTASED *et al.*, 2003; TOMOM *et al.*, 1998), ou através da utilização de sólidos inorgânicos como orientadores da estrutura porosa, denominados template de carbono (RYOO *et al.*, 2001, CHE *et al.*, 1998).

Zakhidov *et al.*, 1998, relataram a obtenção de uma estrutura de carbono apresentando macroporosidade com um perfeito ordenamento, através da infiltração de compostos orgânicos em esferas de sílica altamente ordenadas. Este foi o conceito que deu origem à obtenção dos carbonos mesoporosos (SOUSA, 2009). Após a publicação deste trabalho, diversas pesquisas foram publicadas relatando a formação de materiais de carbono mesoporosos, sendo o pioneiro o trabalho de Ryoo *et al*

(1999). A partir deste, intensificaram-se os esforços na obtenção de materiais mesoporosos com menor custo. A modificação e inovação em cada estudo encontra-se na estrutura que é utilizada como “molde” para a estrutura de carbono a ser sintetizada (SOUSA *et al.*, 2009).

Desenvolvimentos recentes de materiais de carbono, especialmente Carbonos Mesoporosos Ordenados (CMOs), vem atraindo grande atenção devido à sua superfície específica notavelmente alta, distribuição estreita do tamanho dos poros e química superficial favorável (CHAO *et al.*, 2017).

A síntese de carvões mesoporosos regulares é resultado de um procedimento cujos principais passos são: i) síntese do *template*; ii) impregnação do *template* com um precursor de carbono; iii) polimerização do precursor, iv) carbonização dos nanocompósitos formados e iv) remoção do *template* (RYOO *et al.*, 2001; ANDRADE, 2009).

A impregnação do precursor de carbonáceo no molde consiste simplesmente em promover o contato entre o precursor carbonáceo e o *template*, de modo que o precursor penetre no interior dos seus poros. Em seguida, a polimerização pode ser iniciada por aquecimento e/ou catálise ácida. Alguns precursores de carbono frequentemente utilizados são a sacarose, o álcool furfurílico e a resina fenólica. Após a polimerização do precursor de carbono, este é convertido em carvão por um processo de carbonização em atmosfera inerte, similar a preparação de carvões porosos comuns. A carbonização permite a remoção de elementos como o hidrogênio e oxigênio e irá propiciar a formação da estrutura porosa de carvão. Após a carbonização, a matriz é removida, geralmente, em temperatura ambiente, utilizando soluções de HF ou NaOH, obtendo-se assim o carvão pretendido após numerosas lavagens até pH neutro (ANDRADE, 2009).

A estrutura porosa dos carvões preparados a partir de *templates* de sílica mesoporosa trata-se de uma réplica da estrutura da sílica mesoporosa. Dependendo do tipo de sílica mesoestruturada que é usada, são obtidos carvões com diferentes estruturas e tamanho de poros. O tamanho dos poros dos CMOs de sílica pode ser ajustado variando a rampa de temperatura (GUO *et al.*, 2013), proporção da mistura de solventes (LEE *et al.*, 2000), solvente de lavagem (THIELEMANN *et al.*, 2011) e adição de sal (JIN *et al.*, 2008).

A estrutura de poros e a química da superfície dos carbonos mesoporosos também podem ser ajustadas selecionando precursores de carbono adequados. A

estrutura molecular de precursores de carbono é um dos fatores importantes que afetam a estrutura e tamanho dos poros. Fuertes *et al.*, (2004) sugeriram ser possível controlar os tamanhos de poros derivados da mesma estrutura de sílica, alterando os tipos de precursores de carbono.

Os CMOs possuem uma porosidade relativamente elevada ($>1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), formada essencialmente por mesoporos de diâmetro de cerca de 3-5 nm, com um elevado grau de homogeneidade na sua distribuição e uma área superficial elevada. Um dos exemplos mais conhecidos e representativos é a família de carvões CMK desenvolvida por Ryoo *et al.*, (1999) divulgando a síntese de um novo tipo de carvão mesoporoso regular, designado por CMK-1, resultante da carbonização de sacarose dentro dos poros de MCM-48, uma sílica mesoporosa utilizando ácido sulfúrico como catalisador. A sacarose é convertida em carvão por carbonização sob vácuo ou atmosfera inerte a 800 - 1100 °C (BANDOSZ *et al.*, 2004).

Recentemente muitas pesquisas foram direcionadas para carbonos mesoporosos manipulados (faixa de tamanho dos poros 2 a 50 nm) que se mostraram eficazes na adsorção de contaminantes em águas residuais (ÓRFÃO *et al.*, 2006; PEREIRA *et al.*, 2003). Carbonos mesoporosos apresentam alta área de superfície, grande volume de poros, mecânica específica e propriedades químicas interessantes para esta aplicação (AL-MUHTASED *et al.*, 2003; TOMOM *et al.*, 1998; CHE *et al.*, 1998). Estes carvões podem ser obtidos pelo método de *hard templating* e *soft templating* com o uso de diferentes precursores de carbono. Uma das condições para a síntese de carbono mesoporoso ser adequada é a formação da estrutura de poros tridimensional, caso contrário ocorre a formação de carbono microporoso desordenado (AL-MUHTASED *et al.*, 2003; PEKALA *et al.*, 1992; JOB *et al.*, 2005; LIN *et al.*, 2000).

2.4.2.4 Soft templating

A síntese direta de materiais mesoporosos ordenados usando surfactantes como endotemplates, também conhecida como método do “*soft templating*”, não usa moldes rígidos. Semelhante aos géis de carbono, esta técnica usa o princípio sol-gel para obter resinas orgânicas utilizando moldes de carbono (XIA *et al.*, 2004; BECK *et al.*, 1992).

Cientistas do início da década de 1990 empregaram este novo conceito, que envolve o uso de moléculas orgânicas propiciando a formação de estruturas de cristal

líquido, atuando como agentes diretores na síntese de materiais de sílica (SCHÜTH, 2003; ENTERRÍA *et al.*, 2012). O método de *soft templating* envolve três etapas principais: i) polimerização do precursor de carbono na presença de um agente formador da estrutura, ii) remoção do modelo por tratamento térmico e iii) carbonização da resina polimérica obtida. Considerando que a remoção do modelo e as etapas de carbonização podem ser realizadas simultaneamente, o número de etapas é consideravelmente reduzido em comparação com modelos rígidos. No entanto, *soft templating* não é tão previsível quanto *hard templating*, pois os moldes não são estruturas fixas e dependem muito das condições de síntese (ENTERRÍA; FIGUEIREDO, 2016).

Esta síntese leva à formação de nanocompósitos ordenados como resultado da formação de polímero reticulado através de processos térmicos de decomposição (precursor de carbono) e polímero (matriz) por meio de carbonização resultante da calcinação em atmosfera neutra. Esses processos permitem a obtenção de um material de carbono de estrutura ordenada (GOSCIANSKA *et al.*, 2014).

Surfactantes vêm sendo amplamente utilizados como "agentes direcionadores de estrutura" na preparação de materiais carbonáceos ordenados devido à sua natureza anfifílica, por formarem micelas na fase aquosa; as porções hidrofílicas são orientadas para fora e as porções hidrofóbicas encontram-se internamente formando o núcleo. A peculiaridade que torna os surfactantes agentes direcionadores versáteis é a formação de mesofases altamente ordenados por micelas. Estas fases apresentam propriedades intermediárias entre o vidro e o líquido e sua estrutura/geometria pode ser facilmente modificada alterando o meio de reação (ENTERRÍA; FIGUEIREDO, 2016).

Israelachvili *et al.*, (1976) introduziram o modelo que racionalizou a dependência da estrutura das micelas em diferentes condições de síntese. Eles definiram as condições de empacotamento da micela, tornando possível prever as transições de fase. O volume efetivo da cadeia de surfactante, a área de superfície agregada associado à cabeça hidrofílica e o comprimento da cauda hidrofóbica determinam a conformação espacial do cristal líquido. Esses parâmetros não são constantes e dependem de várias condições (natureza e concentração dos reagentes, o pH, temperatura ou o tempo de reação), permitindo a concepção de modelos flexíveis em solução (PASQUALI *et al.*, 2005) e, conseqüentemente, o design de diferentes materiais porosos por "moldes de cristal líquido" (KRESGE *et al.*, 1992).

O sucesso desta abordagem depende de duas condições simultâneas: o modelo deve adquirir uma estrutura de cristal líquido estável e o precursor de carbono deve formar uma rede polimérica altamente reticulada em torno do modelo. Com base nisso, é muito importante que ocorra uma interação adequada entre o surfactante e o precursor de carbono. Interações apropriadas provocam a migração dos monômeros de carbono em direção às micelas, que posteriormente polimerizam ocupando os vazios entre eles. Todas as circunstâncias acima mencionadas têm probabilidade de ocorrência em uma faixa estreita de operação, evidenciando as limitações desta técnica. Neste contexto, os aspectos que influenciam a preparação de géis de carbono (polimerização e envelhecimento) das resinas são a modificação dos parâmetros de síntese, tais como pH, temperatura, tempo de reação, tipo de monômeros, razão H/C ou Razão H/A, portanto também devem ser levadas em consideração para a preparação de carbonos mesoporosos ordenados por *soft templating* (ENTERRÍA; FIGUEIREDO, 2016).

Apesar da versatilidade de preparação de *soft template* e géis de carbono, a literatura disponível ainda é dominada pelo uso de hidroxibenzenos e aldeídos como precursores de carbono, devido sua capacidade para polimerizar e termofixar as cadeias e o uso de Pluronic® (*soft template*) como agentes direcionadores de estruturas. O uso de novos mecanismos, agentes direcionadores e precursores de carbono inovadores constitui um grande desafio na síntese de materiais de carbono mesoporosos nanoestruturados. Este cenário, levou a comunidade científica à busca de precursores de carbono mais ecológicos. Produtos derivados de biomassa (carboidratos puros e materiais lignocelulósicos) são considerados como fonte potencial de carbono para produzir materiais porosos valiosos. Eles são um recurso renovável disponível em grandes quantidades, de baixo custo e, em muitos casos, resíduos da indústria. A utilização de biomassa teve sucesso limitado, uma vez que a capacidade de degradação de polissacarídeos complexos produz materiais não porosos, e a fraca reatividade de carboidratos mais simples (glicose, sacarose, frutose, amido, etc) origina carbonos que sofrem de fraca resistência mecânica (ENTERRÍA; FIGUEIREDO, 2016).

A aplicação do *soft template* e sua eficiência na adsorção em superfícies de carbono mesoporosas depende do tipo de interações entre o adsorvente e o adsorbato, incluindo ligação de hidrogênio, interação ácido-base, interações eletrostáticas e hidrofóbicas, além da estrutura porosa do adsorvente, que envolve o

tamanho do poro, área superficial, volume de poros, etc. (ÓRFÃO *et al.*, 2006; PEREIRA *et al.*, 2003).

2.4.2.5 Hard templating

O método para preparação de carbonos mesoporosos foi relatado pela primeira vez por Ryoo *et al.* (1999), como uma extensão do conceito de *template* usado na preparação de zeólitas e materiais de sílica mesoporosa. Porém, neste caso, ao invés de surfactantes orgânicos (estruturas de cristal líquido), sílicas mesoporosas altamente ordenadas foram empregadas como moldes. Este procedimento é chamado “*Hard templating*” (*exotemplating*) e cria vazios em um sólido pela inclusão de espécies modelo que ocupam espaço em torno das formas sólidas (SCHÜTH, 2003 *apud* ENTERRÍA *et al.*, 2012).

No caso do exotemplate, um sólido inorgânico rígido é usado como molde para criar outro sólido contido em sua rede porosa. Por outro lado, *endotemplating* consiste no aprisionamento de átomos, moléculas ou estruturas supramoleculares na estrutura sólida preparada. Em ambos casos, quando o modelo é removido, o espaço torna-se acessível e um sistema de poros ordenado é desenvolvido. Assim, materiais de carbono obtidos herdaram a estrutura tridimensional do molde, com redes porosas altamente ordenadas e paredes de carbono amorfo. Uma vez que os modelos usados são cristalinos sólidos ou cristais líquidos, as distribuições de tamanho de poro dos carbonos são restritas, tornando esta abordagem muito atrativa do ponto de vista de controle do tamanho dos poros (ENTERRÍA; FIGUEIREDO, 2016).

O exotemplate de materiais de carbono é geralmente denominado como “*Nanocast*” ou “*hard templating*”, visto que sólidos inorgânicos rígidos são usados como modelos. Apesar da grande variedade de materiais que podem ser usados como moldes rígidos, sílicas mesoporosas ordenadas tornam-se as mais utilizadas devido as suas características estruturais particulares, sua estabilidade e sua preparação reprodutível (RYOO *et al.*, 1999; LEE *et al.*, 2006; XIA *et al.*, 2010; WAN *et al.*, 2007).

O desenvolvimento de carbonos mesoporosos envolve: (i) síntese do molde de sílica, (ii) infiltração do *template* com um precursor de carbono adequado à polimerização dentro da rede porosa, (iii) carbonização do composto de sílica/carbono e (iv) remoção do molde por tratamento com HF ou NaOH. Com base nisso, a estrutura mesoporosa final pode ser ajustada alterando-se o modelo de sílica original (ENTERRÍA; FIGUEIREDO, 2016).

A versatilidade desta técnica deriva da ampla gama de estruturas de sílica que podem ser obtidas de forma reproduzível. Depois da síntese da primeira sílica mesoporosa por Beck *et al.*, (1992), muitos outros foram relatados: MCM (BECK *et al.*, 1992), KIT (KIM *et al.*, 2005), SBA (ZHAO *et al.*, 1998), HMS (TANEV *et al.*, 1995), MSU (BAGSHAW, 1999), FSM (YANAGISAWA *et al.*, 1990) ou AMS (GARCIA-BENNETT *et al.*, 2004). A infiltração do molde de sílica é o estágio mais crítico para o sucesso da réplica. O precursor de carbono deve ter dimensões adequadas e interações favoráveis com as paredes de sílica (TITIRICI *et al.*, 2007). Uma penetração correta do precursor nos canais porosos pode ser alcançada por infiltração líquida ou gasosa.

Na Tabela 1 estão listados diversos materiais sintetizados e suas respectivas áreas de superfície e volume de mesoporos e volume total de poros, juntamente com as identificações dos *templates* e dos precursores de carbono.

Tabela 1 - Propriedades texturais dos materiais sólidos adsorventes sintetizados presentes na literatura

| Autor | Template | Precursor de Carbono | V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | V_{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | d_{meso} (nm) | A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) |
|-------------------------------|---------------|----------------------|---|--|------------------------|---|
| Postnov <i>et al.</i> , 2013 | Aerosil A-380 | Sacarose | 5,5 | 6,2 | 3 | 2700 |
| Barrera <i>et al.</i> , 2013 | SBA-15 | Sacarose | 1,04 | 1,10 | 8,4 | 850 |
| Goscianska, 2014 | CKIT-6 | Sacarose | - | 1,29 | 4,32 | 1191 |
| Andrade, 2009 | SBA-15 | Sacarose | 0,95 | 0,98 | 6,9 | 796 |
| Chao <i>et al.</i> , 2017 | SBA-15 | Sacarose | - | 1,56 | 4,7 | 1061,9 |
| Enterria <i>et al.</i> , 2012 | SBA-15 | Propileno | 1,11 | 1,29 | 10,5 | 495 |

Fonte: A autoria própria (2021)

Infiltração líquida consiste em impregnar o *template* com uma solução do precursor de carbono. A impregnação úmida é realizada com excesso de solução, enquanto um volume de solução igual ao volume de poros é usado para umidade incipiente. Alguns dos precursores mais usados são sacarose, álcool furfurílico, resinas fenólicas e acrilonitrila. Dependendo do precursor de carbono, a etapa de polimerização pode requerer a presença de um catalisador (RYOO *et al.*, 1999) ou

alta temperatura dentro da rede porosa do modelo (XIA *et al.*, 2007). Finalmente, os compósitos obtidos pelos diferentes métodos de infiltração são carbonizados a 700 – 900 °C e subsequentemente tratados com HF ou NaOH, a fim de remover o molde de sílica (ENTERRÍA; FIGUEIREDO, 2016).

O método de *hard template* possui essencialmente duas variáveis para ajustar a estrutura de poros dos carbonos mesoporosos: controle de tamanho dos poros do template de sílica e controle de diâmetro da estrutura dos carbonos ordenados (LI *et al.*, 2002; CHAO *et al.*, 2017).

Algumas limitações desta técnica podem ser mencionadas, dentre elas, a síntese em várias etapas (síntese prévia e eliminação subsequente do modelo), a influência da natureza do precursor de carbono, o grau de infiltração, método de infiltração e o uso de HF altamente corrosivo para remoção do *template*, são fatores que dificultam o aumento de escala no setor industrial e a produção “verde” desta síntese de carbonos mesoporosos ordenados. Dessa forma, a preparação direta de carbonos mesoporosos ordenados com uso de moléculas flexíveis como *templates* tem sido o foco de intensa investigação durante a última década (ENTERRÍA; FIGUEIREDO, 2016).

Nesse sentido, o metassilicato de sódio pentaidratado utilizado como um agente dispersante (defloculante) no processo de beneficiamento de minérios como areia, quartzo, calcita e dolomita que pode ser considerado um resíduo de mineração, surge como um material alternativo para a construção de carbonos nanoestruturados aplicados em adsorção de poluentes emergentes. Assim, pelo conhecido uso de silicato em tratamento de água potável, industrial e de resíduo industrial, por funcionar como “sequestrador” de ferro e manganês, além de auxiliar na retenção dos particulados, eliminando a turbidez vem gerando interesse para remoção de diferentes poluentes no meio aquoso em córregos.

Além das matrizes de sílicas mesoporosas, as mais estudadas até agora, outros materiais têm sido explorados de modo a serem utilizados como matrizes na síntese de carvões mesoporosos. Neste sentido, destaca-se as argilas como materiais com propriedades de intercalação e permuta iônica notáveis, onde os carvões preparados são altamente porosos, com áreas superficiais de 500 - 800 m² g⁻¹ e volumes porosos de 0,5 - 0,8 cm³ g⁻¹. A distribuição de tamanho de poros indicou a heterogeneidade das estruturas, revelando mesoporosidade e possivelmente

microporosidade, propriedades desejáveis para aplicações catalíticas, adsorptivas e ambientais (ANDRADE, 2009).

Tem havido um grande interesse em criar materiais compósitos com propriedades estruturais e superficiais ajustáveis utilizando nanopartículas esféricas como molde. Vários procedimentos têm sido aplicados de modo a fabricar partículas coloidais estáveis e uniformemente revestidas (CARUSO, 2000). As deposições alternadas de espécies com cargas opostas, foram aplicadas a várias composições que incluem sílicas, titânias, polímeros, nano compósitos sílica-polímero, materiais magnéticos e proteínas.

2.5 Estado da arte da produção de carbonos mesoporosos ordenados por *hard templating*

Muitos estudos sobre diferentes modelos de sílica, como o MCM-48 (RYOO *et al.*, 1999), SBA-1 (SAKAMOTO *et al.*, 2000), SBA-15 (BARRERA *et al.*, 2013), SBA-16 (KIM *et al.*, 2005), MSU-H (LEE *et al.*, 2008), KIT-6 (JIN *et al.*, 2015; GOSCIANSKA *et al.*, 2014) e diferentes tipos de aerosil A-175, A-300 e A-380 (POSTNOV *et al.*, 2013) foram conduzidos para entender as diferentes estruturas e tamanhos de poros de carbonos obtidos a partir do método de *hard templating*.

Ryoo *et al* (1999) utilizaram uma amostra de MCM-48, que é um silicato mesoporoso altamente ordenado. A síntese do carvão foi realizada misturando 1,0 g de MCM-48 a uma solução contendo 1,25 g de sacarose, 0,14 g de H₂SO₄ e 6,0 g de água. A mistura resultante foi então seca em forno a 473 K. Ao material resultante foi adicionada uma nova solução de sacarose: 0,75 g de sacarose, 0,08 g de H₂SO₄ e 6,0 g de água, seguido novamente de aquecimento a 473 K. O material foi então carbonizado a 1073 - 1373 K, sob vácuo. Em seguida, para remover o silicato, o material foi mantido sob agitação em uma solução 2,5% (m/m) de hidróxido de sódio (NaOH), dissolvida em uma mistura 1:1 em volume de água e etanol, por duas vezes a 373 K. A estrutura de carbono foi então filtrada e seca. Para esse material, foi calculada a espessura da parede pela análise de difratometria de raios-X (DRX), como sendo de 1,3 nm, e o diâmetro de poro da mesoestrutura de carbono, pela isoterma de adsorção, como sendo igual a 3 nm. A análise por fisissorção pelo método BET, apresentou resultados de área específica igual a 1350 m²g⁻¹ (SOUSA, 2009).

A estrutura dos poros e a química da superfície dos carbonos mesoporosos ordenados são considerados dois dos fatores mais cruciais no processo de adsorção

(GOSCIANSKA *et al.*, 2014). ENTERRÍA *et al.* (2012) descreveu um trabalho preparando materiais carbonáceos com uma distribuição de tamanho de poro bimodal, tendo tamanho de poros na faixa dos microporos e outra na faixa dos mesoporos. Para isso, preparou-se um carbono mesoporoso ordenado (tipo CMK-3) por deposição de vapor químico na sílica mesoporosa SBA-15, que foi então fisicamente e quimicamente ativado com CO₂ ou KOH, respectivamente. A evolução estrutural e da porosidade dos materiais de carbono através dos processos de ativação foram estudados e as condições ideais para a preparação de carbonos bimodais foram determinados, concluindo-se que no que diz respeito à ativação do dióxido de carbono, aumentando o grau de oxidação de 0% a 66,3%, o volume de microporos (0,13–0,36 cm³ g⁻¹) e a área de superfície específica (341–899 m² g⁻¹) pode ser significativamente aumentada. Ao mesmo tempo, o volume de mesoporos e o tamanho médio de mesoporos são aumentados de 0,40 para 0,80 cm³ g⁻¹ e 3,4 para 4 nm, respectivamente.

Os carbonos preparados a partir de precursores com menor peso molecular, como sacarose, frutose e álcool furfurílico geralmente resultam em maior superfície BET e presença de microporos nas paredes porosas (RYOO *et al.*, 1999). Por outro lado, o emprego de precursor de carbono aromático fundido, resultaram em uma menor área de superfície (LI *et al.*, 2001). No estudo de Chao *et al* (2017), os carbonos mesoporosos ordenados foram sintetizados através do método de modelo rígido usando três precursores de carbono diferentes (sacarose, glicose e ácido acrílico) e ácido bórico foi utilizado como reagente de aumento de poros para investigar as diferentes propriedades estruturais e químicas dos CMOs. Os autores observaram que os materiais sintetizados com sacarose tiveram a maior capacidade de adsorção de resorcinol em comparação com CMOs feitos de glicose e ácido acrílico. Os adsorventes com diferentes quantidades de ácido bórico resultaram em tamanhos de poros personalizados variando de 4,7 nm a 11,0 nm. O material que apresentou a maior capacidade de adsorção para remoção de resorcinol, foi o com concentração intermediária de ácido bórico devido à maior área de superfície específica e também à presença de grupos carboxílicos na superfície do carbono.

Um procedimento para a síntese de carvão poroso com alta superfície específica foi desenvolvido por Postnov *et al* (2013), utilizando aerosil como molde. O aerosil foi escolhido devido às suas interessantes propriedades, tais como tamanho de partícula extremamente pequeno, partículas esféricas uniformes, ser altamente

disperso, dióxido de silício amorfo e alta pureza. Após a ativação do carbono em fluxo de CO₂ à alta temperatura, a área específica da superfície aumentou consideravelmente. Os adsorventes obtidos apresentaram alta porosidade, mostrando que os poros do material de carbono preparado por este procedimento exibiu alto volume de retenção de fenol e é, portanto, adequado para uso na extração em fase sólida de orgânicos tóxicos de soluções aquosas.

Estudos mais recentes, como o de Barrera *et al* (2013) que produziram um compósito com 1:1,3:0,14:5 (SBA-15: Sacarose:H₂SO₄:H₂O), onde foi utilizado a SBA-15 como *template* e a sacarose como precursor de carbono. A pirólise foi realizada à temperatura ambiente até 900 °C, em um fluxo de N₂ de 180 mL/min com taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹. As distribuições de tamanho dos poros das amostras apresentaram dois tamanhos de poros bem definidos, uma faixa mesoporosa e o outra de microporos. Essas características tornam este material de carbono interessante para ser aplicado em adsorção e catálise.

Devido às aplicações potenciais do SBA-15, há grande interesse na melhoria de seu potencial como adsorvente e propriedades estruturais, bem como na otimização das condições de síntese. As propriedades de superfície do SBA-15 podem ser modificados durante a formação de poros ou pela espessura da parede do mesoporo com reagentes inorgânicos (SHI *et al.*, 2004). Portanto, busca-se o desenvolvimento de métodos eficazes para a síntese de estruturas altamente ordenadas SBA-15 de várias fontes de sílica, especialmente de metassilicato de sódio (FULVIO *et al.*, 2005). Dois anos após a publicação da primeira síntese de SBA-15 de tetraetilortossilicato (TEOS), Kim e Stucky (2000) relataram sua produção a partir de metassilicato sódio. Posteriormente, essa fórmula foi modificada para controlar a morfologia dos materiais SBA-15, bem como estudar o efeito da adição de sal na síntese hidrotérmica de SBA-15 em condições de micro-ondas (NEWALKAR *et al.*, 2001).

Conforme relatado por Postnov *et al* (2013), diferentes tipos de sílica Aerosil® A-175, A-300 e A-380 com 23% de sacarose em solução aquosa foram utilizados no preparo de gel coloidal, que foi seco posteriormente para remoção da água fisicamente ligada. A carbonização em atmosfera inerte foi realizada à 800 °C por 60 minutos, sendo esta temperatura e tempos ideais para o processo. A remoção do *template* foi realizada com uma solução de HF, após o qual a amostra foi lavada em água destilada. Para aumentar a área da superfície da amostra, o material de carbono

foi ativado em CO₂ a 900 °C. A síntese resultou em materiais de carbono poroso com altas áreas superficiais (1300 – 1800 m² g⁻¹), utilizando *Aerosils* com diferentes áreas de superfície específicas como *templates*. Após a ativação dos materiais em fluxo de CO₂ com alta temperatura, a área de superfície específica aumentou consideravelmente (para 2.800 m² g⁻¹), atingindo valor comparável aos melhores adsorventes conhecidos. O método de síntese de carbonos mesoporosos ordenados desenvolvido por Postnov *et al* (2013) com adaptações foi utilizado como referência principal para a construção deste trabalho.

2.6 Considerações finais sobre a revisão bibliográfica

O processo de adsorção com materiais de carbono porosos é considerado um dos métodos de tratamento mais eficientes para remoção de compostos orgânicos de águas residuárias. Os adsorventes mais comuns e amplamente utilizados são os carvões ativados tradicionais, conhecidos por serem materiais acessíveis e versáteis, porém sua principal desvantagem está relacionada à dificuldade de controle de propriedades texturais e químicas. Caracterizados majoritariamente por microporos, possuem elevada área superficial, no entanto, sua aplicação no tratamento de efluentes orgânicos contendo macromoléculas, é muitas vezes dificultado devido às restrições difusionais nos poros, caso estes não sejam acessíveis.

Os carvões mesoporosos ordenados destacam-se frente aos carvões ativados tradicionais, devido à sua superfície específica notavelmente alta, distribuição estreita do tamanho dos poros e química superficial favorável. No entanto, sua síntese comumente utiliza materiais rígidos como *templates* (e.g. sílicas mesoporosas, zeólitas) que, em sua maioria, possuem custo elevado, impactando diretamente sobre a viabilidade técnico-econômica do material.

Dessa forma, esse trabalho propõe o desenvolvimento de carbonos mesoporosos produzidos a partir do método de *hard templating* utilizando *templates* residuais de baixo custo visando a obtenção de materiais com propriedades texturais desenvolvidas e controladas, porém com custo de produção mais acessível visando obter rotas de síntese mais técnico-economicamente viáveis e sustentáveis, para aplicação como adsorventes no tratamento de poluentes emergentes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a descrição completa dos materiais e a metodologia executada para obtenção e caracterização dos carvões mesoporosos ordenados (CMOs).

3.1 Síntese dos Carvões Mesoporosos Ordenados

Inicialmente, realizou-se uma triagem de diferentes *templates* avaliando-se seu potencial de remoção do antibiótico CIP e do corante CA5G. Posteriormente, os *templates* que apresentaram maior potencial, foram selecionados para os testes posteriores (ensaios de adsorção em maiores concentrações, avaliação do pH, cinética e equilíbrio de adsorção).

De modo geral, a síntese dos carvões mesoporosos ordenados foi realizada por processos sequenciais em três etapas básicas: (1) Impregnação dos *templates* de sílica utilizando a sacarose como precursor carbonáceo, de acordo com procedimentos descritos na literatura comumente empregados para cada *template* ou adaptações destes procedimentos; (2) Carbonização do *template*-carbono sob atmosfera inerte com fluxo controlado de N₂; (3) Remoção do *template* empregando lavagens (ácidas, básicas ou com água), dependendo do *template* utilizado, seguido de lavagem do material até pH neutro ou o mais próximo possível disso.

3.1.1 Impregnação do precursor carbônico nos templates

Inicialmente, avaliou-se o uso de diferentes materiais como *template* (triagem), sendo eles, dois *templates* comerciais e tradicionais (sílicas mesoporosas): (1) Sílica pirolisada Aerosil-380® (Sigma-Aldrich©) (A-380), (2) Dióxido de silício coloidal Aerosil® 200 Pharma (A-200), além de materiais alternativos residuais e/ou de baixo custo, (3) pó de vidro (250 a 325 mesh) (PV), (4) sílica comercial padrão veterinário (SV), a qual apresenta baixo custo de aquisição quando comparada às sílicas mesoporosas tradicionalmente empregadas nos métodos de *hard templating*; (5) laponita (argila lamelar de origem sintética) (LP), (6) metassilicato de sódio pentaidratado (MS), sílica comercial padrão veterinário moída (SVM) e laponita básica (LPB), conforme descrito na Tabela 2.

Ainda, para os templates sílica comercial padrão veterinário e laponita, utilizou-se duas variações para cada material, sendo a sílica sem o processo de

moagem (SV) e moída (SVM) e para a laponita (LP) testou-se também em solução básica (LPB).

A impregnação do *template* com o precursor de carbono seguiu o método descrito por Postnov *et al.* (2013), o qual foi proposto para a produção de CMOs a partir de sílicas mesoporosas comerciais, porém com algumas adaptações na etapa de remoção do *template* para os materiais de sílica alternativos. Na síntese de todos os CMOs, o precursor carbonáceo utilizado foi a sacarose (Sigma Aldrich 99,9%). Os diferentes tipos de sílica e materiais silicatos foram adicionados à uma solução 23% de sacarose em água deionizada sob agitação até obtenção de uma mistura homogênea. Após a mistura, as amostras foram levadas à estufa para secagem do gel à 200 °C por 2h.

3.1.2 Carbonização

As amostras dos *templates* impregnados com o precursor carbônico foram depositadas em cadinhos de porcelana, pesadas e posteriormente levadas para pirólise. As amostras *template*-sacarose foram submetidas à pirólise em forno (FIVE PQ 10P – EDG – Laboratório de Materiais - UNIOESTE – Campus Toledo) com atmosfera controlada de N₂ com vazão de 100 mL min⁻¹. A rampa de aquecimento do forno foi programada para um aquecimento constante de 5 °C min⁻¹ até uma temperatura final de 800 °C onde permaneceu por um período de 1 hora. As condições de pirólise foram baseadas na literatura e adaptadas de trabalhos do grupo de pesquisa (POSTNOV *et al.*, 2013; BESINELLA *et al.*, 2021).

3.1.3 Remoção do *template*

Após a etapa de carbonização, o material compósito carvão-*template* foi colocado em um béquer de 250 mL e pesado. Foi adicionado as amostras à base de sílica (A-200), (A-380), PV, (A-200G) e (A-380G) 100 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 2 M. A mesma quantidade de ácido clorídrico (HCl) 1 M foi adicionada às amostras LP e LPB, enquanto as amostras SV, SVM e MS foram lavadas com água à 70 °C. As amostras foram deixadas em repouso por um período de contato de 72 h, então foram levadas à mesa agitadora orbital *shaker* com agitação e temperatura controlada (175 rpm e 50 °C) por 17 h. Ao término do período de remoção foi realizado o descarte do respectivo agente lixiviante para cada amostra (HCl, NaOH e água). Posteriormente,

realizou-se a lavagem do carvão com água destilada até atingir pH neutro. Finalmente, todas as amostras foram levadas para estufa de secagem, onde permaneceram por 24 h a 150 °C.

3.2 Caracterização dos Carbonos Mesoporosos Ordenados

3.2.1 Comportamento de degradação térmica: Análise termogravimétrica (TGA)

A análise foi executada em realizada em um equipamento TG-DTG (PERKIN-ELMER, STA-600). Aproximadamente 10 mg de cada amostra foram colocados em um porta-amostra de porcelana, e então aquecidos de 30 °C a 900 °C. A taxa de aquecimento usada foi 10 °C min⁻¹ sob fluxo de N₂, e o gás de arraste sob uma vazão volumétrica de 20 mL min⁻¹.

3.2.2 Aspectos morfológicos: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada objetivando determinar os aspectos morfológicos dos carvões sintetizados. Nesta análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (VEGA3 TESCAN – UFPR – Setor Palotina). As amostras foram espalhadas no porta amostra sobre uma fita de carbono dupla face, sendo posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (“*sputtering*”).

As microscopias foram obtidas em ampliações de 1000 a 10000 vezes, em módulo BSE (*backscattering*) com detectores de elétrons retro-espalhados e módulo SE (*secondary electron*) com detectores de elétrons retro-espalhados e secundários.

3.2.3 Propriedades texturais: Fisissorção de N₂

Isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido com auxílio do equipamento Novatouch LX2 - QuantaChrome (Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana – LAMAP, UTFPR – Campus Apucarana). Todas as amostras foram submetidas à pré-tratamento térmico em 300°C, sob vácuo, por 12 h, a fim de retirar toda umidade e possíveis espécies orgânicas/voláteis eventualmente adsorvidas na superfície da amostra.

As áreas específicas foram calculadas a partir dos parâmetros das isotermas de Brunauer-Emmet-Teller (BET) ($p/p_0 = 0,05-0,30$), os volumes de poros foram

calculados à pressão relativa de 0,99 e os volumes total de poros e diâmetro médio de poros foram estimados de acordo com o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), (BRUNAUER-EMMET-TELLER, 1938; BARRETT-JOYNER-HALENDA, 1951; LIPPENS, 1965).

3.2.4 Estrutura Cristalina: Difração de Raios X (DRX)

A análise de difração de raios X foi empregada com intuito de obter informações sobre a estrutura cristalina e/ou o caráter amorfo presente nas amostras após a carbonização e remoção do template de sílica. As medidas de difração de raios X foram realizadas para determinação das diferentes fases cristalinas presentes nos carvões produzidos.

A obtenção dos espectros foi realizada em um difratômetro de raios X (Rigaku, SmartLab Se 3 kW) equipado com uma fonte de raio X Cu-K α (1,5418 Å), filtro de níquel, sob uma tensão de 30 kV e 10 mA.

Os difratogramas foram coletados realizando-se varreduras com passo angular de 0,05°/min e um tempo por passo de 1 s na faixa angular de 5 a 35° (2 θ).

3.2.5 Composição Elementar: Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

O equipamento de MEV, ao qual pode ser acoplado o sistema de EDS (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy), possibilita a determinação da composição química qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. As composições químicas das microrregiões das amostras foram analisadas por EDS com detector de raios X da marca Oxford Instruments, modelo x-act (UFPR – Campus Palotina).

3.2.6 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Visando analisar a presença de grupos funcionais nos materiais sintetizados empregou-se espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram obtidos na faixa do infravermelho médio compreendida entre 450 e 4000 cm⁻¹, com uma resolução de 1 cm⁻¹ e 16 acumulações por amostra. As leituras foram realizadas a partir das amostras maceradas com brometo de potássio (KBr) e misturadas até obtenção de um pó fino. A pastilha obtida foi então analisada no

espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (PerkinElmer – Frontier).

3.2.7 Carga Residual Superficial: Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

A avaliação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos CMOs foi realizada utilizando o método do experimento dos 11 pontos (REGALBUTO; ROBLES, 2004). O método consiste em colocar 50 mL de soluções aquosas de NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, preparadas sob diferentes valores de pH inicial, na faixa de 2 a 12, em contato com 50 mg do material e mantidos em contato durante 24 h sob agitação controlada e temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ em incubadora orbital tipo *shaker*. Após as 24 horas de contato das soluções com o adsorvente mediu-se os valores pH de equilíbrio e com isso traçou-se um gráfico de pH inicial versus pH final.

3.2.8 Distribuição de Tamanho de Partículas

A análise da distribuição do tamanho de partícula foi realizada diretamente com o pó seco com intervalo de medição entre $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ a $5000 \text{ }\mu\text{m}$ em analisador com sistema de difração de raios laser, HORIBA – modelo PARTICA LA-960A.

3.3 Ensaios de Adsorção

3.3.1 Triagem do potencial adsorvente das diferentes rotas de síntese e templates na produção dos CMOs

Como forma de triagem dos adsorventes produzidos, foram realizados testes de remoção de dois poluentes alvo: o antibiótico cloridrato de ciprofloxacina (CIP) e o corante reativo Azul 5G (CA5G) em soluções aquosas de $\text{pH} = 4$ e $\text{pH} = 2$, respectivamente.

Os experimentos foram realizados em duplicata utilizando frascos Erlenmeyer de 125 mL, onde adicionou-se 0,03 g de adsorvente em 30 mL de solução do antibiótico e do corante na concentração inicial de 100 mg L^{-1} , mantendo-se sob temperatura e agitação controladas em $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 150 rpm, respectivamente, em mesa agitadora *shaker* durante 24 h. Posteriormente, alíquotas foram retiradas para leitura de concentração dos analitos por espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis, conforme descrito na Seção 3.4.

3.3.2 Testes de saturação dos melhores CMOs

Na sequência, para os CMOs que apresentaram maior potencial de remoção dos poluentes, realizou-se novos ensaios de adsorção utilizando maiores concentrações dos poluentes (CIP e CA5G) em questão (300 e 500 mg L^{-1}), visando alcançar a completa saturação dos materiais adsorventes. Nestes ensaios, manteve-se a massa do adsorvente e o volume de solução empregados nos testes de triagem. Foram adicionados $0,03 \text{ g}$ de adsorvente em frascos Erlenmeyer de 125 mL , em contato com 30 mL de solução de antibiótico e corante nas concentrações citadas, no pH estabelecido nos ensaios preliminares. As amostras permaneceram sob agitação de 150 rpm e temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, em mesa orbital agitadora, durante 24 h . Posteriormente, alíquotas foram retiradas para leitura de concentração dos analitos por espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis, conforme descrito na Seção 3.4.

3.3.3 Efeito do pH sobre a adsorção da CIP

Com o propósito de verificar a influência do pH inicial da solução de antibiótico CIP, foram realizados ensaios utilizando volume de 30 mL de solução e $0,03 \text{ g}$ de CMO, aos valores de pH das soluções (2 , 4 , 7 e 12), com concentração de ciprofloxacina de 100 mg L^{-1} . Em seguida, os frascos foram agitados a 150 rpm em uma incubadora *shaker* por 24 horas a uma temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, alíquotas foram retiradas para leitura de concentração dos analitos por espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis, conforme descrito na Seção 3.4.

3.3.4 Cinética e tempo de equilíbrio de adsorção da CIP

Nas melhores condições operacionais obtidas nos testes preliminares (melhor CMO e pH inicial) foram realizados os experimentos da cinética de adsorção em diferentes concentrações iniciais de CIP (50 , 75 , 100 , 150 e 200 mg L^{-1}), visando investigar o comportamento cinético e a obtenção do tempo de equilíbrio. Nestes ensaios, foram utilizados a quantidade de ciprofloxacina adsorvida pelo carvão ativado foi calculada pelo balanço de massa conforme a Equação (5). Os experimentos foram conduzidos em sistema batelada, em que as amostras foram coletadas em tempos

predeterminados (5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 45 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h, 9 h, 12 h, 15 h e 24 h).

As capacidades de adsorção dos poluentes pelos adsorventes foram determinadas pelo balanço de massa, conforme a Equação (5).

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (5)$$

Em que:

q - quantidade de soluto adsorvida pelo material adsorvente (mg g^{-1});

C_0 e C - concentrações iniciais e instantânea de soluto em solução (mg L^{-1});

V - volume da solução (L);

m - massa do adsorvente utilizada em cada ensaio (g).

3.4 Quantificação dos analitos: Espectrofotometria UV-Vis

Após o tempo pré-estabelecido em cada teste de adsorção, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos à 3000 rpm e uma alíquota do sobrenadante foi retirada para leitura no espectrofotômetro UV-vis em cubetas de quartzo, sendo avaliados no respectivo comprimento de máxima absorção molecular da CIP na região do Ultravioleta ($\lambda_{\text{max,CIP}} = 276 \text{ nm}$), e do CA5G na região do Visível ($\lambda_{\text{max,CA5G}} = 621 \text{ nm}$). Os detalhes da determinação do comprimento de máxima absorção para a CIP e CA5G estão apresentados no Apêndice A (Figuras A1 e A2).

As concentrações em fase líquida de cada ensaio foram determinadas por meio de curvas de calibração de absorbância *versus* concentração, no comprimento de onda de máxima absorção, conforme apresentados no Apêndice B (Figuras B1 e B2). Se necessário, as amostras foram diluídas para que a concentração do analito ficasse dentro da faixa de leitura linear das curvas de calibração.

3.5 Modelagem matemática

Tendo como um dos objetivos a avaliação do comportamento do processo de adsorção do CIP nos CMOs, realizou-se a modelagem matemática a partir dos dados cinéticos e de equilíbrio obtidos experimentalmente. Estes dados foram interpretados a partir de modelos fenomenológicos baseados em balanços de massa, equações diferenciais de transferência de massa e condições de equilíbrio.

No desenvolvimento do modelo matemático considerou-se as seguintes hipóteses simplificadoras:

- Sólido homogêneo;
- Mistura ideal na fase líquida;
- Sistema isotérmico e isobárico;
- Propriedades físicas constantes das fases sólidas e líquida.

Além disso, para todos os modelos utilizados, foi considerado o balanço de massa na fase líquida dado pela Equação (5). Em cada modelo uma determinada equação constitutiva foi utilizada para descrever a taxa de transferência de massa entre as fases do sistema, assumindo diferentes mecanismos envolvidos no processo, em que, dois modelos são difusionais e um reacional, sendo eles: (1) RETM (Resistência externa à transferência de massa – Difusão no filme); (2) RITM (Resistência interna à transferência de massa – Difusão intrapartícula); e o modelo reacional (3) ASA (Adsorção nos sítios do adsorvente – Modelo de Thomas).

3.5.1 RETM (Resistência externa à transferência de massa – Difusão no filme)

Esta resistência está diretamente relacionada com a existência de uma subcamada laminar ao redor das partículas do material adsorvente devido à existência da condição de não deslizamento do fluido na interface com a superfície sólida, consequência das tensões viscosas, denominada de camada limite. A transferência de massa através da camada limite pode ser interpretado como uma difusão unidimensional em camada plana. Portanto, ao se tratar de um mecanismo de transferência de massa, a força-motriz deste processo é a diferença de concentração que se localiza em uma região próxima a superfície externa do adsorvente (C_e) e a solução (C) (NEVES et al., 2018).

A partir disso, o modelo de difusão no filme é representado pela Equação (6).

$$\frac{d\bar{q}(t)}{dt} = \frac{k_f(C(t) - C_e(t))}{\rho_p} \quad (6)$$

Em que, $C_e(t)$ é concentração de CIP na fase líquida na interface sólido-líquido (mg L^{-1}); k_f trata-se do coeficiente volumétrico de transferência de massa no filme líquido externo (h^{-1}); e, por fim, ρ_p é a densidade do material adsorvente (g L^{-1}).

Ao se considerar a RETM como etapa limitante, a concentração na interface passa a ser relacionada com um modelo de isoterma de equilíbrio. No caso de adsorção em monocamada, pode ser descrito pela isoterma de Langmuir, conforme Equação (7).

$$\bar{q}(t) = \frac{q_{max}bC_e(t)}{1 + bC_e(t)} \quad (7)$$

Em que, q_{max} é capacidade máxima de adsorção na fase sólida (mg g^{-1}), b é a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1}), C_e é a concentração do CIP na fase líquida na condição de equilíbrio (mg L^{-1}).

Além disso, as condições iniciais (CIs) utilizadas para a resolução estão representadas pelas Equações (8) a (10).

$$C(0) = C_0 \quad (8)$$

$$\bar{q}(0) = 0 \quad (9)$$

$$C_e(0) = 0 \quad (10)$$

3.5.2 RITM (Resistência interna à transferência de massa – Difusão intrapartícula)

Considerando, como volume de controle, a partícula do material adsorvente como uma esfera perfeita e homogênea, além do emprego da Segunda Lei de Fick a partir da lei de conservação de massa para o CIP, é possível chegar à equação que governa o processo RITM, Equação (11).

$$\frac{\partial}{\partial t} q(r, t) = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} q(r, t) \right) \quad (11)$$

Este modelo assume a difusão interna como a etapa limitante da transferência de massa, englobando a difusividade nos macros e microporos como sendo uma difusividade homogênea, denominada difusividade efetiva (D_{ef}). Assumindo que a difusão interna é a etapa limitante do processo, o modelo considera que a resistência à transferência de massa externa (no filme) é desprezível e que há o equilíbrio instantâneo na interface sólido-líquido.

Considerando o perfil de concentração em função da coordenada radial e a dependência do tempo, ou seja, um modelo de parâmetros distribuídos, o modelo

requer uma equação adicional para calcular a concentração média de adsorvato no adsorvente, dada pela Equação (12).

$$\bar{q}(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 q(r, t) dr \quad (12)$$

Em que, q é a capacidade de adsorção de CIP no CMO (mg g^{-1}) dependente do raio da partícula (R) em centímetros e do tempo de processo (t); D_{ef} é o coeficiente de difusividade efetivo no sólido adsorvente ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$). Além disso, por se tratar de uma equação diferencial parcial (EDP), proveniente de um modelo de parâmetros distribuídos (i.e. $q = q(r, t)$), a resolução deste modelo depende uma condição inicial (CI), Equação (13), e ainda de condições de contorno (CC) representados pelas Equações (14) e (15).

$$q(r, 0) = 0 \quad (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} q(r = 0, t > 0) = 0 \quad (14)$$

$$q(r = R, t > 0) = \frac{q_{max} b C(t)}{1 + b C(t)} \quad (15)$$

3.5.3 ASA (Adsorção nos sítios do adsorvente – Modelo de Thomas)

Para o modelo ASA, utilizou-se o modelo Thomas (1944), que descreve a taxa de adsorção como função da velocidade de adsorção nos sítios do adsorvente, diferentemente dos dois modelos anteriores que eram modelos difusivos, este se trata de um modelo reacional reversível e é descrito por uma taxa de reação de pseudo-segunda ordem, que se reduz à isoterma de Langmuir na condição de equilíbrio, conforme Equação (16).

$$\frac{d\bar{q}(t)}{dt} = k_{ads}[q_{max} - \bar{q}(t)]C(t) - k_d \bar{q}(t) \quad (16)$$

Em que, k_{ads} é a constante cinética de adsorção ($\text{L mg}^{-1} \text{h}^{-1}$); k_d é a constante cinética de dessorção (h^{-1}). A partir da Equação (16) utilizando-se a definição de constante de equilíbrio, esta equação pode ser rearranjada dando origem a Equação (17), com o surgimento da constante de afinidade “ b ” (proveniente da isoterma de Langmuir) que,

nada mais é que a razão entre a constante cinética de adsorção e constante cinética de dessorção ($b = k_a/k_d$).

$$\frac{d\bar{q}(t)}{dt} = k_{ads}[q_{max} - \bar{q}(t)]C(t) - \frac{k_{ads}}{b}\bar{q}(t) \quad (17)$$

3.6 Resolução dos modelos e estimativa dos parâmetros

Os ajustes dos modelos foram avaliados a partir das funções objetivos empregadas, coeficiente de correlação (R^2), qui-quadrado reduzido (χ^2) e pelo critério de Akaike corrigido (AICc), que é válido para pequenos dados amostrais e tende a penalizar modelos com maiores números de parâmetros otimizáveis, representado pela Equação (18) (HURVICH; TSAI, 1991).

$$AICc = \left[n_e \ln \left(\frac{SQE}{n_e} \right) \right] + 2(k_p + 1) + \left[\frac{2(k_p + 1)(k_p + 2)}{(n_e - k_p - 2)} \right] \quad (18)$$

Em que, n_e representa o número de dados experimentais, SQE é a soma dos quadrados dos erros e k_p trata-se do número de parâmetros otimizáveis do modelo.

3.6.1 Estimativa dos parâmetros das isotermas de equilíbrio

Os modelos de isotermas Langmuir, Freundlich e Sips foram ajustados aos dados de equilíbrio experimentais por meio do procedimento de busca do mínimo valor da função a partir da função objetivo (FO_{eq}) representada pela Equação (19), por meio do algoritmo de otimização Simplex Downhill conforme proposto por Nelder e Mead (1965).

$$FO = \sum_{i=1}^N (q_{exp} - q_{mod})^2 \quad (19)$$

Em que: q_i^{exp} e q_i^{mod} são a quantidade de CIP adsorvida no equilíbrio, determinada experimentalmente e prevista pelo modelo ($mg\ g^{-1}$), respectivamente.

3.6.2 Estimativa dos parâmetros dos modelos cinéticos

Os três modelos empregados na descrição da cinética e equilíbrio do processo de adsorção: Modelo 1 - RETM as seguintes Equações foram consideradas (5), (6) e (7), juntamente com as condições iniciais Equações (8)-(10); já o Modelo 2 - RITM foi composto pelas Equações (11) e (12) além das condições iniciais e de contorno Equações (13)-(15); e por fim, o modelo (3) – ASA consistiu nas Equações (16) e (17), juntamente com as condições iniciais Equações (8)-(10).

Os modelos matemáticos foram implementados no software Maple, sendo que para os Modelos 1 (RETM) e 3 (ASA), o sistema de equações algébrico-diferenciais ordinárias (EDOs), com as suas respectivas condições iniciais foram resolvidos diretamente pelo Método de Rosenbrock. Já o Modelo 2 (RITM), que é um modelo de parâmetros distribuídos, foi resolvido a partir do Método das Linhas, no qual a equação diferencial parcial (EDP) foi discretizada em relação à coordenada radial, resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) em relação ao tempo, sendo que o sistema EDOs resultante foi então resolvido pelo método de Rosenbrock.

A partir disso, de forma iterativa, os parâmetros dos modelos cinéticos foram obtidos pela minimização da função objetivo (FO_{cin}) representada pela Equação (20).

$$FO_{cin} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_i^{exp} - C_i^{mod}}{C_i^{exp}} \right)^2 \quad (20)$$

Em que: C_i^{exp} e C_i^{mod} são as concentrações dos adsorvatos na fase líquida em determinado tempo, obtidas experimentalmente e calculada pelo modelo cinético, respectivamente; N é o número de dados experimentais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos, iniciando com a triagem dos diferentes *templates* e rotas de síntese para obtenção dos carvões mesoporosos ordenadas em termos de seu potencial de adsorção de micropoluentes orgânicos (antibiótico ciprofloxacina e corante reativo Azul 5G). Após a definição dos adsorventes mais promissores, sendo dois CMOs produzidos com sílicas mesoporosas comerciais como *templates* (CMO-A-200 e CMO-A-380) e com metassilicato de sódio como *template* (CMO-MS), o qual é um material a base de sílica de baixo custo, foram realizadas caracterizações físicas, químicas, morfológicas e texturais dos CMOs sintetizados. Posteriormente, foram realizados testes de adsorção do poluente emergente alvo (ciprofloxacina) para determinação do efeito do pH sobre a adsorção. Por fim, serão apresentados os resultados de cinética de adsorção e tempo de equilíbrio da CIP pelo CMO-MS.

4.1 Avaliação dos *Templates*/Rotas de Síntese de CMOs

Inicialmente, foram realizados testes preliminares de adsorção com o objetivo de selecionar os *templates* ou rotas de síntese dos CMOs (vide Tabela 2) com maior potencial adsorvente das moléculas alvo (antibiótico CIP e corante CA5G), os quais foram realizados em sistema batelada. Deve-se ressaltar que neste trabalho, alguns *templates* avaliados possuem comportamento diferente das sílicas mesoporosas apresentando aspectos completamente distintos quando misturados com a solução contendo o precursor carbonáceo e, portanto, não formam gel em solução, conforme detalhado na Tabela 2. Com base em dados da literatura e estudos preliminares, os testes de adsorção foram realizados no pH da solução inicial igual a 4 para CIP e 2 para o CA5G, na concentração inicial de 100 mg L⁻¹ para ambos adsorbatos alvo.

Em seguida, foram selecionados os melhores adsorventes e fixado o adsorbato em solução, a partir dos testes preliminares de remoção. Os melhores adsorventes foram caracterizados e, posteriormente foram realizados testes adicionais com diferentes condições de pH e concentrações de adsorbato.

A Figura 3 apresenta os resultados de porcentagem de remoção da CIP e CA5G para cada um dos CMOs produzidos empregando diferentes *templates* e pelas diferentes rotas de síntese propostas para cada *template*.

Como pode ser observado na Figura 3, os materiais sintetizados apresentaram alto poder de remoção do antibiótico CIP, com resultados entre 74 – 98% de porcentagem de remoção em relação à concentração inicial do poluente. Dentre eles destaca-se principalmente os carvões produzidos a partir das sílicas mesoporosas comerciais Aerosil®, sendo CMO-A-200 e CMO-A-380 com aproximadamente 98%. Este resultado possivelmente se deve às características físicas e químicas do Aerosil® e ao processo de produção onde ocorre a formação da estrutura porosa do carvão.

Tabela 2 - Identificação dos *templates* e condições de impregnação do precursor carbônico (sacarose).

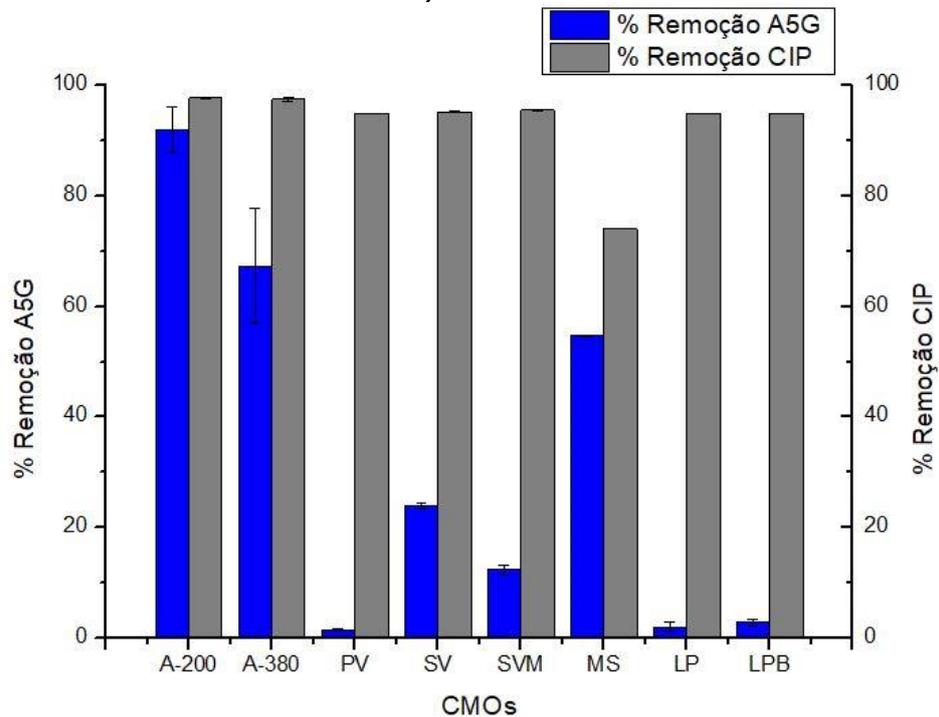
| Código | Material | m_{TP} (g) | V_{SPC} (mL) | Aspecto da mistura |
|---------------|--|-------------------------------|---------------------------------|--|
| A-200 | AEROSIL® 200 | 4,5 | 45 | Muito viscosa e opaca |
| A-380 | AEROSIL® 380 | 4,5 | 45 | Viscosa |
| PV | Pó de vidro | 1,5 | 15 | Não formou gel (decantação) |
| SV | Sílica comercial padrão veterinário | 25 | 45 | Ausência de gel (borbulhas quando adicionado à solução) |
| SVM | Sílica comercial moída | 2,5 | 15 | Pouco viscosa |
| MS | Metassilicato de sódio | 15 | 45 | Ausência de gel |
| LP | Laponita | 1,5 | 15 | Viscosa transparente |
| LPB | Laponita em solução básica | 1,5 | 15 | Muito viscosa transparente |

* m_{TP} – massa do *template* (g); V_{SPC} – volume da solução do precursor carbônico.

Fonte: Autoria própria (2021)

Por outro lado, para o corante reativo CA5G os resultados variaram mais de acordo com o CMO, com teores de remoção variando entre 2 – 92%. Os *templates* que apresentaram os piores resultados foram o pó de vidro e a laponita em suas duas condições, possivelmente devido à formação de uma estrutura porosa não compatível com a molécula do corante, a qual é uma molécula de grandes dimensões (22,02 Å × 10,68 Å), conforme determinado por simulações de dinâmica molecular (SCHEUFELE *et al.*, 2016). Em contrapartida, a CIP apresenta menores dimensões (13,18 Å × 8,03 Å) (SAUSEN *et al.*, 2018), justificando a maior remoção da CIP para estes materiais adsorventes. Desta forma, é possível que restrições difusionais e impedimentos estéricos podem ter tornado os poros inacessíveis à molécula do corante para o CMO-LP, LPB e PV.

Figura 3 - Avaliação do potencial adsorvente da CIP e do CA5G dos CMOs produzidos por diferentes *templates* e rotas de síntese (Condições: T = 30°C, pH = 4, w = 150 rpm, C₀ = 100 mg L⁻¹)



Fonte: Autoria própria (2021)

Outra hipótese seria uma química superficial sem afinidade pelo adsorbato, no entanto, tendo em vista que os *templates* a base de pó de vidro e laponitas possuem composições muito distintas, é mais provável que o motivo das baixas remoções do corante seja relacionado às propriedades texturais dos adsorventes.

Em geral, os CMOs sintetizados a partir das sílicas mesoporosas comerciais Aerosil® apresentaram elevadas porcentagens de remoção para ambos os poluentes alvo, porém esses materiais de sílica possuem custo elevado e, ainda, a síntese do CMO à base destes *templates* exige a utilização de reagentes químicos potencialmente nocivos na etapa de remoção do *template* (lixiviação). Neste trabalho, utilizou-se NaOH (2 mol L⁻¹) para a remoção dos *templates*, sendo estes fatores a serem considerados na viabilidade técnico-econômica e na sustentabilidade da rota de síntese do material. Deve-se ressaltar que as rotas de síntese de CMOs com estes *templates* tradicionais envolvem muitas vezes o uso de HF para a remoção do *template*, o qual é um agente químico ainda mais perigoso e nocivo como, por exemplo, na metodologia de Postnov *et al.*, (2013).

Neste sentido, estudou-se também materiais alternativos e ainda pouco visados nesse ramo científico, em que dentre os materiais de baixo custo utilizados

como *templates*, destaca-se o metassilicato de sódio e seu respectivo carvão CMO-MS que apresentou 74% de remoção para CIP e 55% para o CA5G.

Desta forma, a partir dos resultados da triagem, definiu-se realizar caracterizações e demais testes de adsorção com os dois carbonos mesoporosos ordenados obtidos a partir de *templates* de sílicas mesoporosas comerciais (CMO-A-200 e CMO-A-380), os quais apresentaram os melhores resultados de remoção da CIP e CA5G e são materiais de referência na literatura, bem como um material alternativo com *template* à base de metassilicato de sódio (CMO-MS), o qual é um subproduto da indústria de mineração e possui um valor consideravelmente inferior às sílicas mesoporosas comerciais, tendo em vista que o CMO-MS apresentou capacidades de adsorção relevantes para ambos os adsorvatos.

Além disso, a rota de síntese do CMO-MS emprega apenas água (a 70°C) como agente de remoção do *template* (lixiviação), conferindo a este material vantagens econômicas e ambientais devido à não necessidade de uso de produtos químicos nocivos e diminui o número etapas de síntese (remoção alcalina, neutralização ácida e lavagem com água, necessárias aos demais materiais), ou seja, segue os preceitos da química verde e confere sustentabilidade à síntese do material.

4.2 Caracterização dos CMOs

Nos carvões definidos na etapa preliminar (CMO-A-200, CMO-A-380 e CMO-MS) foram realizadas caracterizações morfológicas, texturais, térmicas, físicas e químicas.

Os CMOs foram caracterizados por TGA (Análise Termogravimétrica), com o objetivo de compreender o comportamento de degradação térmica do precursor carbônico durante a pirólise e auxiliar a definição das temperaturas de pirólise do carvão produzido pelos *templates*. Também foi realizada caracterização dos CMOs em termos da sua morfologia superficial, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e parâmetros texturais (área específica, tamanho e distribuição de poros) pelo método de fisissorção com nitrogênio (BET). Em relação à caracterização química, foi obtido o ponto de carga zero (pH_{pcz}), foi realizada a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) dos adsorventes (antes e após a adsorção), para investigar os grupos funcionais superficiais e, eventualmente, as interações envolvidas no processo de adsorção entre o adsorbato e a superfície do adsorvente. Para complementação da caracterização química foi feita análise de

espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX), a qual fornece a composição elementar dos CMOs.

4.2.1 Análises Termogravimétricas (TGA/DTG)

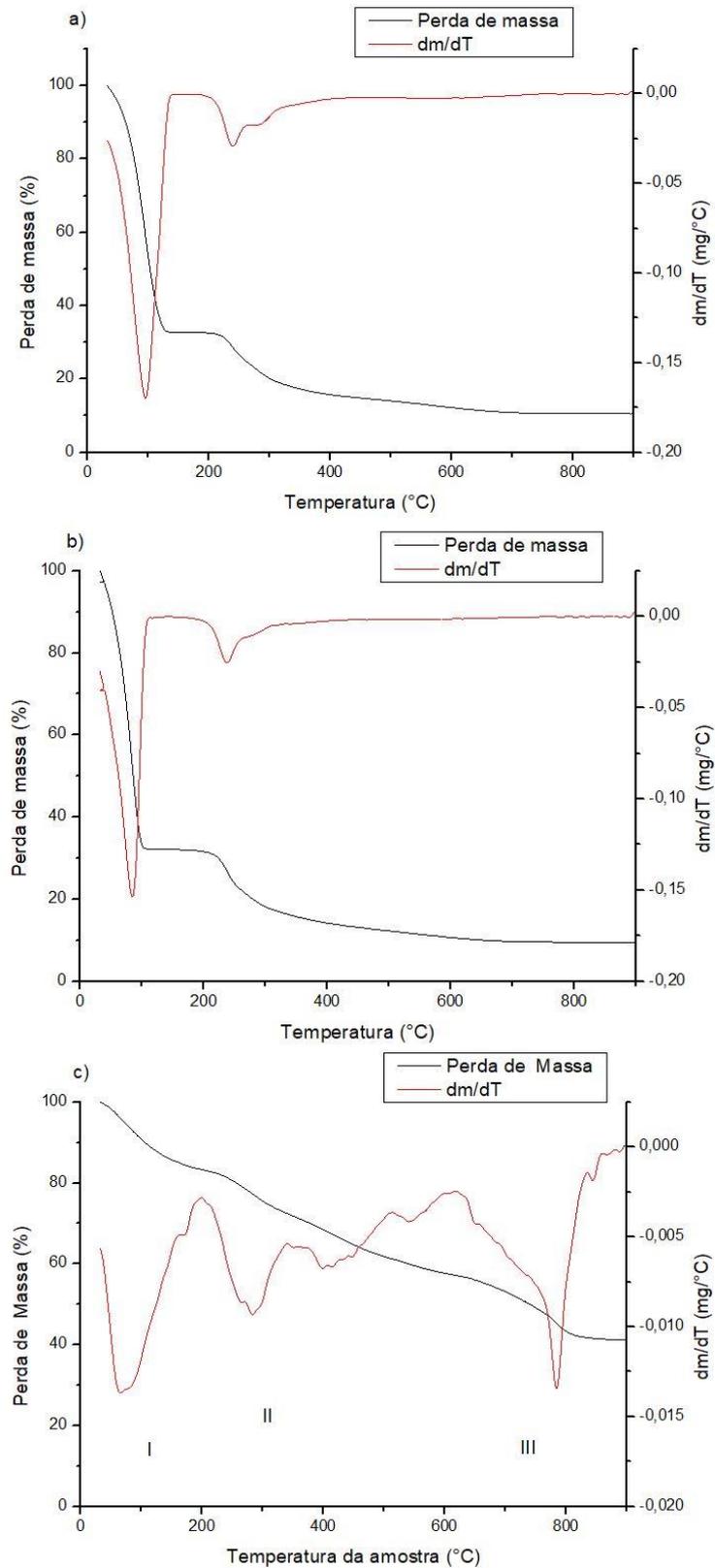
Análises termogravimétricas (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) foram realizadas com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura sob a degradação do material precursor carbonáceo impregnado nos *templates* de sílica visando a produção dos carvões mesoporosos ordenados. A Figura 4 apresenta os perfis termogravimétricos dos materiais CMO-A-200, CMO-A-320 e CMO-MS, obtidos nas faixas entre 30 a 900 °C sob atmosfera de N₂.

A Figura 4 demonstra por meio da análise térmica gravimétrica as decomposições que ocorrem na amostra em função da temperatura. Nota-se na Figura 4(a) que a perda de massa da amostra CMO-A-200, ocorre essencialmente em duas etapas. A primeira em torno de 100 °C, devido à perda de umidade, atingindo uma massa de aproximadamente 36% em relação à massa inicial. Na segunda etapa que ocorre próximo à 240 °C, decorrente da desidratação da sacarose, atingindo valores de massa inferiores à 28% em relação à massa inicial, totalizando desta forma, um rendimento global de cerca de 10% ao final da análise (em 900 °C).

Na Figura 4(b) é visualizado o comportamento termogravimétrico da amostra de carvão CMO-A-380, o qual é semelhante ao observado para o CMO-A-200, inclusive a perda de massa que ocorre na temperatura em torno de 100 °C sendo cerca de 33% de redução da massa inicial da amostra. O segundo evento que acontece à 240 °C, decorrente da desidroxilação (–OH) da sacarose (SANTOS, 2011), impactando em 26% de perda de massa em relação a massa inicialmente inserida no porta-amostra. Ao final da análise térmica do CMO-A-380 restou 9,36% de amostra.

Segundo Santos (2011), estes resultados indicam que esse fenômeno provoca a perda da estrutura cristalina na sacarose, e os picos endotérmicos observados são devidos à energia de amorfização (a diferença de energia entre as fases cristalina e amorfas, a uma temperatura específica) além da energia associada à decomposição térmica, também apontados por Lee *et al.*, (2008). Dessa forma, a decomposição térmica é um processo combinado de tempo e temperatura, e a perda da estrutura cristalina não ocorre somente devido à temperatura e independente do tempo, mas em função dos dois parâmetros.

Figura 4 - Análise termogravimétrica (TGA/DTG) em fluxo de N₂ dos materiais: (a) CMO-A-200, (b) CMO-A-380 e (c) CMO-MS.



Fonte: Autoria própria (2021)

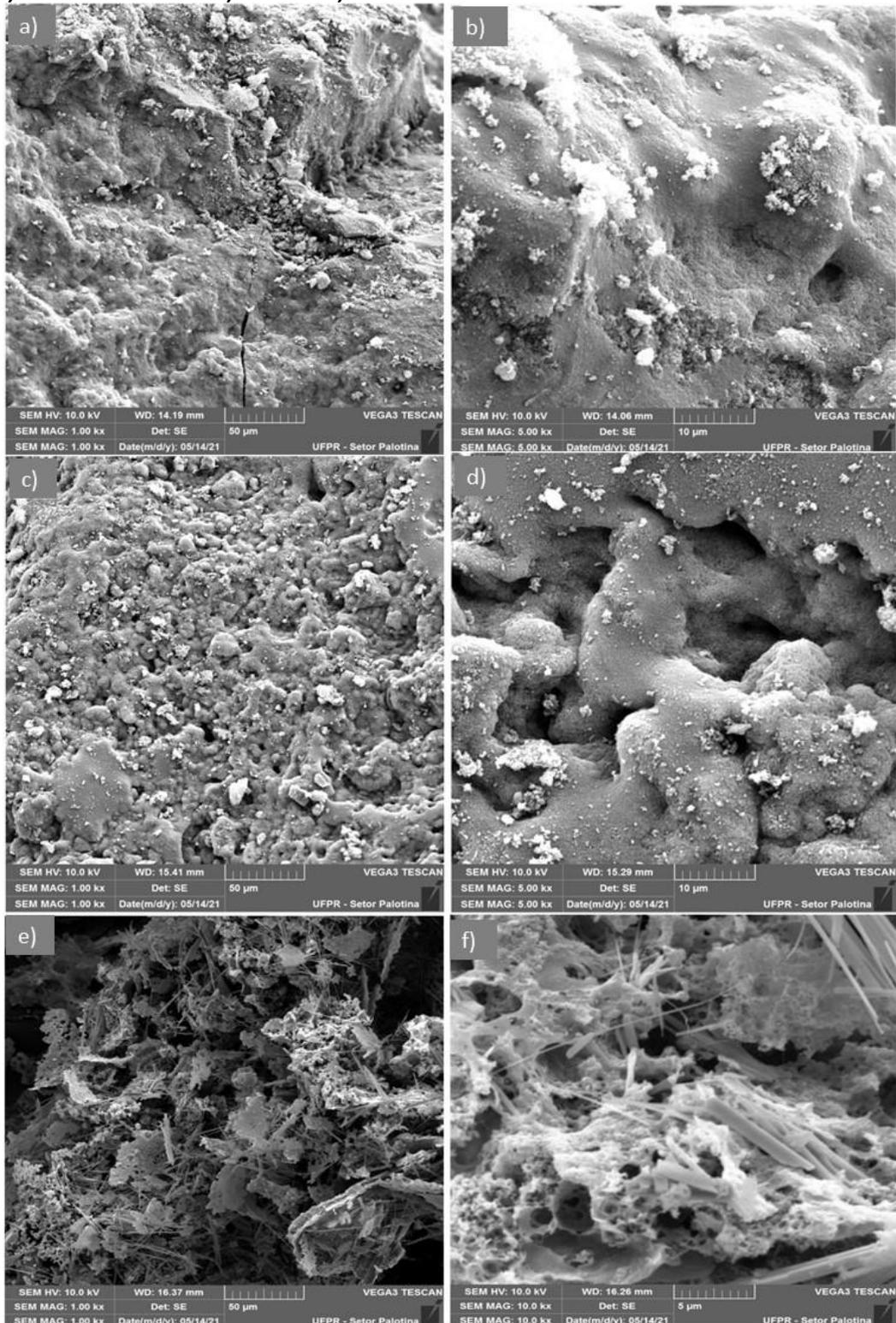
A partir dos dados de termogravimetria (TGA) da Figura 4, realizando-se a derivada, obteve-se os perfis DTG, os quais permitem determinar os eventos térmicos associadas à degradação térmica do material. Desta forma, analisando-se os resultados de DTG da Figura 4(c) verifica-se, na região I, uma queda de massa que está relacionada com perda de água do material, apresentado em temperatura próximo à 100°C. Na região II está provavelmente relacionada à decomposição da sacarose, e na região III pode estar relacionada à aromatização da fração carbônica, a qual é geralmente obtida em elevadas temperaturas (600 à 800 °C). A região III ainda pode estar relacionada à degradação térmica do metassilicato (acima de 800°C) ou mesmo impurezas contidas no material. Deve-se ressaltar, que o metassilicato usado como *template* neste trabalho é de origem industrial e, portanto, pode conter outras espécies em sua constituição. Desta forma, a massa residual, provavelmente, corresponde à fase inorgânica do metassilicato remanescente além da fração carbônica produto da degradação térmica da sacarose. De acordo com o aumento da temperatura observa-se a perda de massa em cada região de aproximadamente 9,2% (100 °C), 24,7% (302 °C) e 54,8% (785 °C) para o metassilicato em N₂, em que as temperaturas apresentadas são o pico de temperatura máxima em cada região.

De modo geral, verificou-se que para o CMO-MS as curvas das análises térmicas apresentaram diferenças significativas em relação aos CMOs sintetizados a partir das sílicas Aerosil®, devido a constituição química desse resíduo de mineração.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 5 estão apresentadas micrografias dos três CMOs em diferentes ampliações para melhor visualização e observação da morfologia dos carvões.

Figura 5 - MEV do carvão CMO-A-200 com aproximações de a) 1000x e b) 5000x, CMO-A-380 c) 1000x e d) 5000x e CMO-MS e) 1000x e f) 10000x.



Fonte: Autoria própria (2021)

Nas Figura 5(a) e 5(b) são apresentadas as microscopias referentes ao carvão CMO-A-200 sintetizado a partir do dióxido de silício coloidal, com aproximações de 1000x e 5000x, respectivamente. Nas Figura 5(c) e 5(d) estão presentes as

microscopias referentes ao carvão CMO-A-380 produzido com sílica pirolisada, com ampliações de 1000 e 5000x. E por fim, é possível observar as microscopias referentes ao carvão CMO-MS sintetizado utilizando o metassilicato de sódio pentaidratado como *template* na Figura 5(e) com ampliações de 1000x e (f) 10000x, respectivamente.

As micrografias eletrônicas das amostras dos carvões CMO-A-200 e CMO-A-380 indicam que os adsorventes são materiais heterogêneos, pois apresentaram tamanhos e formatos irregulares das partículas e os poros não estão bem distribuídos. Nestas micrografias é possível observar a presença de estrutura porosa, que pode ser responsável pela alta área específica, a qual foi determinada pela análise de Fisissorção de Nitrogênio, conforme Seção 4.2.4.

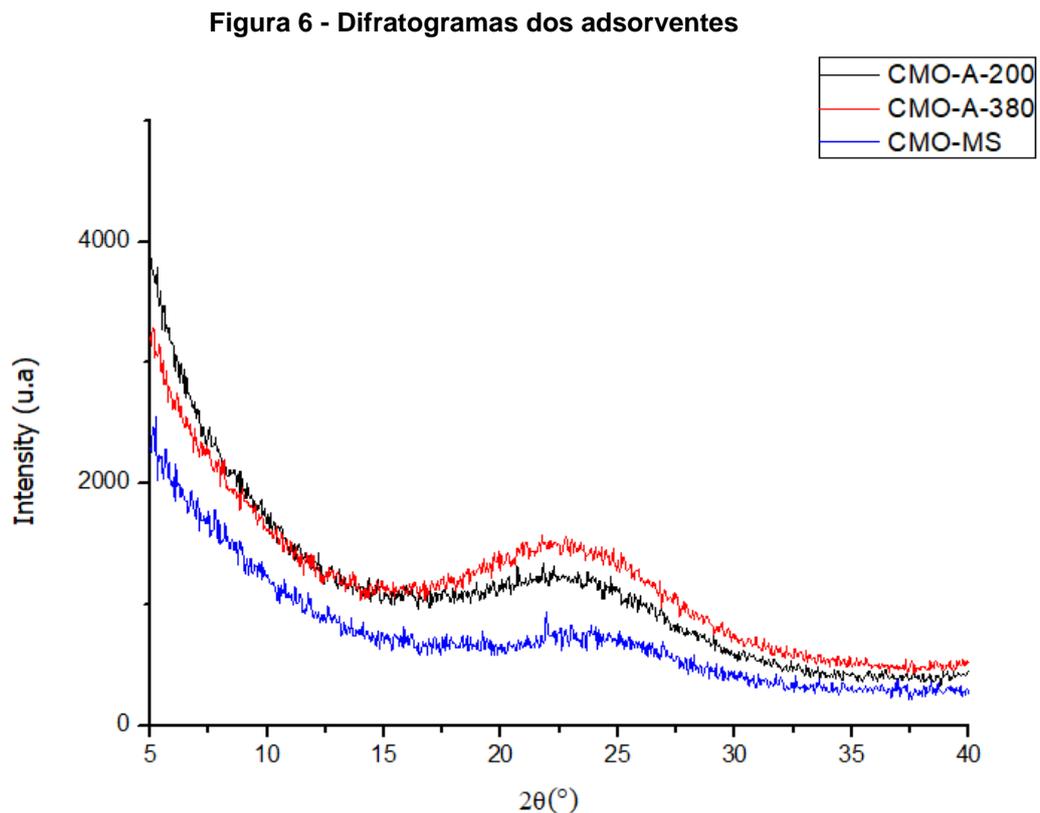
Pelas Figuras 5(a) e 5(b) (CMO-A-200) e 5(c) e 5(d) (CMO-A-380) verificou-se que as superfícies das amostras possuem elevada rugosidade. Do e Do (2006), demonstraram que a rugosidade e as imperfeições da superfície afetam significativamente a forma das isotermas de adsorção em superfícies heterogêneas. Ainda, essa porção rugosa é criada pela remoção aleatória de átomos de carbono, e os dois parâmetros que caracterizam essa superfície são a porcentagem de remoção de carbono e o tamanho efetivo da imperfeição (DO; DO, 2006).

Além disso, é notável a diferença entre a estrutura morfológica dos carvões sintetizados a partir dos *templates* de sílica (A-200 e A-380), os quais apresentaram uma estrutura essencialmente rugosa com protuberâncias arredondadas e desuniforme, enquanto o CMO-MS (Fig. 5(e) e 5(f)), sintetizado a partir do resíduo de mineração metassilicato pentaidratado, apresentou duas frações distintas em que visualiza-se emaranhados “esponjosos” associados à estruturas similares à cristais mais alongados em forma de agulha. Em relação as duas fases presentes no CMO-MS, a primeira similar a uma “esponja” provavelmente está relacionada à fração carbônica e a outra no formato de agulhas, provavelmente corresponde às estruturas remanescentes do *template* de metassilicato de sódio (e.g. silicatos ou outras estruturas inorgânicas residuais).

4.2.3 Estrutura Cristalina – Difração de Raios X

A Figura 6 apresenta os difratogramas dos carvões sintetizados neste trabalho, sendo CMO-A-200, CMO-A-380 e CMO-MS. Pode-se observar que os difratogramas são característicos de materiais com baixa cristalinidade, apresentando bandas largas com maior intensidade e largura, registrado na faixa de 20 - 40° em 2 θ para todos os materiais, que são típicos de materiais amorfos. Estas bandas correspondem a estrutura micrográfitica desordenada do grafite hexagonal, característica de carvões ativados (NEVES, 2020).

Os dados obtidos pelo DRX possibilitam a identificação de um material estruturado em sua maioria por grafite e uma disposição aleatória de folhas de grafeno, característica de carbono amorfo (BESINELLA, 2019).



Fonte: Autoria própria (2021)

4.2.4 Parâmetros texturais – Fisissorção de N₂

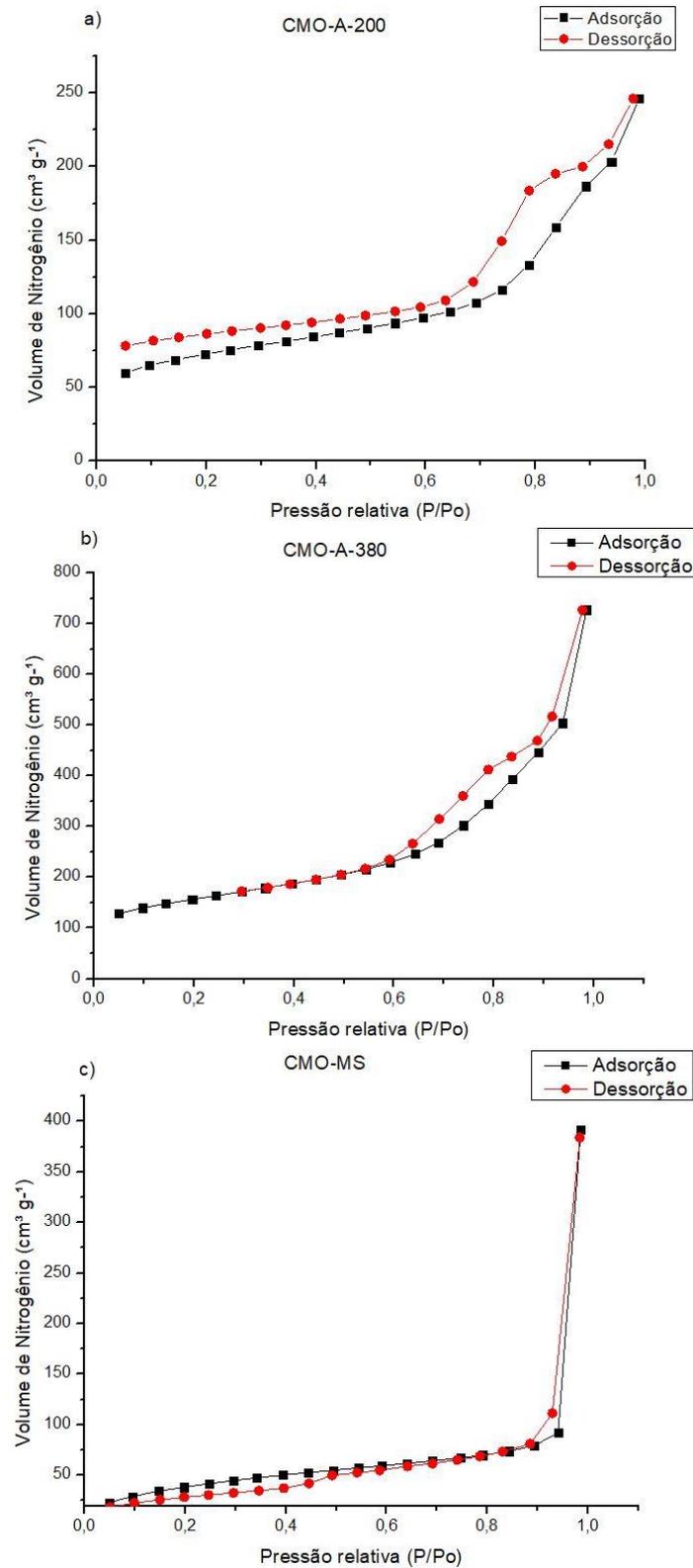
No que se refere às propriedades texturais, foram caracterizados os carvões CMO-A-200, CMO-A-380 e CMO-MS por meio da técnica de fisissorção de N₂. As isotermas obtidas para os carbonos mesoporosos ordenados produzidos são apresentadas na Figura 7.

Os perfis das isotermas de sorção de N₂ dos materiais CMO-A-200 e CMO-A-380 estão apresentados nas Figuras 7(a) e 7(b). Segundo a classificação da IUPAC, apresentam um formato de isoterma característico do Tipo IVa, indicando a presença de mesoporos associadas à microporos. As amostras sintetizadas a partir de Aerosil® apresentaram comportamento histerese híbrido do tipo H1 e H4.

Segundo Thommes *et al.* (2015), histerese tipo H1 geralmente é encontrado em materiais que possuem uma faixa estreita de mesoporos uniformes, como por exemplo em sílicas/*templates* (por exemplo, MCM-41, MCM-48, SBA-15) e carbonos mesoporosos ordenados. Em contrapartida, histerese tipo H4, especialmente quando observada em baixas pressões (p/p_0) é associada ao preenchimento de microporos e pode ser observada em agregados de cristais de zeólitas, algumas zeólitas mesoporosas e carbonos micro-mesoporosos.

Particularmente, a isoterma do CMO-A-200 (Figura 7a), apresentou histerese em baixas pressões relativas, indicando uma maior contribuição de microporos em sua estrutura. Já a isoterma do CMO-A-320 (Figura 7b), demonstra um perfil típico de isoterma Tipo IVa, associado a materiais mesoporosos. A Figura 7(c) referente ao CMO-MS assemelha-se a uma isoterma tipo IV, comumente observada para materiais mesoporosos, apresentando uma histerese menos pronunciada que as demais amostras (THOMMES *et al.*, 2015).

O valor dos parâmetros texturais dos três CMOs analisados são apresentados na Tabela 3, sendo eles área específica, área superficial de microporos, além do volume total e de microporos e diâmetro médio dos poros.

Figura 7 - Isotermas de Fissiorção de N₂ para: (a) CMO-A-200; (b) CMO-A-380 e (c) CMO-MS.

Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 3 - Parâmetros texturais dos CMOs obtidos por diferentes *templates* de sílica.

| Carvão | S_{TOTAL} ($m^2 g^{-1}$) | S_{MICRO} ($m^2 g^{-1}$) | S_{MICRO}/S_{TOTAL} (%) | V_{MICRO} ($cm^3 g^{-1}$) | V_{TOTAL} ($cm^3 g^{-1}$) | D_{poros} (nm) |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|
| CMO-A-200 | 242,35 | 108,23 | 44,7 | 0,06 | 0,38 | 3,15 |
| CMO-A-380 | 529,33 | 168,11 | 31,8 | 0,09 | 0,11 | 4,26 |
| CMO-MS | 147,81 | 22,63 | 15,3 | 0,01 | 0,61 | 8,22 |

S_{TOTAL} : Área específica total, S_{MICRO} : Área superficial de microporos, V_{MICRO} : Volume de microporos, V_{TOTAL} : Volume total de poros e D_{poros} : Diâmetro médio de poros.

Fonte: Autoria própria (2021)

Na Tabela 3 é possível observar que as áreas superficiais dos adsorventes obtidas neste trabalho variaram na faixa de 147 a 529 $m^2 g^{-1}$, em que o carvão CMO-A-380 apresentou maior área específica (529 $m^2 g^{-1}$). Quando comparados à carvões ativados comerciais, os valores obtidos são relativamente similares, pois carvões podem apresentar diferentes áreas específicas de acordo com o material precursor e o método de carbonização/ativação podendo variar desde 100 até 2500 $m^2 g^{-1}$ (GUPTA; SUHAS, 2009), sendo os carvões com elevada área superficial comumente obtidos por ativação química alcalina (NaOH, KOH), salina ($ZnCl_2$) ou ainda por ativação física (CO_2). Ao se comparar com CMOs, Silva *et al.* (2006) sintetizou carbonos mesoporosos utilizando como Aerosil® 200 como *template* e sacarose como fonte de carbono, obtendo 396 $m^2 g^{-1}$.

Os carvões sintetizados apresentaram, ainda, um tamanho médio de poros 3,15, 4,26 e 8,22 nm para CMO-A-200, CMO-A-380 e CMO-MS, respectivamente, os quais podem ser classificados como mesoporos, entre 2 nm – 50 nm (IUPAC, 1976).

De modo geral, verificou-se que o CMO-A-380 apresentou propriedades texturais mais expressivas, tanto em área e volume de mesoporos quanto de microporos. Apesar disso, a contribuição relativa de microporos foi maior para o CMO-A-200, o qual apresentou o maior valor de área relativa de microporos ($S_{MICRO}/S_{TOTAL} = 44,7\%$), o que também pode ser observado pelo menor valor de diâmetro médio de poros (3,15 nm).

Já o CMO-MS apresentou parâmetros texturais menos expressivas, apresentando menores valores área total específica e área de microporos e, ainda, os maiores poros (8,22 nm). Desta forma, o CMO-MS apresentou uma estrutura majoritariamente mesoporosa.

No trabalho escrito por Sousa (2009), baseado na síntese de carbonos mesoporosos, empregando diversas razões mássicas de açúcar/*template* e diferentes concentrações de soluções de ácido fluorídrico para lixiviação de *template*, apresentou carvões com áreas superficiais microporosa muito inferiores as áreas superficiais específicas similar aos resultados encontrados no presente trabalho para os materiais CMO-A-200 e A-380.

A amostra CMO-MS foi a que apresentou maior volume total de poros, sendo de $0,608 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, contudo um volume inferior ao obtido pelo estudo de Zhang (2017) que realizou a síntese de carbonos mesoporosos ordenados utilizando sílicas mesoporosas com adição de metassilicato.

Na Figura 8 são apresentadas as distribuições dos poros dos carvões. A Figura 8(a) e 8(b) referem-se aos CMOs que utilizaram como fonte de sílica – Aerosil® 200 e 380, respectivamente. As referidas figuras apresentaram um perfil de distribuição de poros muito parecidos entre si, sendo que a maior quantidade de poros se encontra na faixa de raios de poros compreendida entre 2 e 4 nm, cujos valores são característicos de materiais mesoporosos (IUPAC, 1976).

Além disso, é possível observar certa quantidade de poros abaixo de 1 nm, que podem provavelmente ser microporos. No entanto, para investigar em maiores detalhes a microporosidade são necessários ensaios de fisissorção de CO_2 .

Observa-se, como já verificado pelo diâmetro médio de poros, que o CMO-A-200 apresentou poros de menores dimensões e com uma distribuição bastante estreita, concentrada em poros com raio inferior à 4 nm. Em algumas aplicações, uma distribuição de poros estreita pode ser interessante, como é o caso das peneiras moleculares.

Já o CMO-A-380, apresentou poros concentrados em regiões similares ($R_p < 4 \text{ nm}$), no entanto, apresentou uma cauda mais expressiva, relativa à presença de poros de maiores dimensões até em torno de 15 nm.

Na Figura 8(c) apresenta-se a distribuição de poros do CMO-MS, que diferentemente dos outros materiais, possui distribuição menos uniforme, apresentando picos entre 1 e 3 nm (microporos), outro entre 6 e 8 nm, uma banda mais acentuada entre 10 e 13 nm e por fim outros dois picos em 14 e 18 nm, caracterizando-o como um material carbonáceo mesoporoso, com distribuição mais ampla de poros. Tal distribuição pode ser desejável, especialmente no caso de uso como material adsorvente para macromoléculas orgânicas, em que as dimensões

moleculares são expressivas. Desta forma, os mesoporos podem atuar como poros de acesso, facilitando a difusão interna das moléculas ou ainda, em casos mais extremos, ser os únicos poros acessíveis (caso as moléculas sejam maiores que os microporos).

Ao considerar as dimensões moleculares do CA5G (2,2 nm × 1,1 nm) e da CIP (1,3 nm × 0,8 nm) (SCHEUFELE *et al.*, 2017; SAUSEN *et al.*, 2017) e comparando-se os resultados de adsorção para os diferentes CMOs sintetizados neste trabalho (vide Figura 3), é possível observar que houve uma maior remoção da CIP quando comparado ao CA5G para os três CMOs selecionados (CMO-A-200, CMO-A-380 e CMO-MS).

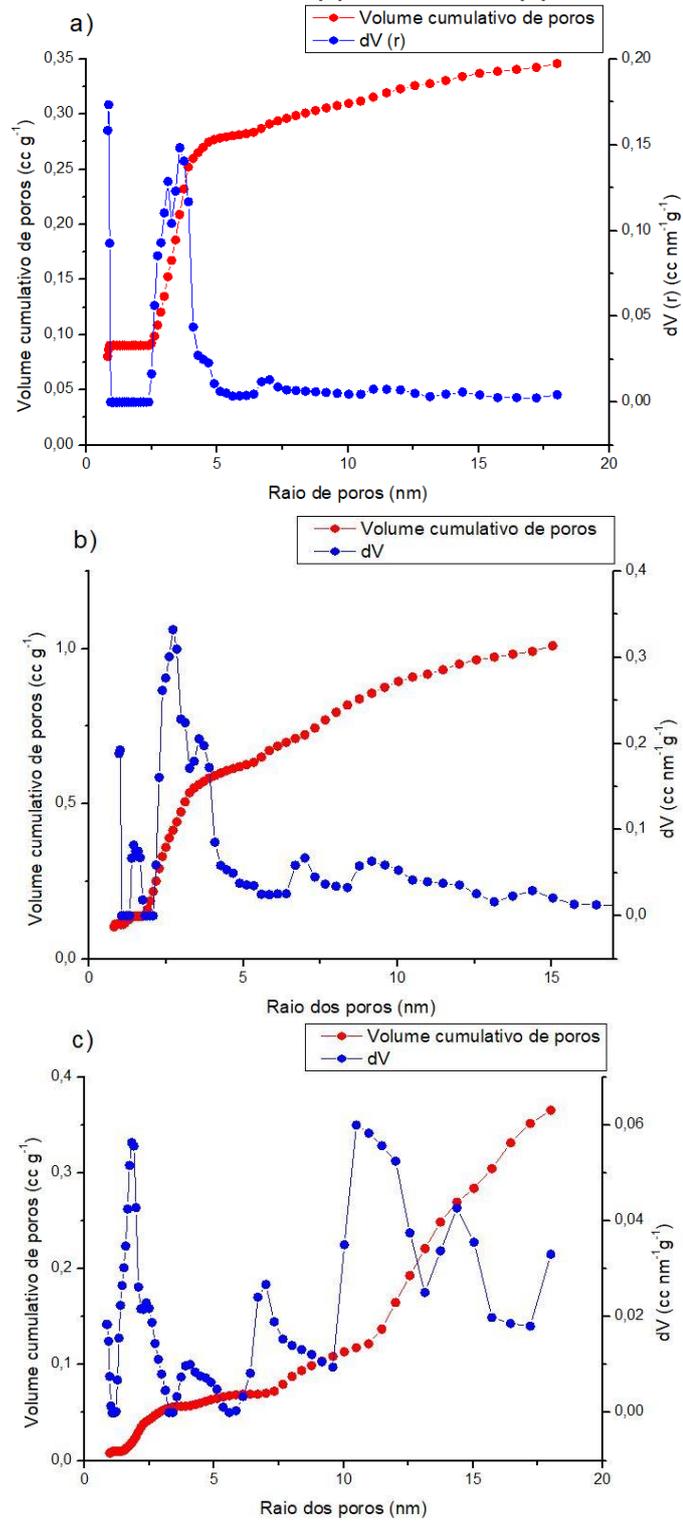
Além disso, observa-se que o CMO-MS apresentou menores capacidades de adsorção para ambos adsorbatos (CIP e CA5G) em comparação aos demais CMOs (vide Figura 3). Tal comportamento, pode ser explicado devido à relação entre o tamanho dos poros e as dimensões moleculares.

Segundo a literatura específica de adsorção, uma distribuição de tamanho de poros adequada é fundamental para a performance de um adsorvente para uma aplicação em específico. Sugere-se que os tamanhos de poros devem ter idealmente tamanhos entre 1,7 e 3 vezes maiores do que o tamanho das moléculas (TANG *et al.*, 2018). Dimensões dentro dessa faixa são comumente atribuídas como ideais, pois permitem a retenção das moléculas nos poros pelo efeito de preenchimento de poros (“*pore-filling effect*”).

Desta forma, ao avaliar-se os diâmetros médios de poros dos CMOs (A-200: 3,15 nm; A-380: 4,26 nm e MS: 8,22 nm – Tabela 3), obtêm-se razões de diâmetro de poros e tamanho molecular (D_p/D_{mol}) para a CIP de 2,42, 3,28 e 6,32, respectivamente, para os CMO-A-200, CMO-A-380 e CMO-MS. Já para o CA5G razões de 1,43, 1,93 e 3,73. Estas razões também corroboram com o resultado da Figura 1, em que o CMO-A-200 apresentou maior eficiência.

Desta forma, observa-se que os valores de razão D_p/D_{mol} que se apresentaram mais distantes da faixa ideal ocorreram para o CMO-MS, justificando-se os menores teores de adsorção de ambas as moléculas conforme observado na Figura 3.

Figura 8 - Gráficos de distribuição do volume de poros na dessorção ($dV(\log r)cc\ nm^{-1}g^{-1}$) obtidos pelo método DFT dos materiais: (a) CMO-A-200; (b) CMO-A-380 e (c) CMO-MS.



Fonte: Autoria própria (2021)

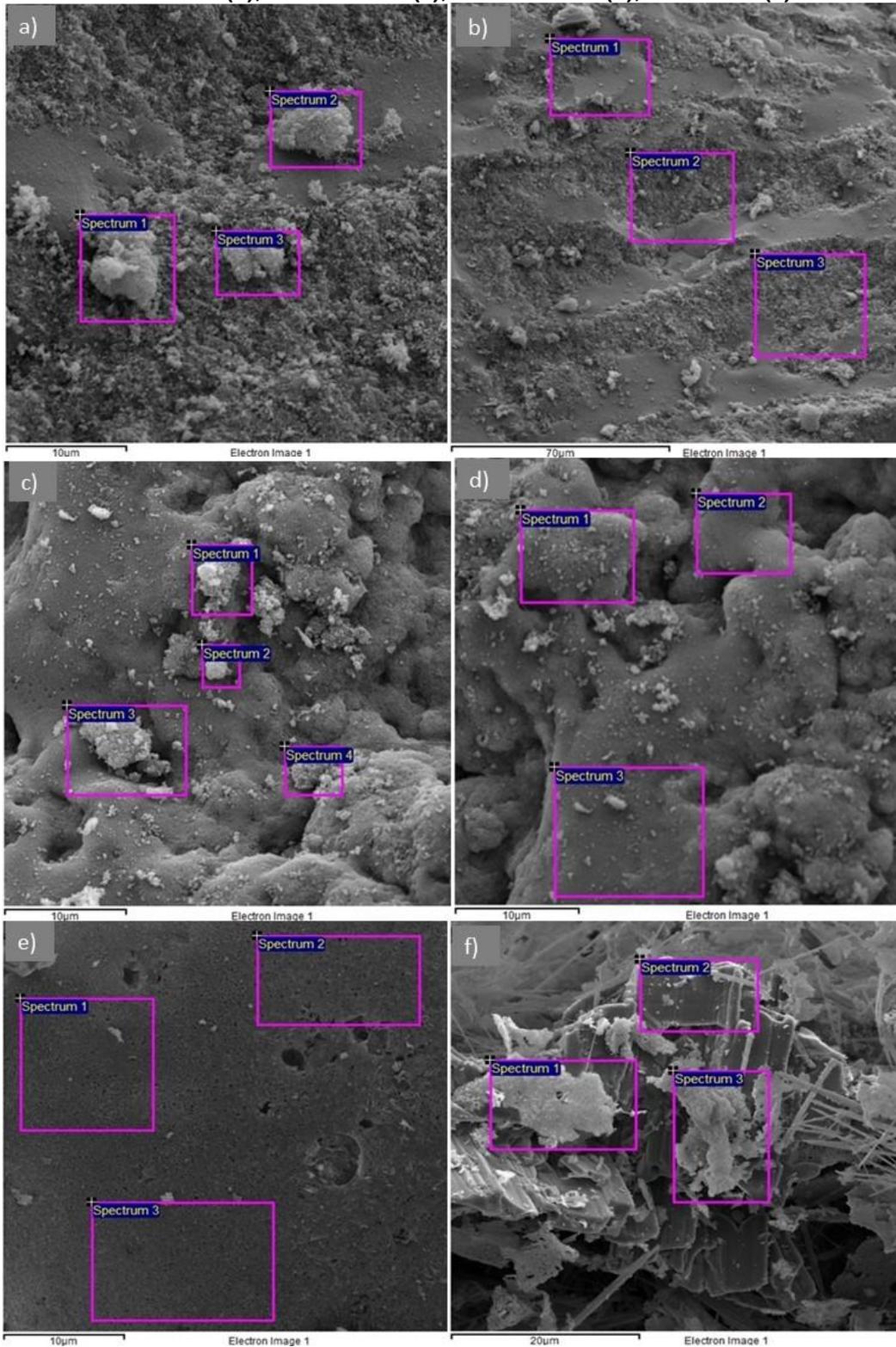
Em suma, os materiais sintetizados apresentaram morfologia de poros com predominância de mesoporos associados à uma rede de micro-mesoporos interligados, sendo os CMOs obtidos a partir de sílica comercial (CMO-A-200 e CMO-A-380) com distribuição de poros mais homogênea e com menores poros (< 4 nm). Em contrapartida, o material obtido pela rota com metassilicato como *template* (CMO-MS) apresentou distribuição de poros mais ampla e poros de maiores dimensões.

4.2.5 Caracterização elementar (EDS)

As Figuras 9(a)-(f) apresentam as áreas de seleção para análise de EDS das amostras dos CMOs, sendo as Figuras 9(a) e 9(b) referentes ao carvão sintetizado a partir do *template* dióxido de silício coloidal (CMO-A-200), as Figuras 9(c) e (d) apresentam os espectros da sílica pirolisada e as Figuras 9(e) e f), os de metassilicato pentaidratado. Para cada um dos CMOs, foram analisadas duas regiões (em triplicata), para avaliar eventuais variações na composição dos materiais. Em relação ao carvão CMO-MS produzido com o *template* do resíduo de mineração metassilicato de sódio pentaidratado, percebeu-se visualmente uma diferença expressiva de coloração e aspecto entre as duas frações do adsorvente, conforme já discutido nos resultados de MEV (Seção 4.2.2). Desta forma, optou-se por realizar a análise elementar separadamente para verificação da composição dessas duas regiões, sendo uma clara e outra escura.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados da composição elementar obtida por espectroscopia de raios X por dispersão em energia dos carvões CMO-A-200, CMO-A-380 e CMO-MS. Verifica-se que na maioria das amostras, os principais elementos observados foram o carbono (C = 90,3 – 92,6%) e oxigênio (O = 7,5 – 9,7%), respectivamente. Estes são elementos característicos de materiais orgânicos, associados principalmente ao precursor utilizado nesse estudo, a sacarose. Observa-se também, em todas as amostras, em menor porcentagem a presença de silício, possivelmente resquícios do *template* utilizado na síntese dos materiais.

Figura 9 - Seleção de áreas para a espectrômetria de raios X para os materiais CMO-A-200-I (a), CMO-A-200-II (b), CMO-A-380-I (c), CMO-A-380-II (d), CMO-MS-I (e) e CMO-MS-II (f).



Fonte: Autoria própria (2021)

Tabela 4 - Composição elementar das superfícies das amostras dos carvões porosos determinados através de espectroscopia de raios X por dispersão em energia

| Amostra | C | O | Si | Na | Cl | K |
|----------------|------------|------------|-----------|------------|-----------|-----------|
| CMO-A-200 (I) | 92,6 ± 1,4 | 7,4 ± 1,4 | 0,0 ± 0,0 | ND | ND | ND |
| CMO-A-200 (II) | 91,3 ± 0,4 | 8,7 ± 0,4 | 0,0 ± 0,0 | ND | ND | ND |
| CMO-A-380 (I) | 90,8 ± 0,8 | 9,2 ± 0,8 | 0,0 ± 0,0 | ND | ND | ND |
| CMO-A-380 (II) | 90,3 ± 0,7 | 9,7 ± 0,7 | 0,0 ± 0,0 | ND | ND | ND |
| CMO-MS (I) | 81,8 ± 2,4 | 15,0 ± 1,7 | 1,7 ± 0,2 | 1,3 ± 0,6 | 0,1 ± 0,1 | 0,1 ± 0,0 |
| CMO-MS (II) | 22,4 ± 3,8 | 47,3 ± 1,1 | 5,2 ± 1,9 | 25,1 ± 3,5 | ND | 0,1 ± 0,0 |

*ND: não detectado pela técnica utilizada

Fonte: Autoria própria (2021)

A presença de Si e Na em baixas concentrações e de outros elementos na superfície das amostras lixiviadas por NaOH (CMO-A-200 e CMO-A-380) reforçam a eficiência do uso como agente químico empregado para lixiviação, bem como do método para remoção do *template* de sílica, em que se observa a redução do teor de silício o qual está associado à lixiviação destas estruturas (silicatos) promovidas pelo agente alcalino (KRISHANIA *et al.*, 2018).

Observa-se, ainda, que para as amostras CMO-A-200 e CMO-A-380 não foram verificadas diferenças expressivas para as diferentes regiões (clara/escura), representadas na Tabela 4 pelas amostras (I) e (II), indicando que estes materiais apresentam uma composição elementar homogênea.

Em contrapartida, a composição elementar do CMO-MS se mostrou distinta em relação aos demais materiais. As frações carbônica e inorgânica já identificadas e discutidas nos resultados de MEV apresentaram de fato composições distintas, comprovando que o *template* não foi integralmente removido pelo processo de lixiviação do *template*.

A fração carbônica CMO-MS (I) apresentou uma composição rica em carbono (82%) e oxigênio (15%), seguida de resquícios de Si e Na (<2%) provenientes do metassilicato e ainda concentrações traço de outros elementos Cl e K, os quais são provavelmente impurezas do metassilicato, tendo em vista que é um material industrial de baixa pureza.

O maior teor de oxigênio pode ser interessante, pois o oxigênio é comumente atribuído como um heteroátomo de interesse em materiais adsorventes, o qual pode

conferir afinidade e polaridade aos materiais, que pode atuar como sítios ativos ao adsorbato por meio de grupos funcionais específicos.

Já para a fração inorgânica CMO-MS (II), observa-se teores bastante inferiores de carbono (22%), teores expressivos de oxigênio (47%), silício (5%) e sódio (25%), confirmando a presença remanescente do *template*, mesmo após o processo de lixiviação deste.

Pela análise da caracterização elementar, em que CMO-MS(I) e (II) apresentaram composições diferentes, pode também ser um ponto que reduziu a quantidade de poluentes adsorvidos, pois pode indicar menor quantidade de sítios ativos disponíveis (como carbonilas, alcanos, carbonatos, entre outros)

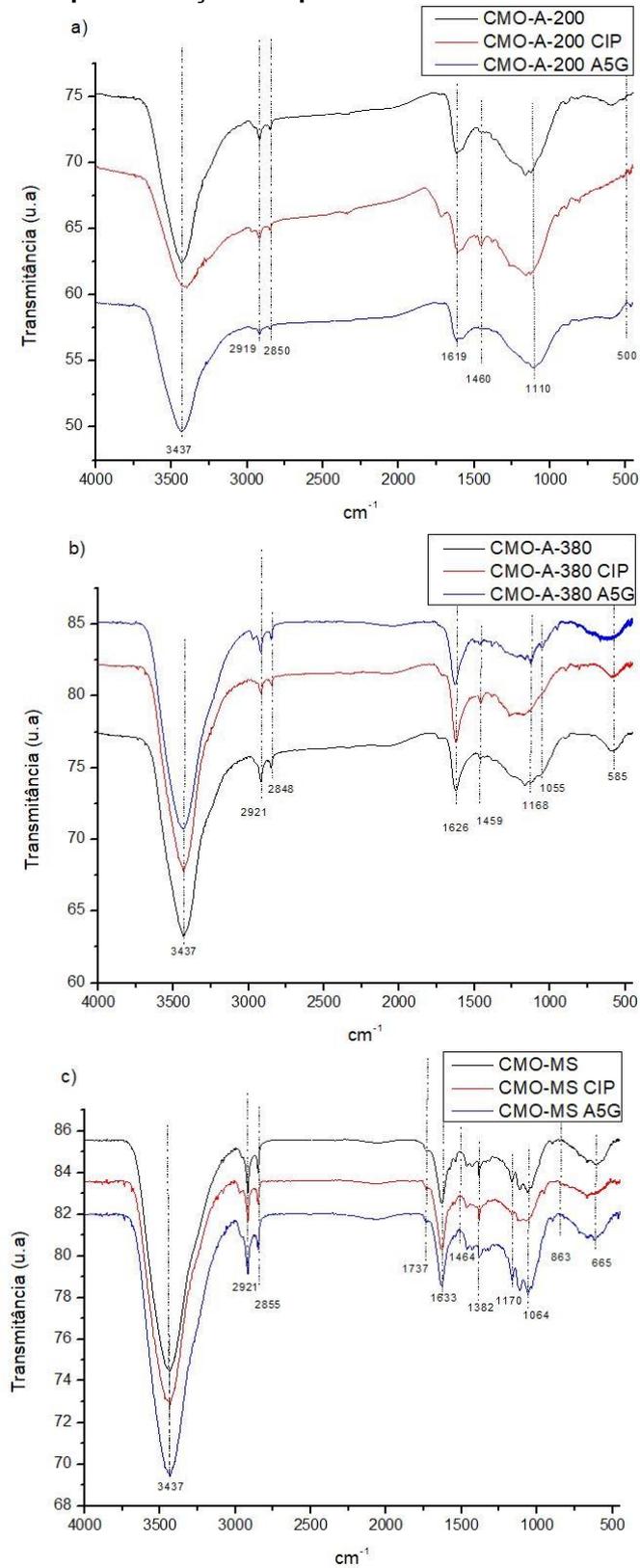
Apesar disso, deve-se ressaltar que o processo de lixiviação do *template* para o CMO-MS foi feito apenas com água quente (70°C), sendo esta, uma rota de síntese mais branda e sustentável. Desta forma, caso seja de interesse melhorar a eficiência de remoção do *template*, poderiam ser empregados agentes químicos (ácidos ou alcalinos).

4.2.6 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 10 são apresentados os espectros de infravermelho dos carvões selecionados (CMO-A-200 e CMO-A-380 e CMO-MS) antes e após adsorção, a fim de identificar os grupos funcionais na superfície do adsorvente, bem como investigar as possíveis interações moleculares envolvidas no processo de adsorção.

Primeiramente, para todos os materiais observa-se uma banda intensa e larga em 3437 cm^{-1} que está relacionada à -OH (SKOOG *et al.*, 2014). Visualizou-se a banda em torno de 2920 cm^{-1} para os três espectros, uma vez que estão presentes em quase todos os compostos orgânicos, pois são decorrentes da presença do estiramento C-H (TORRELLAS *et al.*, 2015), provenientes de alcanos. Da mesma forma, para todos os CMOs nota-se a banda em $1620 - 1633\text{ cm}^{-1}$ que pode ser correspondente à C=C, C=O e a água absorvida.

Figura 10 - Espectro de FT-IR do carvão a) CMO-A-200, b) CMO-A-380 e c) CMO-MS antes e após adsorção dos poluentes CIP e Azul 5G.



Fonte: Autoria própria (2021)

Além das bandas anteriores, comuns aos três espectros, é notável entre 1100 – 1050 cm^{-1} a presença da ligação (Si-O-Si) comumente encontrada em materiais de sílica (SOUSA, 2009). A banda presente em todos os espectros 500 – 600 cm^{-1} , decorrente da deformação angular de C–H de anel aromático, deve-se provavelmente à desidratação da sacarose.

As bandas fracas presentes na região de 2850 cm^{-1} podem indicar o estiramento axial da ligação –CH do grupo formila de aldeídos -CHO. A região de 1737 cm^{-1} indica a presença de carbonila (C=O) livre (MIRANDA *et al.*, 2009). Nota-se um aumento dessa banda após a adsorção da CIP, possivelmente devido a presença de uma ligação de hidrogênio presente na interação neste grupo. As bandas em torno de 1700 cm^{-1} nos espectros são atribuídas a deformação axial C=O de grupos carboxílicos, aldeídos, lactona e cetona, além das funcionalidades do oxigênio, tais como estiramento de C=O altamente conjugado ou estiramento C-O em grupos carboxilas (HSU *et al.*, 2014). Além da presença de carbonilas (C=O éster) em 1737 cm^{-1} , a absorção de C-H em 1382 cm^{-1} (-C-CH₃) e o estiramento -C-O- em 1250 cm^{-1} indicam a existência de ligações éster (SUN *et al.*, 2004).

As bandas presentes em 1042, 863, 700, 665, 604 e 585 cm^{-1} podem ser associadas aos seguintes grupos funcionais C-O, C-C, C-OH, C-O-C, éter aromático, além de vibrações de flexão fora do plano CH, deformação do anel fenil, ligações com cloro, e halogênios (MOVASAGHI *et al.*, 2008).

Com base nesses resultados, a ativação química juntamente com as diferentes condições de carbonização do metassilicato pentaidratado desenvolveu modificações no material produzido, tornando-o distinto dos outros carvões. As bandas relacionadas às vibrações de alongamento C–O e o grupo C–O foram observados em 1737 cm^{-1} , 1633 cm^{-1} , e 1464 cm^{-1} , respectivamente (SAHOO *et al.*, 2014), enquanto C–H as vibrações de alongamento foram observadas em 2980 cm^{-1} e 2921 cm^{-1} .

Nota-se que após a adsorção da CIP, as bandas 1737, 1464 e 1382 cm^{-1} ficaram mais intensas, desse modo, tal modificação de intensidade de bandas pode ser um indicativo de um possível sítio ativo onde ocorreram interações entre o adsorbato e o adsorvente. Estas bandas estão relacionadas à grupos funcionais como: COO- (ácido carboxílico) e deformação CH.

Esse mesmo efeito é observado em torno de 1170 cm^{-1} para todos os espectros, referente a ligação C–O, sendo notável maior intensidade vibracional após

a adsorção do CA5G. Desta forma, considerando-se a presença destes grupos funcionais na superfície, bem como os grupos funcionais presentes na molécula de CIP e A5G, acredita-se que as interações adsorbato-adsorvente podem estar ocorrendo via interação de hidrogênio, provavelmente em carbonilas, carboxilas, hidroxilas, lactonas e fenóis (YANG *et al.*, 2007).

Na Tabela 5 está representado o resumo dos possíveis grupos funcionais identificados nos espectros infravermelhos.

Tabela 5 - Resumo das bandas de adsorção de IR e os grupos funcionais associados observados para o CMOs.

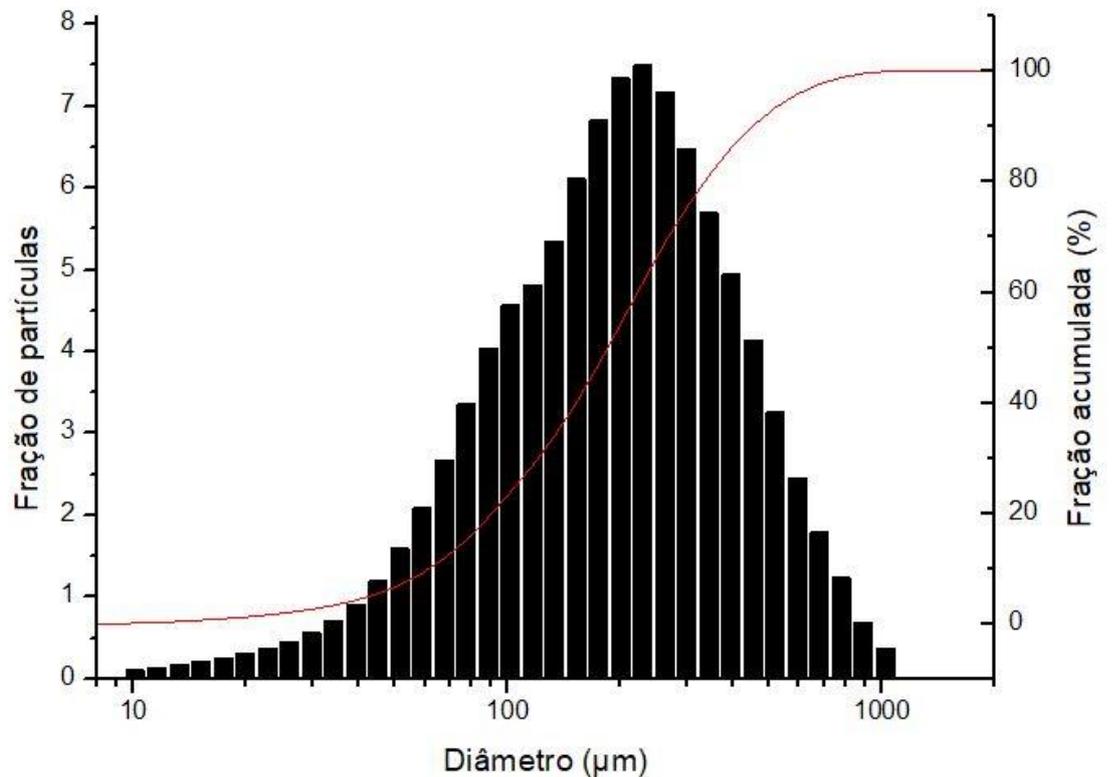
| Regiões de atribuição (cm ⁻¹) | Grupamento Funcional |
|---|--|
| 3437 | O-H |
| 2920, 2850 | Estiramento C-H |
| 1737 | Deformação axial C=O de grupos carboxílicos |
| 1620-1633 | Água absorvida, C=O, C=C |
| 1460 | COO- |
| 1382 | Deformação C-H e N – H |
| 1100 - 1050 | Si-O-Si |
| 1055 - 1065 | C-O, C-C, C-OH, C-O-C Éter aromático (anel-O- CH ₂) |
| 665 | Vibrações de flexão fora do plano CH |
| 604, 585 | Deformação angular de C–H de anel aromático |

Fonte: Autoria própria (2021)

4.2.7 Tamanho de Partícula

A Figura 11 apresenta os dados obtidos pela análise de difração a laser, para obtenção da distribuição do tamanho de partícula do adsorvente CMO-MS.

Figura 11 - Distribuição do tamanho de partícula do CMO-MS.



Fonte: A autoria própria (2021)

A amostra do material sintetizado CMO-MS apresentou um comportamento de distribuição granulométrico unimodal, com comportamento aproximadamente gaussiano apresentando uma cauda à direita, com algumas partículas de maior tamanho. Observou-se um tamanho de partícula médio de 225,7 µm, com 90% das partículas constituintes com diâmetro inferior a 448 µm, e uma pequena fração de partículas maiores até aproximadamente 1000 µm.

4.3 Estudo de adsorção da CIP pelo CMO-MS

Após a triagem dos CMOs aplicados à adsorção do antibiótico CIP e o corante CA5G, verificou-se que os três carvões selecionados CMO-A-200, CMO-A-380 e CMO-MS apresentaram elevado potencial de remoção de ambas as moléculas alvo. Na sequência, apesar de os CMOs produzidos por templates comerciais (sílicas mesoporosas) terem apresentado propriedades texturais mais desenvolvidas, optou-se por dar continuidade priorizando o uso do CMO-MS tendo em vista que trata-se de

um material de baixo custo quando comparado aos demais, abundância e acessibilidade, por tratar-se de um resíduo da indústria mineradora e também devido a seu potencial adsorvente pouco estudado até o momento. Acrescenta-se a lista de vantagens desse material, sua síntese 'limpa' que não envolve reagentes orgânicos, utilizando apenas água quente para a remoção do *template*. Além disso, o estudo mais aprofundado referente à capacidade de adsorção foi conduzida para o antibiótico CIP, o qual é um poluente emergente expressivo devido a seu amplo uso e potencialmente mais nocivo.

4.3.1 Ponto de carga zero (pH_{pcz}) do adsorvente CMO-MS

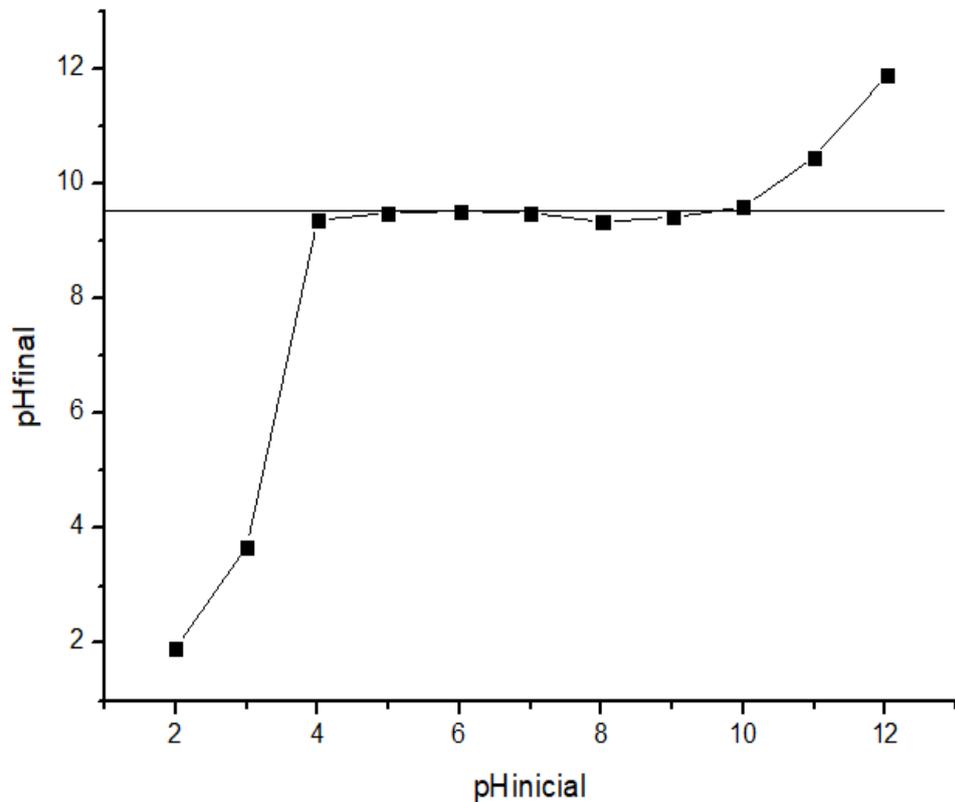
O pH da adsorção é um parâmetro muito expressivo na influência da interação entre o adsorvente e o adsorvato. O pH inicial de uma solução pode causar alterações nas cargas de superfície, influenciando o grau de protonação dos grupos funcionais na superfície do adsorvente (SONG *et al.*, 2015).

Para a determinação da carga superficial do adsorvente realizou-se o experimento do ponto de carga zero do adsorvente metassilicato de sódio pentaidratado. Na Figura 12 é apresentado o gráfico do pH_{pcz} do adsorvente CMO-MS.

Analisando-se os dados do pH_{pcz} , verificou-se um valor final de 9,5, indicando que quando o carvão se encontra em contato com um meio neste pH, a superfície do carvão é neutra.

Observando-se a Figura 12, verificou-se ainda que em uma ampla faixa de pH inicial a superfície do CMO-MS é aproximadamente neutra ($4 < \text{pH} < 10$). Além disso, verificou-se que abaixo desse pH a superfície do material tende a apresentar uma carga superficial residual positiva aumentando essa característica conforme o pH diminui, e já acima do pH_{pcz} o carvão apresenta cargas superficiais negativas sendo mais evidentes acima do pH 10.

Figura 12 - Determinação do pH_{pcz} do material sintetizado utilizando o metassilicato pentaidratado como template (CMO-MS).



Fonte: Autoria própria (2021)

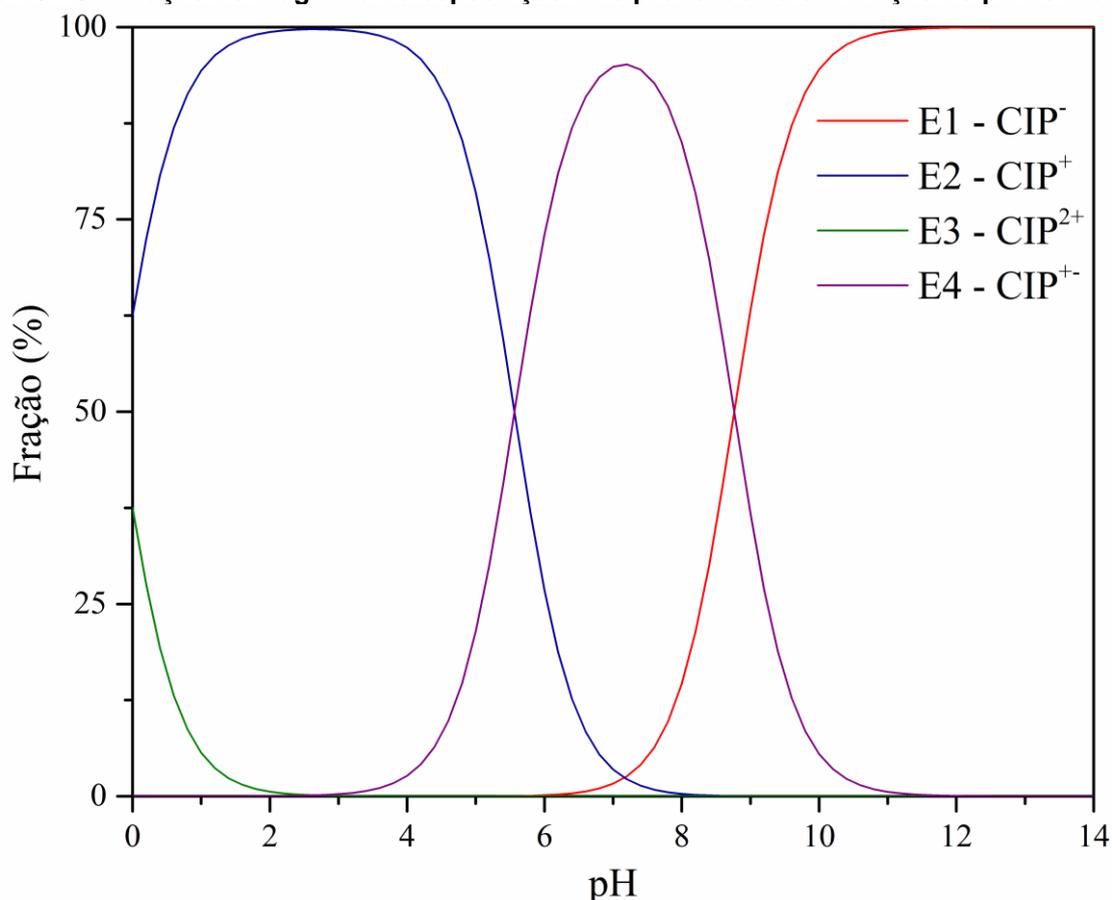
Com base nos resultados de adsorção, no estudo do comportamento das espécies de CIP e da carga residual do carvão em cada condição de pH, conclui-se que o metassilicato de sódio pentaidratado apresenta potencial de adsorção em uma ampla faixa de pH, atribuindo a este adsorvente uma versatilidade de operação em função desta variável. Soma-se a isso, a vantagem prática de condições próximas à neutralidade, comumente encontradas em águas residuárias, viabilizando a aplicação deste material no tratamento de poluentes como a ciprofloxacina, sem a necessidade de operações adicionais de ajuste de pH.

4.3.2 Especificação do antibiótico CIP

Além disso, o pH do meio afeta a especificação das moléculas em solução, conseqüentemente, modificando a intensidade das interações intermoleculares, particularmente, interações eletrostáticas entre o adsorbato e o adsorvente.

Visando investigar as possíveis espécies do antibiótico em solução, realizou-se uma simulação do diagrama de especiação da ciprofloxacina em função dos valores de pH da solução. O diagrama de especiação foi realizado por meio de simulação de dinâmica molecular pelo método de minimização de energia MFF94 empregando o software MarvinSketch, v. 18.24.0, 2018, ChemAxon, o qual é apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Simulação do diagrama de especiação da ciprofloxacina em função do pH do meio.



Fonte: Autoria própria (2021)

Observa-se na Figura 13 que a ciprofloxacina pode apresentar 4 diferentes espécies na faixa de pH entre 0 e 14. Verifica-se que nos valores de pH inferiores a 5, a molécula encontra-se majoritariamente como espécies catiônicas (CIP⁺ em azul e CIP²⁺ em verde), nos valores de pH entre 5 e 9, a espécie zwitteriônica é predominante (CIP⁺ em roxo), ou seja, a molécula apresenta um grupo negativo carboxilato (-COO⁻) e outro positivo NH₂⁺ e, portanto, apresenta carga residual nula.

Por fim, em valores de pH superiores à 9, uma espécie de caráter aniônico se encontra em abundância na solução (em CIP⁻ - vermelho).

O conhecimento da condição de especiação de moléculas orgânicas em função do pH do meio é de extrema importância para processos de adsorção, pois juntamente com a carga residual da superfície do adsorvente pode influenciar significativamente nas interações eletrostáticas envolvidas no processo.

Observando-se as melhores condições de pH para a remoção da ciprofloxacina em solução (pH = 4 e 7), verificou-se que nestas condições de pH do meio adsorvente encontra-se com carga residual nula (vide pH_{pCZ} – Figura 12, em que se observa uma faixa neutra para o CMO-MS entre pH 4 e 10). Desta forma, nestas condições a superfície do adsorvente encontra-se com carga residual neutra. Além disso, com base nos valores de pK_a , bem como, o diagrama de especiação da ciprofloxacina (Figura 13), verificou-se que nesta situação a ciprofloxacina apresenta caráter zwitteriônico, espécie neutra.

Além disso, sabe-se que a ciprofloxacina apresenta duas dissociações, a primeira ácida com pK_{a1} (5,56) e a segunda básica pK_{a2} (8,68), e existe em quatro formas iônicas como mostrado na Figura 12. Em $pH < pK_{a1}$, a ciprofloxacina está em forma catiônica devido à protonação de ambos os grupos $-NH_2$ e $-COO^-$, enquanto a forma aniônica de ciprofloxacina é dominante em $pH > pK_{a2}$ e originado da desprotonação dos grupos $-NH_3^+$ e $-COOH$. No intervalo de pH entre $pK_{a1} - pK_{a2}$, a ciprofloxacina apresenta uma forma zwitteriônica devido a presença das frações $-HN_2^+$ protonadas e desprotonadas $-COO^-$ (KAYA *et al.*, 2021).

Neste sentido, com base nos resultados observados verificou-se as maiores capacidades de remoção atingidos nos valores de pH 4 e 7, devido à ausência de efeitos adversos eletrostáticos. Em valores de pH entre 4 e 7 tanto a molécula de CIP quanto a superfície do carvão encontram-se neutras, desta forma, nestas condições as interações eletrostáticas não são intensas ou mesmo são inexistentes. Ao passo, que para valores de pH mais elevados (pH = 12), a molécula se torna negativa, assim como a superfície do carvão e, portanto, nesta situação uma repulsão eletrostática é esperada. Tal comportamento está de acordo com as capacidades de adsorção observadas, as quais decaem para valores de pH mais elevados, conforme apresentado na Tabela 6.

4.3.3 Efeito do pH sobre a adsorção da CIP pelo CMO-MS

Após a definição do adsorbato (CIP) e adsorvente (CMO-MS) avaliou-se o efeito do pH do meio sobre a porcentagem de remoção e a capacidade de adsorção da CIP pelo adsorvente produzido em diferentes valores de pH. Foram variados os valores de pH inicial da solução em 2, 4, 7 e 12, mensurando-se a porcentagem de remoção dos poluentes em solução e a capacidade de adsorção do CMO-MS, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Efeito do pH inicial da solução sobre a adsorção da CIP para o CMO-MS.

| Respostas | pH inicial | | | |
|--|------------|------------|------------|------------|
| | 2,0 | 4,0 | 7,0 | 12,0 |
| pH final | 2,1 ± 0,0 | 8,0 ± 0,1 | 9,2 ± 0,2 | 11,7 ± 0,3 |
| % Remoção | 60,1 ± 5,5 | 74,8 ± 1,1 | 74,0 ± 0,6 | 52,7 ± 3,1 |
| Capacidade de adsorção (q) (mg/g) | 69,0 ± 5,9 | 73,3 ± 1,0 | 71,5 ± 0,9 | 51,4 ± 2,7 |

(Condições: $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 30 \text{ mL}$; $m = 0,03 \text{ g}$; $\omega = 150 \text{ rpm}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fonte: Autoria própria (2021)

Observa-se na Tabela 6 que os maiores teores de remoção (aproximadamente 75%) na concentração da ciprofloxacina foram obtidos nos valores de pH 4 e 7, ou seja, a adsorção é favorecida nessas condições. Além disso, é possível inferir que após o processo de adsorção, possivelmente devido a basicidade do carvão de metassilicato, o pH das soluções tendem a aproximarem-se do pH do adsorvente, especialmente para os meios em pHs mais próximos à neutralidade. É possível confrontar os resultados de remoção em função do pH da solução com o pH_{pcz} do adsorvente (conforme apresentado na Seção 4.3.1) e com a especiação da molécula de adsorbato (apresentado na Seção 4.3.2).

Desta forma, comparando-se os resultados de adsorção (Tabela 6) em função do pH da solução, o qual foi analisado em 4 diferentes pHs, juntamente com os resultados de especiação apresentados na Figura 13 é possível estabelecer uma relação com a capacidade de adsorção. Para valores de pH abaixo de 4 as moléculas de ciprofloxacina encontram-se majoritariamente positiva enquanto a superfície do carvão com carga residual positiva ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$). Para valores de pH muito alcalinos ($\text{pH} = 10$) as moléculas do antibiótico encontram-se com caráter aniônico (forma dissociada) ao passo que para o carvão apresenta carga também negativa, desta forma uma repulsão eletrostática irá ocorrer, explicando a redução da capacidade de

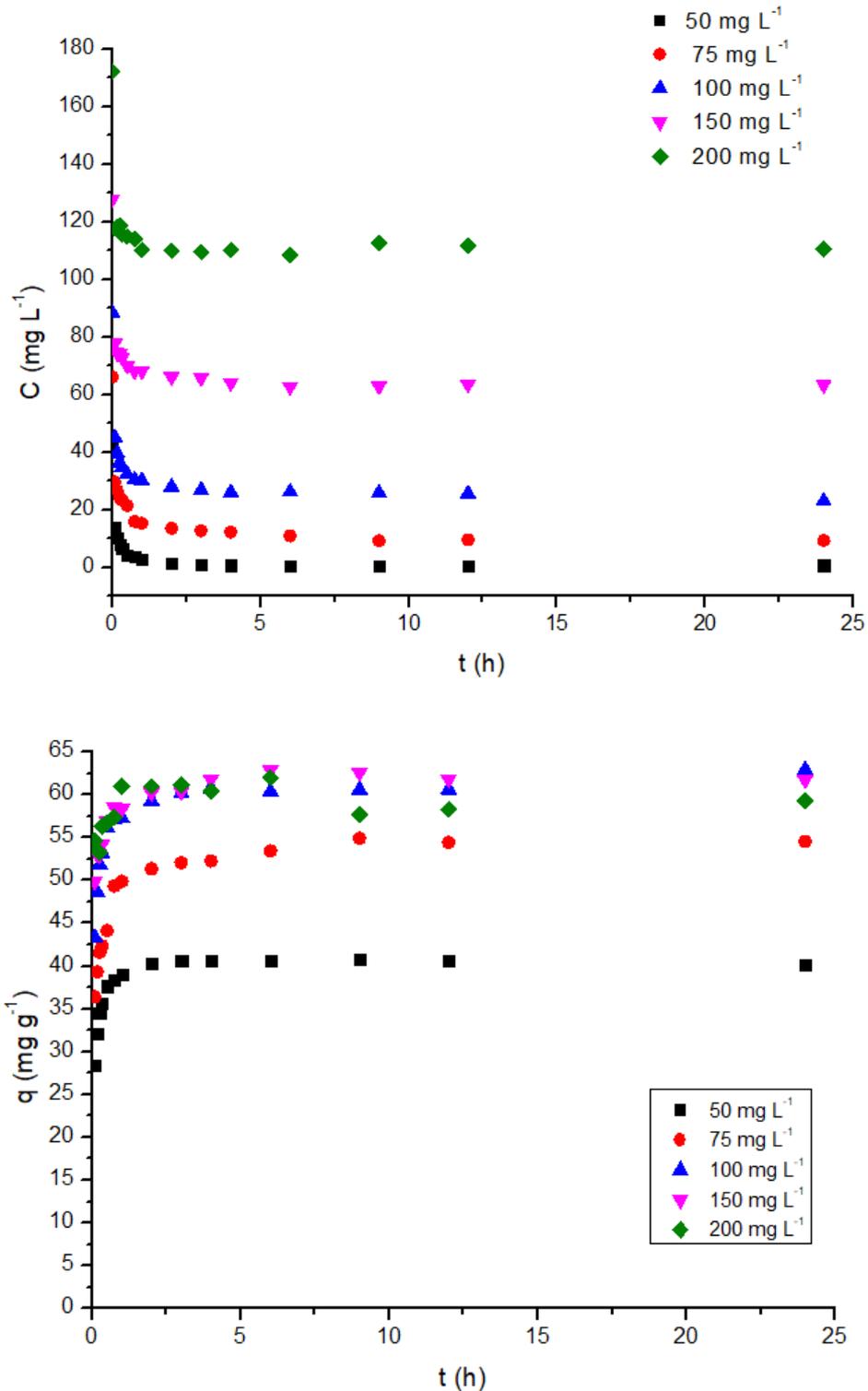
adsorção no pH 10 (vide Tabela 6). Já para valores de pH próximos à neutralidade verificou-se que a superfície do carvão apresentou carga residual neutra e o adsorbato com caráter neutro. Em tal condição não ocorrem repulsões eletrostáticas, portanto, a adsorção do antibiótico foi favorecida. Considerando-se que as interações eletrostáticas são desprezíveis em valores de pH próximos à neutralidade é provável que nestas condições a adsorção seja governada por outras interações (e.g. ligações de hidrogênio, empilhamento $\pi - \pi$) ou mesmo por efeitos de retenção física (preenchimento de poros – “*pore-filling effect*”), conforme já discutido na caracterização das propriedades texturais (vide Seção 4.2.4).

Assim, com base nos resultados de adsorção, além do estudo do comportamento das cargas características das moléculas de CIP, bem como da carga residual do carvão em cada condição de pH, optou-se por realizar os experimentos de cinética e equilíbrio de adsorção no pH 7, que foi mais favorável para a adsorção de ciprofloxacina. Além disso, esse resultado traz uma vantagem prática, visto que valores próximos à neutralidade são comumente encontrados em águas residuárias ou corpos aquáticos, tratando-se da principal aplicação do adsorvente utilizado para poluentes emergentes. Deve-se ressaltar ainda que o metassilicato de sódio pentaidratado apresenta potencial de adsorção em ampla faixa de pH, o que proporciona a este adsorvente uma versatilidade de operação em função desta variável.

4.4 Cinética e equilíbrio de adsorção da CIP pelo CMO-MS

Após a definição das melhores condições de pH, realizou-se o levantamento de dados cinéticos e tempo de equilíbrio da adsorção de ciprofloxacina pelo adsorvente CMO-MS. Na Figura 14 a) estão apresentados os resultados da cinética de adsorção da CIP pelo CMO-MS nas diferentes concentrações iniciais avaliadas (50, 75, 100, 150 e 200 mg L⁻¹). Observou-se que para as 5 concentrações, o tempo de equilíbrio ocorreu entre 3 a 6 h, o qual é um tempo consideravelmente curto considerando a difusão de uma molécula orgânica no interior de uma estrutura porosa, indicando uma cinética favorável. Tal comportamento é provavelmente decorrente da ampla faixa de tamanho de poros observada para o CMO-MS (vide Figura 8c), os quais podem atuar como poros de acesso e, portanto, facilitar os mecanismos de transferência de massa internos no adsorvente.

Figura 14 - Cinéticas de adsorção de Ciprofloxacina pelo CMO-MS em diferentes concentrações iniciais. (Condições: $T = 30^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\omega = 150 \text{ rpm}$).



Fonte: Autoria própria (2021)

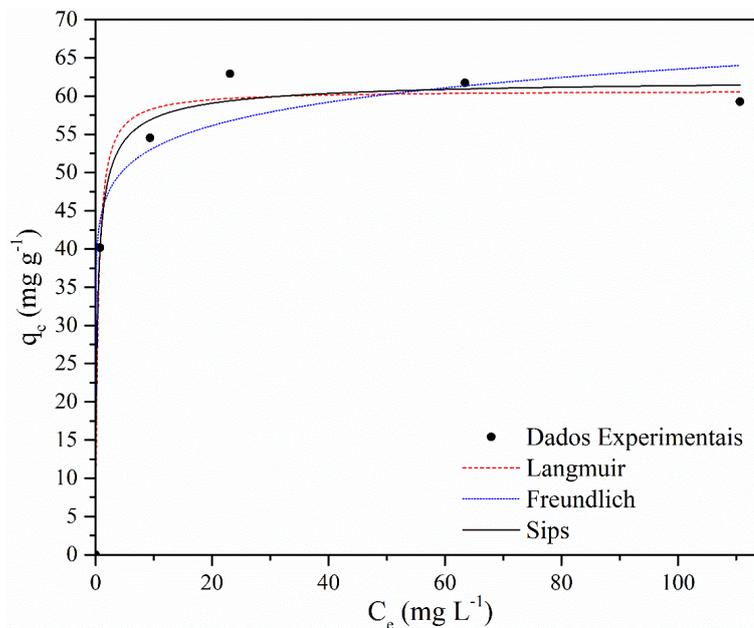
Além disso, conforme Figura 14 b) na concentração de 200 mg L^{-1} obteve-se as maiores capacidades de adsorção ($q = 64,74 \text{ mg/g}$), como esperado devido à maior

força motriz para a transferência de massa entre as fases (KOERICH, 2016). De modo geral, verificou-se que o processo de adsorção ocorre espontaneamente à temperatura ambiente para todas as concentrações avaliadas. Os dados serão interpretados por meio de modelagem matemática visando o levantamento de parâmetros de transferência de massa e equilíbrio, os quais poderão ser utilizados para auxiliar na compreensão dos mecanismos de transporte e de retenção da CIP no CMO-MS.

4.4.1 Modelagem do equilíbrio de adsorção

Para avaliar a condição de equilíbrio entre as fases fluida e sólida empregou-se modelos de isotermas de equilíbrio (Langmuir, Freundlich e Sips), os quais foram ajustados aos dados experimentais cinéticos de adsorção do antibiótico pelo material CMO-MS. Os modelos ajustados aos dados experimentais para as concentrações iniciais de 50, 75, 100, 150 e 200 mg L⁻¹, bem como os valores dos parâmetros cinéticos estimados pelos modelos são apresentados, respectivamente, na Figura 15 e Tabela 7.

Figura 15 - Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados experimentais



Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 7- Parâmetros estimados dos modelos de isoterma de equilíbrio de adsorção aos dados experimentais de adsorção da CIP pelo CMO-MS para as concentrações avaliadas

| Isoterma | Langmuir | Freundlich | | Sips | |
|---------------------------------|-------------|-----------------------------|------------|---------------------------------|-------------|
| q_{max} (mg g ⁻¹) | 60,75 ± 1,4 | K_F (mg g ⁻¹) | 38,63 ±3,5 | q_{max} (mg g ⁻¹) | 62,55 ± 3,9 |
| b (L g ⁻¹) | 2,47 ± 0,5 | n | 8,50 ±3,8 | b (L g ⁻¹) | 2,13 ± 0,7 |
| | | | | n | 0,69 ± 0,4 |
| χ^2 | 6,882 | | 18,927 | | 7,778 |
| R^2 | 0,991 | | 0,968 | | 0,987 |
| AICc | 27,140 | | 40,114 | | 40,114 |

Fonte: Autoria própria (2022)

De acordo com a Figura 15 que apresenta os dados experimentais de equilíbrio de adsorção na remoção da ciprofloxacina, e conforme análise dos parâmetros e coeficientes de correlação apresentados na Tabela 7 observa-se que a isoterma de Langmuir apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais do que as isotermas de Freundlich e Sips. Sendo o modelo com maior R^2 , menor χ^2 e menor AICc. Desta forma, infere-se que a adsorção ocorre em monocamada, uma vez que há a saturação do adsorvente preconizada pelas hipóteses da isoterma de Langmuir, com valores de q_{max} em torno de 60 mg g⁻¹. O melhor ajuste da isoterma de Langmuir, indicando que o material adsorvente é homogêneo, fato coerente visto que a síntese em questão, gera um material uniforme e o precursor trata-se apenas de uma molécula (sacarose), logo espera-se que o material seja homogêneo.

A isoterma pode ser classificada como extremamente favorável apresentando uma elevada inclinação em baixas concentrações, aproximando-se de uma isoterma irreversível. Tal fato pode ser confirmado pela elevada afinidade para o sistema CMO-MS/CIP, conforme observado pelo elevado valor de ($b = 2.47$ L g⁻¹), conferindo ao processo uma vantagem prática, pois significa que mesmo para baixas concentrações o material apresenta elevada capacidade de adsorção da CIP, sendo particularmente importante para a remoção de poluentes emergentes em concentrações traço, como é o caso desse estudo.

4.4.2 Modelagem cinética de adsorção

Com o objetivo de compreender os mecanismos envolvidos e a identificação da etapa controladora do processo de transferência de massa, os modelos cinéticos de: (i) Resistência externa à transferência de massa (RETM); (ii) Resistência interna à transferência de massa (RITM); e (iii) Adsorção nos sítios do adsorvente (ASA); foram ajustados aos dados experimentais cinéticos de adsorção da ciprofloxacina com o uso do CMO-MS, considerando que a condição de equilíbrio é descrita pela isoterma de Langmuir.

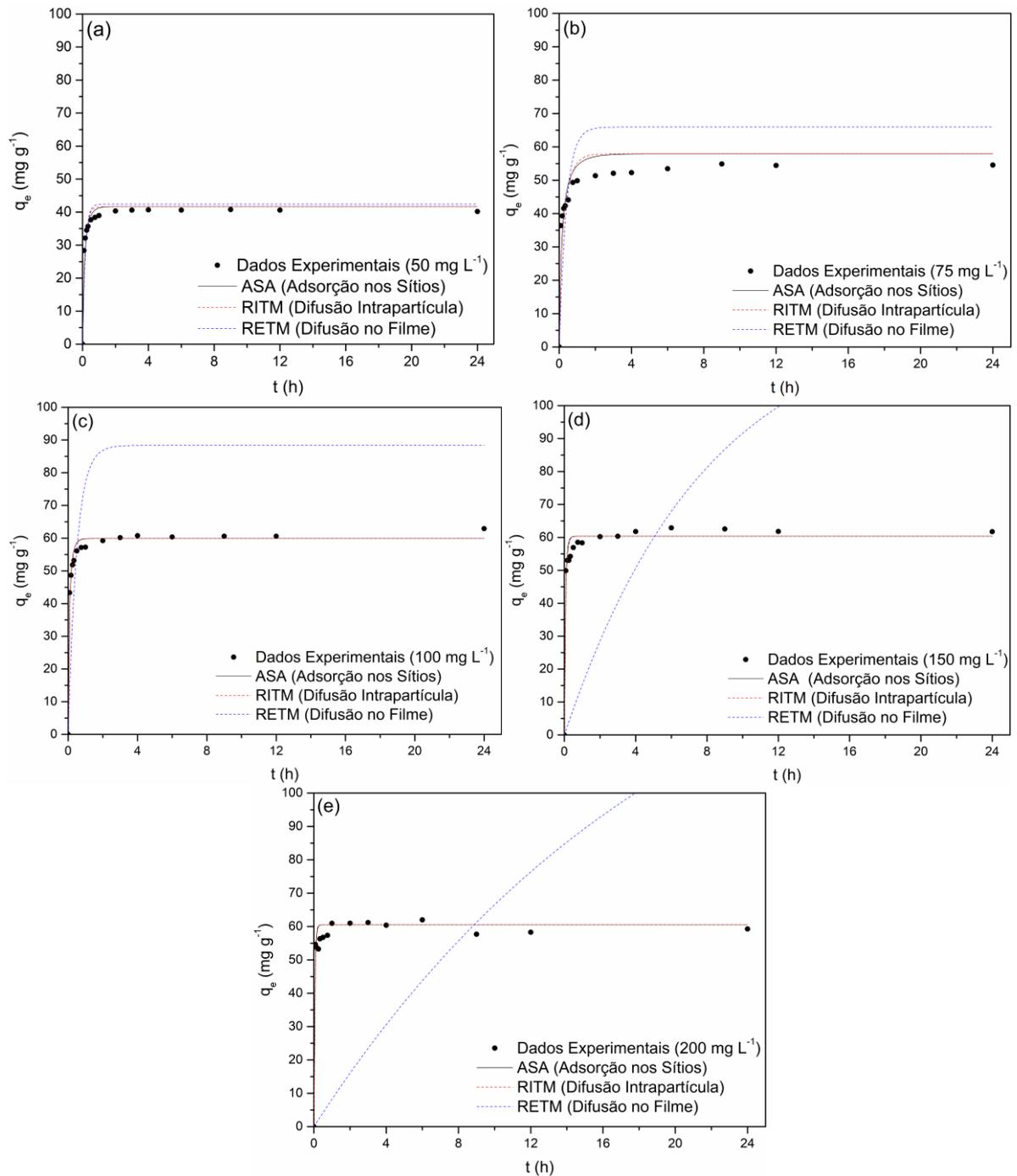
Na Figura 16, observam-se os modelos ajustados aos dados das diferentes concentrações iniciais de CIP (50, 75, 100, 150 e 200 mg L⁻¹) e na Tabela 8, os parâmetros estimados a partir do ajuste de cada modelo cinético considerado aos dados experimentais.

Tabela 8 - Parâmetros estimados dos modelos cinéticos para a adsorção da ciprofloxacina pelo CMO-MS em função da concentração inicial.

| Modelo Cinéticos | Parâmetros | Concentração Inicial | | | | |
|------------------|---|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | 50 | 75 | 100 | 150 | 200 |
| ASA | k_{ads} (L mg ⁻¹ h ⁻¹) | 0,1689 | 0,1113 | 0,1851 | 0,1748 | 0,1708 |
| | FO | 3,2531 | 0,8057 | 0,1392 | 0,0368 | 0,0098 |
| | R ² | 0,9828 | 0,9661 | 0,9862 | 0,9776 | 0,9814 |
| | χ^2 | 0,2324 | 0,0576 | 0,0099 | 0,0026 | 0,0007 |
| | AICc | -17,9266 | -38,8612 | -65,2036 | -85,1416 | -105,0744 |
| RITM | D_{ef} (cm ² h ⁻¹) | 2,08x10 ⁻⁵ | 2,89 x10 ⁻⁵ | 8,68 x10 ⁻⁵ | 1,42 x10 ⁻⁴ | 2,10 x10 ⁻⁴ |
| | FO | 3,8340 | 0,8698 | 0,1375 | 0,0351 | 0,0094 |
| | R ² | 0,9796 | 0,9664 | 0,9868 | 0,9795 | 0,9820 |
| | χ^2 | 0,2739 | 0,0621 | 0,0098 | 0,0025 | 0,0007 |
| | AICc | -15,4621 | -37,7128 | -65,3846 | -85,8641 | -105,6927 |
| RETM | k_F (h ⁻¹) | 6,3344 | 2,5865 | 2617,16 | 0,1264 | 0,0488 |
| | FO | 6,7774 | 8,5211 | 8,3307 | 4,8297 | 2,1817 |
| | R ² | 0,9626 | 0,8940 | 0,8192 | 0,4733 | 0,3102 |
| | χ^2 | 12,0556 | 139,6147 | 488,5323 | 1669,4720 | 2019,3656 |
| | AICc | 41,3080 | 78,0484 | 96,8362 | 115,2690 | 118,1232 |

Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 16 - Modelagem matemática dos dados de cinética de adsorção da CIP com o uso do CMO-MS em diferentes concentrações iniciais: a) 50 mg L⁻¹, b) 75 mg L⁻¹, c) 100 mg L⁻¹, d) 150 mg L⁻¹ e e) 200 mg L⁻¹



Fonte: Autoria própria (2022)

Por meio da interpretação dos gráficos juntamente com os valores dos parâmetros estatísticos (menores valores de FO, AICc e χ^2 e maiores valores de R^2), verificou-se que a maior parte das concentrações avaliadas é bem representada pelos

modelos cinéticos RITM e ASA, descrevendo de forma semelhante os dados cinéticos, porém o modelo de adsorção em monocamada nos sítios do adsorvente (ASA) foi o que apresentou menor valor de critério de Akaike corrigido (AICc) considerando o valor médio para todas as concentrações. Verifica-se também que o modelo de difusão no filme (RETM) não representou adequadamente o comportamento cinético e de equilíbrio de adsorção e, portanto, foi desconsiderado da análise cinética do processo de adsorção da CIP pelo CMO-MS.

Considerando o comportamento de cinética favorável (i.e. tempo de equilíbrio inferior à 6 h) associado aos parâmetros texturais do CMO-MS, o qual apresenta estrutura mesoporosa e de fácil acesso às moléculas orgânicas como a CIP, verificou-se que em geral o sistema não apresenta restrições difusionais expressivas, justificando o melhor ajuste do modelo cinético reacional (ASA). Desta forma, a adsorção propriamente dita (adsorção nos sítios ativos) governa a cinética do processo, podendo ser considerada a etapa limitante do processo.

Em relação aos valores da constante cinética de adsorção (k_{ads}), apesar de apresentarem certa variação para cada concentração, podem ser consideradas similares, visto que essas variações são desprezíveis e oriundas dos erros experimentais intrínsecos a cada experimento. Desta forma, o parâmetro k_{ads} possui valor aproximadamente constante (com média igual a $0,1622 \pm 0,0291 \text{ L mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Tal comportamento é esperado, já que essa constante é função apenas da temperatura, comportamento descrito pela Equação de Arrhenius, e não da concentração inicial, desde que não haja modificações conformacionais da molécula (FOGLER, 2006; MONTE-BLANCO et al., 2017).

Visando aprofundar a avaliação do comportamento da constante cinética do modelo ASA, foram realizadas simulações do modelo empregando-se o valor médio da constante cinética de adsorção aos dados experimentais em função da concentração inicial. Os resultados da qualidade de ajuste do modelo aos dados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros de ajuste do modelo cinético ASA com o valor da constante cinética (k_{ads}) médio para a adsorção da CIP pelo CMO-MS em função da concentração inicial.

| Modelo Cinéticos | Parâmetros | Concentração Inicial | | | | |
|---------------------|---|----------------------|----------|----------|----------|-----------|
| | | 50 | 75 | 100 | 150 | 200 |
| | \bar{k}_{ads} (L mg ⁻¹ h ⁻¹) | 0,1622 ± 0,0291 | | | | |
| ASA | FO | 3,2531 | 0,8057 | 0,1392 | 0,0368 | 0,0098 |
| | R ² | 0,9809 | 0,9775 | 0,9858 | 0,9779 | 0,9812 |
| | χ^2 | 0,2331 | 0,0670 | 0,0104 | 0,0027 | 0,0007 |
| | AICc | -17,8813 | -36,0286 | -64,5233 | -85,0103 | -105,0213 |

Fonte: Autoria própria (2022)

Comparando-se os resultados dos parâmetros de qualidade de ajuste (FO, AICc, χ^2 e R²) entre os valores otimizados pelo ajuste do modelo ASA aos dados experimentais para cada concentração (Tabela 8) com os valores do modelo ASA considerando o valor médio da constante cinética do modelo ASA ($\bar{k}_{ads} = 0,1622 \text{ L mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$), é possível verificar que praticamente não há alteração na qualidade do ajuste. Tal resultado confirma que a pequena variação da constante cinética do modelo ASA não é significativa e deve-se exclusivamente à erros experimentais associados à cada experimento individual, no entanto, essa variação não altera a qualidade do ajuste e, portanto, considerou-se apenas o valor médio como sendo representativo.

Os dados cinéticos também foram interpretados a partir do modelo de Difusão no Filme e Difusão Intrapartícula (Lei de Fick), buscando investigar o comportamento de difusão no filme estagnado (camada limite em torno da partícula), bem como no interior da estrutura porosa do material. Apesar disso, o modelo de Difusão no Filme (RETM) não se ajustou aos dados experimentais. Assim, descartou-se a hipótese de que a difusão no filme poderia ser uma etapa limitante de transferência de massa para esse processo.

Tal comportamento faz sentido, pois para materiais porosos a difusão interna costuma ser mais lenta que a difusão no filme. Além disso, a resistência à difusão no filme pode ser minimizada por meio da fluidodinâmica do processo. Neste caso, em processo batelada, por meio do aumento da velocidade de agitação. Nestes experimentos foram utilizadas velocidades de agitação consideravelmente elevadas (150 rpm), de modo que as resistências difusionais externas foram desprezíveis.

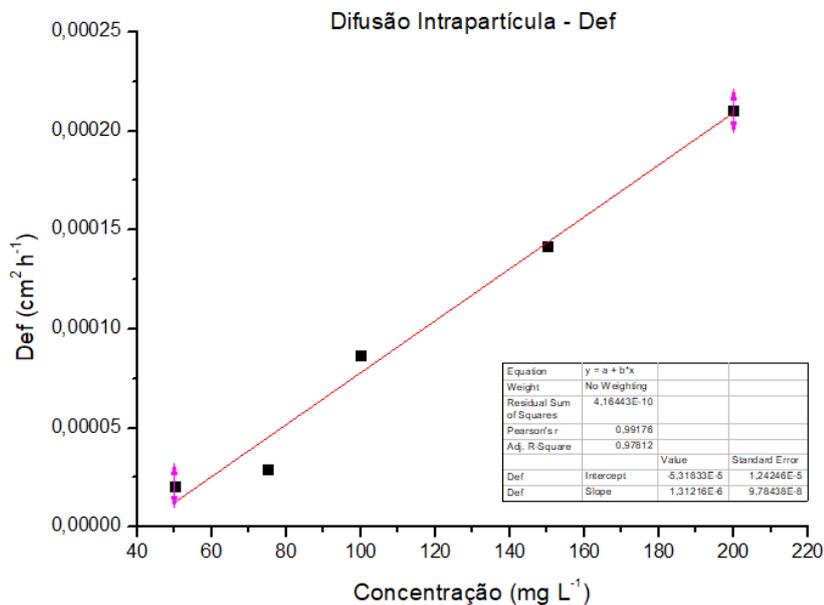
Segundo Sausen *et al.*, (2018), dependendo das características do sistema adsorvente-adsorbato e das condições operacionais, diferentes resistências podem controlar a cinética global de transferência de massa. Em geral, a difusão interna e a adsorção nos sítios são, geralmente, dependentes das propriedades físicas e químicas do sistema adsorvente-adsorbato (e.g. propriedades texturais e química de superfície). Por outro lado, com base na teoria da camada limite, a resistência à difusão externa pode ser minimizada pelo aumento da velocidade do fluido em torno da partícula, já que a camada limite fluidodinâmica exerce influência sobre a camada limite mássica. Desta forma, observa-se que neste trabalho as condições fluidodinâmicas foram favoráveis a ponto de tornar a difusão externa (no filme) rápida, sendo, portanto, sua resistência negligenciável.

Em contrapartida, o Modelo de Difusão Intrapartícula (RITM), apresentou bons ajustes, sendo inclusive melhor para as altas concentrações ($C_0 > 100 \text{ mg L}^{-1}$), porém de modo geral, os valores do AICc médio para todas as concentrações foram menores em relação ao Modelo ASA. De qualquer forma, tendo em vista que o ajuste do modelo difusional (RITM) foi praticamente tão adequado quanto o modelo de ASA também avaliou-se o comportamento difusional da CIP no CMO-MS. Observou-se que os valores de difusividade variaram entre $2,08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ e $2,10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$, os quais são valores consideravelmente elevados para difusão em sólidos, que geralmente ficam na ordem de 10^{-6} a $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$. Como por exemplo, a difusividade de um corante em uma resina de troca iônica Dowex Optipore SD-2 apresentou valores de difusividade entre $8,17 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ e $1,54 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ (MONTE-BLANCO *et al.*, 2017). Já a difusividade da tetraciclina (antibiótico) em *biochars* oriundos de escama de peixe variou entre $1,8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ e $8,0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ (MÓDENES *et al.*, 2021). Por fim, a difusividade da ciprofloxacina em resina de troca iônica Supergel™ SGC650H apresentou um valor de $1,8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ (STAUDT *et al.*, 2020).

Em geral, verifica-se que a difusividade da CIP no CMO-MS observada é consideravelmente elevada (de ordem de 10 a 10000 vezes) maior para sistemas adsorptivos similares. Tal propriedade pode ser bastante interessante ao material CMO-MS, já que favorece drasticamente a transferência de massa através de sua estrutura porosa, como foi observada pela rápida velocidade de adsorção nos resultados cinéticos (Figura 14). Esta propriedade é provavelmente relacionada com a elevada mesoporosidade do material, que permite que mesmo moléculas orgânicas difundam com facilidade através dos seus poros.

Avaliando o comportamento da difusividade efetiva em função da concentração inicial de CIP, verificou-se que a relação é linear ($D_{ef}(\text{cm}^2 \text{h}^{-1}) = 1,312 \times 10^{-6}C_0 - 5,318 \times 10^{-5}$) com $R^2 = 0,984$, conforme ilustrado na Figura 17. A difusividade independe da concentração inicial. No entanto, observou-se que a difusividade aumenta com a concentração inicial de CIP, pois em meio líquido, a difusividade para soluções concentradas é dependente da fração molar, favorecendo a transferência de massa da CIP entre a solução e o sólido adsorvente.

Figura 17 - Comportamento da Difusividade em função da concentração inicial de CIP



Fonte: Autoria própria (2022)

De modo geral, conclui-se que o modelo de adsorção nos sítios (ASA) representa adequadamente a cinética de adsorção da CIP pelo CMO-MS, tendo em vista os melhores ajustes aos dados. Tal comportamento faz sentido, pois as restrições difusionais da molécula no interior da partícula podem ser considerados negligenciáveis, o que pode ser verificado pelos altos valores de difusividade, bem como pela relação de tamanho de poros (8,222 nm), em comparação com o tamanho da molécula da CIP (1,3 nm × 0,8 nm) e, portanto, não conferem impedimentos estéricos ao sistema. Logo, a cinética de adsorção da CIP no material é parcialmente governada por mecanismos “reacionais” (i.e. interação do adsorbato com os sítios ativos na superfície do adsorvente), bem como pela transferência de massa no interior da estrutura porosa do adsorvente (i.e. difusão intrapartícula).

4.5 Potencial tecnológico e de inovação do *template*/rota de síntese dos CMOs

De forma geral, o material produzido, em particular o carbono mesoporoso ordenado de metassilicato (CMO-MS) apresentou características favoráveis para a adsorção da ciprofloxacina, dentre estas: elevada afinidade com o adsorbato (isoterma extremamente favorável); elevada capacidade de adsorção; estabilidade térmica; cinética favorável; e parâmetros texturais desenvolvidos, em que se destaca a elevada área específica e a mesoporosidade expressiva.

Além do potencial técnico-operacional acima descrito, destaca-se que a síntese e carbonização/ativação que se dá em etapa única, gerando um material com estrutura textural desenvolvida. Ressalta-se que a rota emprega o metassilicato, o qual é um material de baixo custo, tecnologicamente simples e abundante, ao invés de *templates* comerciais de sílicas mesoporosas tradicionalmente usados na síntese de CMOs. Além disso, a lixiviação do *template* de metassilicato emprega apenas água, ao contrário de substâncias químicas tóxicas e agressivas (e.g. NaOH e HF), tradicionalmente usadas nas sínteses de CMOs.

Desta forma, o CMO-MS pode ser considerado um material tecnológico com propriedades desenvolvidas e controladas que conferem um elevado potencial para diversas aplicações (e.g. catálise, eletroquímica, materiais com propriedades ajustadas) em diversas áreas de interesse (e.g. ambiental, saúde, energia e industrial). Ademais, a rota de síntese do CMO-MS é uma rota simples e fundamenta-se em princípios de química verde ("*green chemistry*"), conferindo sustentabilidade ao material e as suas tecnologias de aplicação decorrentes.

Neste trabalho, avaliou-se a aplicação da CMO-MS como material adsorvente no tratamento de poluentes emergentes, particularmente, o antibiótico ciprofloxacina e o corante reativo Azul 5G. No entanto, as propriedades físicas, químicas e texturais viabilizam o uso deste material, ou adaptações do mesmo, para uma grande gama de aplicações, as quais serão avaliadas em trabalhos futuros, dentre elas:

- Tratamento de outros poluentes (e.g. pesticidas, produtos químicos, etc.)
- Potencial bactericida
- Catalisadores
- Eletroquímica (e.g. sensores, supercapacitores, etc.)

5 CONCLUSÃO

Pode-se considerar que os objetivos principais deste trabalho, que foram a síntese e caracterização de carvões mesoporosos ordenados (CMOs) a partir de diferentes *templates* de sílica, bem como a sua aplicação para remoção de poluentes emergentes foram atingidos, resultando em compostos carbonáceos altamente porosos. Particularmente, é possível destacar que, mesmo empregando *templates* alternativos e de baixo custo como o metassilicato de sódio, o potencial adsorvente para tal material é relevante.

As condições utilizadas para a síntese dos carvões, gerou adsorventes com capacidade de adsorção considerável para os poluentes alvo: ciprofloxacina (CMO-A-200: 106 mg/g, CMO-A-380: 101 mg/g e CMO-MS: 72 mg/g) e corante reativo Azul 5G (CMO-A-200: 87 mg/g, CMO-A-380: 63 mg/g e CMO-MS: 49 mg/g). Além disso, não foram utilizados reagentes tóxicos e no caso do metassilicato de sódio, utilizou-se apenas água para lixiviação do *template*, conferindo ainda vantagens práticas e econômico-ambientais à rota de síntese deste material (CMO-MS).

As caracterizações dos materiais sintetizados apresentaram resultados promissores em termos de química de superfície, no qual diferentes grupos oxigenados foram identificados nos CMOs. Além disso, especialmente para os CMOs obtidos pelos *templates* comerciais tradicionais de sílicas mesoporosas Aerosil® (CMO-A-200 e CMO-A-380) destaca-se as propriedades texturais desenvolvidas em termos de área de mesoporos e microporos. Em contrapartida, apesar de o CMO-MS apresentar propriedades texturais menos pronunciadas, este ainda apresentou capacidades de adsorção relevantes aos dois poluentes emergentes e pode ser considerado como uma excelente alternativa, tendo em vista a rota de síntese mais sustentável.

No que se refere aos mecanismos de adsorção, verificou-se que interações adversas eletrostáticas são desprezíveis nas faixas de pH de adsorção entre 4 e 7 e, portanto, favoreceram o processo de adsorção da CIP no CMO-MS. Desta forma, considerando a química de superfície e a estrutura dos grupos funcionais da molécula espera-se que o mecanismo de retenção envolva outras interações moleculares como ligações de hidrogênio, empilhamento $\pi - \pi$ e, ainda, por efeitos físicos relacionados à estrutura porosa dos materiais (*"pore-filling effect"*). De modo geral, verificou-se que o emprego do metassilicato de sódio pentaidratado na síntese de carvões

mesoporosos ordenados evidencia a possibilidade de uma aplicação tecnológica de baixo custo, o que para o trabalho, é tido como um resultado promissor, visto que este material apresenta um alto potencial para ser empregado no tratamento de águas. Além disso, as condições operacionais que podem ser empregadas para o processo de adsorção são vantajosas, aplicando-se em temperaturas ambiente (30°C) e valores de pH neutros ($4 < \text{pH} < 10$), o que confere vantagens adicionais ao material adsorvente, bem como ao processo de tratamento.

Em relação a cinética e equilíbrio de adsorção, a capacidade máxima de adsorção do CMO-MS foi de 60,752 mg g⁻¹, evidenciando o elevado potencial de remoção do material produzido. Por meio da modelagem matemática dos dados cinéticos foi possível concluir que a etapa limitante de transferência de massa foi a adsorção nos sítios do adsorvente (ASA), tendo em vista que as resistências difusionais para o CMO-MS não foram expressivas dada a elevada porosidade do material produzido.

De modo geral, foi possível concluir que o resíduo metassilicato de sódio pode ter um destino promissor como adsorvente na recuperação de águas contaminadas. O carbono mesoporoso produzido a partir de um material de origem residual, apresentou alta capacidade de adsorção de antibiótico em soluções aquosas, devido suas características desejáveis como elevada porosidade, estabilidade térmica e alta afinidade com a ciprofloxacina.

5.1 TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para dar continuidade a este trabalho, pode-se citar a aplicação do metassilicato de sódio pentaidratado para:

- Adsorção de outros poluentes, como por exemplo, águas residuais domésticas e/ou tratamento de efluentes industriais;
- Otimização das condições termoquímicas da rota de síntese dos CMOs (e.g. condições de pirólise: Temperatura, Taxa de Aquecimento e Tempo);
- Otimização do template e precursor carbônico (e.g. Razão *template*/solvente e Razão C/solvente);
- Avaliação de ativações químicas, ativações físicas (e.g. CO₂) e impregnação de heteroátomos visando obter propriedades funcionais distintas aos materiais;
- Otimização da lixiviação do *template*, especialmente, para o CMO-MS (e.g. agentes lixiviantes ácidos e/ou alcalinos);
- Avaliação do efeito da temperatura na capacidade de adsorção da CIP pelo CMO-MS visando também o levantamento de parâmetros termodinâmicos;
- Avaliação da cinética e equilíbrio de adsorção do CA5G pelo CMO-MS visando comparar os efeitos difusionais das moléculas;
- Avaliação da cinética, equilíbrio e termodinâmica de adsorção da CIP e CA5G para os CMOs obtidos a partir dos templates comerciais (CMO-A-200 e CMO-A-380);
- Investigar o processo de adsorção da CIP e CA5G em colunas de leito fixo, visando a possibilidade de operação em modo contínuo;
- Investigar o potencial de adsorção de outros poluentes emergentes;
- Investigar outras propriedades dos CMOs desenvolvidos (e.g. propriedades elétricas, catalíticas e suporte) visando outras aplicações destes materiais.

REFERÊNCIAS

- AL-DEGS, Y. S. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 16–23, 2008.
- AL-MUHTASED, S. A. RITTER, J. A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. **Advanced Materials**, v. 15, n. 2, p.101–114, jan. 2003.
- ALVES, C.C.O. **Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- ANDRADE, V. A. S. **Carvões Mesoporosos Regulares Para Suporte de Catalisadores**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica) - Programa de Pós-graduação em Química e Biologia, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.
- ARDITSOGLOU, A.; VOUTSA, D. Partitioning of endocrine disrupting compounds in inland waters and wastewaters discharged into the coastal area of Thessaloniki, Northern Greece. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 17, n. 3, p. 529–538, mar. 2010.
- BACCAR, R; BOUZID, J; FEKI, M; MONTIEL, A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 1522–1529, mar. 2009.
- BAGSHAW, S.A. Bimodal pore systems in non-ionically templated [Si]-MSU-X mesoporous silica through biomimetic synthesis in weakly ionic solutions. **Chemical Communication**, v. 18, p. 1785–1786, 1999.
- BANDOSZ, T.; BAGREEV, A. Efficient hydrogen sulfide adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge derived fertilizer modified with spent mineral oil. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 1, p. 345–351, jan. 2004.
- BARRERA, D.; DÁVILA, M.; CORNETTE, V. Pore size distribution of ordered nanostructured carbon CMK-3 by means of experimental techniques and Monte Carlo simulations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, n. 1, p. 71–78, nov. 2013.
- BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n.1, p. 373–380, jan. 1951.
- BECK, J. S. *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v.114, n. 27, p. 10834–10843, dec. 1992.

BERGMANN, M. E. H.; ROLLIN, J.; IOURTCHOUK, T. The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2102–2107, feb. 2009.

BESINELLA, G. B. **Armazenamento de metano na forma adsorvida utilizando materiais porosos a base de carbono**. 2019. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel-PR, 2019.

BESINELLA, G. B. *et al.* Green synthesis of templated carbon porous materials from simple raw materials. **Materials Advances**, v. 2, p. 403–412, 2021.

BLAZON, C. L. **Utilização de adsorventes durante o processo de microextração em fase sólida de flavours de cerveja**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, feb. 1938.

CALISTO, V. *et al.* Adsorptive removal of pharmaceuticals from water by commercial and waste-based carbons. **Journal of Environmental Management**, v.152, p. 83–90, apr. 2015.

CARUSO, F. Hollow capsule processing through colloidal templating and self-assembly. **Chemistry-a European Journal**, v. 6, n.3, p.413–419, 2000.

CASTRO, L. *et al.* Heavy metal adsorption using biogenic iron compounds. **Hydrometallurgy**, v. 179, p. 44–51, aug. 2018.

CAZETTA, A. L. *et al.* Thermally activated carbon from bovine bone: Optimization of synthesis conditions by response surface methodology. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 455–462, 2014.

CHAO, B. *et al.* Effect of carbon precursors and pore expanding reagent on ordered mesoporous carbon for resorcinol removal. **Journal of Water Process Engineering**, v. 17, p. 256–263, 2017.

CHE, G.; LAKSHMI, B. B.; FISHER, E. R.; MARTIN, C. R. Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production. **Nature**, v. 393, p. 346–349, may. 1998.

CHEN, J.P; WU, S. Acid/Base-Treated Activated Carbons: Characterization of Functional Groups and Metal Adsorptive Properties, **Langmuir**, v.20, n. 6, p.2233–2242, feb. 2004.

CHEN, Y; WANG, F; DUAN, L; YANG, H; GAO, J. Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 222, p. 487–494, 2016.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Editora da USP, 1981.

CUKIERMAN, A. L.; NUNELL, G. V.; BONELLI, P. R. Removal of emerging pollutants from water through adsorption onto carbon-based materials. **Emerging and Nanomaterial Contaminants in Wastewater**, p. 159–213, jan. 2019.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p. 135–224, oct. 2001.

DELGADO, N. *et al.* Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium. **Journal of Environmental Management**, v. 236, p. 301–308, apr. 2019.

DO, D.D.; DO, H.D. Modeling of adsorption on nongraphitized carbon surface: GCMC simulation studies and comparison with experimental data. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 35, p. 17531–17538, aug. 2006.

DUKKANCI, M. *et al.* Heterogeneous Fenton-like degradation of rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 343–350, sep. 2010.

EL-HENDAWY, A. N. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 180, n. 3, p. 209–221, may. 2001.

ENTERRÍA, M.; FIGUEIREDO, J. L. Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry. **Carbon**, v. 108, p. 79–102, nov. 2016.

ENTERRÍA, M. *et al.* Synthesis of ordered micro-mesoporous carbons by activation of SBA-15 carbon replicas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 390–396, mar. 2012.

ESPLUGAS, S. *et al.* Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v.149, n.3, p. 631–642, nov. 2007.

FARRÉ, M. *et al.* First determination of C60 and C70 fullerenes and N-methylfulleropyrrolidine C60 on the suspended material of wastewater effluents by liquid chromatography hybrid quadrupole linear ion trap tandem mass spectrometry. **Journal of Hydrology**, v. 383, n. 1-2, p. 44–51, mar. 2010.

FENT, K.; WESTON, A.A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122–159, feb. 2006.

FOGLER, H.S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 4th. Edition. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2006.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution (Über die adsorption in Lösungen). **Journal of Physical Chemistry (Zeitschrift für Physikalische Chemie)**, v. 57, p. 385–470, 1906.

FUERTES, A.B.; ALVAREZ, S. Graphitic mesoporous carbons synthesised through mesostructured silica templates. **Carbon**, v. 42, n. 15, p. 3049–3055, 2004.

FULVIO, P. F.; PIKUS, S.; JARONIEC, M. Tailoring properties of SBA-15 materials by controlling conditions of hydrothermal synthesis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 47, p. 5049–5053, dec. 2005.

GARCIA-BENNETT, A.E.; TERASAKI, O.; CHE, S.; TATSUMI, T. Structural investigations of AMS-n mesoporous materials by transmission electron microscopy. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 5, p. 813–821, feb. 2004.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport process and unit operations**. 3th. Ed. New Jersey: Prentice Hall International, 1993.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57–65, mar. 2015.

GOSCIANSKA, J.; MARCINIAK, M.; PIETRZAK, R. Mesoporous carbons modified with lanthanum(III) chloride for methyl orange adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 258–264, jul. 2014.

GUO, R.; GUO, J.; YU, F.; GANG, D.D. Synthesis and surface functional group modifications of ordered mesoporous carbons for resorcinol removal. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 175, p. 141–146, 2013.

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, jun. 2009.

GWENZI, W. *et al.* Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 732–749, jul. 2017.

HAYASHI, J. *et al.* Preparation of active carbon from lignin by chemical activation. **Carbon**, v. 38, n. 13, p.1873–1878, dec. 2000.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, p. 171–177, jan. 2004.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent metal ions onto peat: Copper, Nickel and lead single component systems. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 141, p. 1–33, nov. 2002.

HSU, L.Y.; TENG, H. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. **Fuel Processing Technology**, v. 64, n. 1–3, p. 155–166, may. 2000.

HSU, S. H.; HUANG, C. S.; CHUNG, T. W.; GAO, S. Adsorption of chlorinated volatile organic compounds using activated carbon made from *Jatropha curcas* seeds. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 2526–2530, 2014.

HUERTA-FONTELA, M.; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. **Water Research**, v.45, n. 3, p. 1432–1442, jan. 2011.

- HURVICH, C.M.; TSAI, C.L. Bias of the corrected aic criterion for underfitted regression and time series models. **Biometrika**, Great Britain, v.78, n. 3, p.499–509, sep. 1991.
- IM, J. S.; JANG, J. S.; LEE, Y. S. Synthesis and characterization of mesoporous electrospun carbon fibers derived from silica template. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.15, n. 6, p. 914–918, 2009.
- ISRAELACHVILI, J.N.; MITCHELL, D.J.; NINHAM, B.W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. **Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics**, v. 72, p. 1525–1568, 1976.
- IUPAC. Their usage in spectrochemical analysis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 45, p. 105–123, Great Britain: Pergamon Press, 1976.
- JIN, X. *et al.* Systematically controlled pore system of ordered mesoporous carbons using phosphoric acid as the *In situ* generated catalysts for carbonization and activation. **Korean Chemical Society**, v. 36, n. 8, p. 2062–2067, aug. 2015.
- JIN, Z.; WANG, X.; CUI, X. Synthesis and morphological investigation of ordered SBA-15 type mesoporous silica with an amphiphilic triblock copolymer template under various conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 316, n. 1–3, p.27–36, mar. 2008.
- JOB, N. *et al.* Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. **Carbon**, v. 43, n. 12, p. 2481–2494, oct. 2005.
- KATSIGIANNIS, A. *et al.* Removal of emerging pollutants through Granular Activated Carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 49–57, nov. 2015.
- KAYA, G. *et al.* Low-cost silica xerogels as potential adsorbents for ciprofloxacin removal. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 22, p. 100483, sep. 2021.
- KIM, J. M.; STUCKY, G. D. Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers. **Chemical Communications**, n. 13, p. 1159–1160, 2000.
- KIM, J. O. *et al.* Electric fields treatment for the reduction of membrane fouling. the inactivation of bacteria and the enhancement of particle coagulation. **Desalination**, v. 202, p. 31–37, 2007.
- KIM, T.W. *et al.* MCM-48-like large mesoporous sílicas with tailored pore structure: facile synthesis domain in a ternary triblock copolymer-butanol-water system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 20, p. 7601–7610, apr. 2005.
- KIM, T.W. *et al.* Characterization of mesoporous carbons synthesized with SBA-16 silica template. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 1560–1571, feb. 2005.
- KOERICH, A. B. **Adsorção de Ciprofloxacina por Carvões Ativados Produzidos a partir de Biomassa Residual de Caule de Bananeira**. 2016. Trabalho de

Conclusão de Curso (Graduação em Curso Superior de Tecnologia em Biotecnologia), Universidade Federal do Paraná, Palotina. 2016.

KONGNOO, A. *et al.* Surface characteristics and CO₂ adsorption capacities of acid-activated zeolite 13X prepared from palm oil mill fly ash. **Fuel**, v. 193, p. 385–394, apr. 2017.

KRESGE, C.T. *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710–712, oct. 1992.

KRISHANIA, M; KUMAR, V; SANGWAN, R. S. Integrated approach for extraction of xylose. cellulose. lignin and silica from rice straw. **Bioresource Technology Reports**, v. 1, p. 89–93, mar. 2018.

KUSTER, M.; LÓPEZ DE ALDA, M. J.; HERNANDO, M. D. Analysis and occurrence of pharmaceuticals. estrogens. progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents. river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). **Journal of Hydrology**, Barcelona, v. 358, p. 112–123, may. 2008.

LANGMUIR, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, sep. 1918.

LEE, H.I. *et al.* CHANG, H. SEUNG, D. Rational synthesis pathway for ordered mesoporous carbon with controllable 30 to 100 angstrom pores. **Advanced Materials**, v.20, n. 4, p. 757–762, feb. 2008.

LEE, J.; KIM, J.; HYEON, T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. **Advanced Materials**, v. 18, n. 16, p. 2073–2094, aug. 2006.

LEE, J.; *et al.* Development of a new mesoporous carbon using an HMS aluminosilicate template. **Advanced Materials**, v.12, n. 5, p. 359–362, mar. 2000.

LEONG, Z. Y.; LU, G.; YANG, H. Y. Three-dimensional graphene oxide and polyvinyl alcohol composites as structured activated carbons for capacitive desalination. **Desalination**, Oxford: Elsevier, v. 451, p. 172–181, feb. 2019.

LI, L.; QUINLIVAN, P.A.; KNAPPE, D.R.U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. **Carbon**, v. 40, n. 12, p. 2085–2100, dec. 2002.

LI, W. *et al.* Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. **Industrial crops and products**, v. 28, n. 2, p. 190–198, sep. 2008.

LI, Z.; JARONIEC, M. Colloidal imprinting: a novel approach to the synthesis of mesoporous carbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 37, p. 9208–9209, aug. 2001.

LIN, C.; RITTER, J. A. Carbonization and activation of sol–gel derived carbon xerogels. **Carbon**, v. 38, n. 6, p. 849–861, dec. 2000.

LIPPENS, B. C; LINSEN, B. G.; DE BOER, J. H. Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation. **Journal of Catalysis**, v. 3, n. 1, p. 32–37, feb. 1964.

LOPEZ-RAMON, M. V. *et al.* On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, v. 37, n. 8, p. 1215–1221, jan. 1999.

MA, R. *et al.* Characterization of pharmaceutically active compounds in Beijing, China: occurrence pattern. spatiotemporal distribution and its environmental implication. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 147–155, feb. 2017.

MAHATA, N. *et al.* Anchoring of a [Mn(salen)Cl] complex onto mesoporous carbon xerogels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.311, p. 152–158, 2007.

MAILLER, R. *et al.* Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1102–1109, mar. 2016.

MALDONADO-HODAR, *et al.* Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives. **Carbon**, v.37, p. 1199–1205, 1999.

MARTINS, A. C. *et al.* Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 291–299, jan. 2015.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 6. Ed. Rio de Janeiro: McGraw Hill International, 2001.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MIRANDA, I.C. **Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2009.

MÓDENES, A. N.; BAZARIN, G.; BORBA, C. E. Tetracycline adsorption by tilapia fish bone-based biochar: Mass transfer assessment and fixed-bed data prediction by hybrid statistical-phenomenological modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, p. 123775, jan. 2021.

MÓDENES, A. N. *et al.* Kinetic and equilibrium adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions on *Eichhornia crassipes* in single and binary systems. **Chemical Engineering Journal**, Oxford: Elsevier, v. 168, n. 1, p. 44–51, 2011.

MÓDENES, A. N. *et al.* A new alternative to use soybean hulls on the adsorptive removal of aqueous dyestuff. **Bioresource Technology Reports**, v. 6, p.175–182, jun. 2019.

MONTE-BLANCO. S. P. D. *et al.* Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 466–475, jul. 2017.

- MONTEIRO, S. C.; BOXALL, A. B. A. Factors affecting the degradation of pharmaceuticals in agricultural soils. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 28, n.12, p. 2546–2554, aug. 2009.
- MORENO-CASTILLA, C.; MALDONADO-HODAR, F.J. Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. **Carbon**, v. 43, n. 3, p. 455–465, dec. 2005.
- MOVASAGHI, Z.; REHMAN, S.; REHMAN, I. U. Fourier Transform Infrared (FTIR) - Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, n. 43, n. 2, p. 134–179, feb. 2008.
- NADEEM, R.; ANSARI, T. M.; KHALID, A. M. Fourier Transform Infrared Spectroscopic characterization and optimization of Pb(II) biosorption by fish (*Labeo rohita*) scales. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 64-73, aug. 2008.
- NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- NAZARI, G; ABOLGHASEMI, H; ESMAIELLI, M. Batch adsorption of cephalixin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 357–365, jan. 2016.
- NELDER, J.A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. **The Computer Journal**, v. 7, n. 4, p. 308–313, jan. 1965.
- NEVES, C. V. **Estudo da adsorção de compostos tiofênicos utilizando carvão de casca de coco de dendê submetido a modificações físico-químicas**. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo-PR, 2020.
- NEWALKAR, B. L.; KOMARNENI, S. Control over microporosity of ordered microporous-mesoporous silica SBA-15 framework under microwave-hydrothermal conditions: Effect of salt addition. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4573–4579, nov. 2001.
- OLIVEIRA, W. E; FRANCA, A. S; OLIVEIRA, L. S; ROCHA, S. D. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 1073–1082, 2008.
- OLIVEIRA, A. P. *et al.* Use of grape pomace as a biosorbent for the removal of the Brown KROM KGT dye. **Bioresource Technology Reports**, v. 2, p. 92–99, jun. 2018.
- ÓRFÃO, J.J.M. *et al.* Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons - Influence of pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 296, n. 2, p. 480–489, apr. 2006.
- OZAKI, J. *et al.* Novel preparation method for the production of mesoporous carbon fiber from a polymer blend. **Carbon**, v. 35, n. 7, p. 1031–1033, may. 1997.
- PASQUALI, R.C.; BREGNI, C.; SERRAO, R. Geometry of micelles and other amphiphilic assemblies. **Acta Farmacêutica Bonaerense**, v. 24, n. 1, p. 19–30, 2005.

PATINÑO, Y. *et al.* Adsorption of emerging pollutants on functionalized multiwall carbon nanotubes. **Chemosphere**, v. 136, p. 174–180, oct. 2015.

PATRICK, J. W. **Porosity in Carbons: Characterization and Applications**. London: Edward Arnold, 1995.

PEKALA, R. W. *et al.* Aerogels derived from multifunctional organic monomers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 145, p. 90–98, 1992.

PENG, X. *et al.* Adsorption behavior and mechanisms of ciprofloxacin from aqueous solution by ordered mesoporous carbon and bamboo-based carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 460, p. 349–360, dec. 2015.

PEREIRA, M. F. R.; SOARES, S. F.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. **Carbon**, v. 41, n. 4, p. 811–821, jan. 2003.

PEREIRA, R. G. **Síntese de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e sua aplicação na adsorção de proteínas do soro do leite**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetininga, 2012.

PEZOTI, O. *et al.* NaOH activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778–788, mar. 2016.

POSTNOV, V. N.; PERETRUKHINA, Y. V.; NOVIKOV, A. G. A porous carbon material prepared by template synthesis using Aerosil. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 86, n. 5, p. 662–666, may. 2013.

POURETEDAL, H. R.; SADEGH, N. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. **Journal of Water Process Engineering**, v.1, p. 64–73, apr. 2014.

PRAHAS, D; KARTIKA, Y; INDRASWATI, N; ISMADJI, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, n. 1–3, p. 32–42, jul. 2008.

RAMRAKHIANI, L. *et al.* Industrial waste derived biosorbent for toxic metal remediation: Mechanism studies and spent biosorbent management. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 1048–1064, jan. 2017.

REGALBUTO, J. R; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois at Chicago. [S.l.], 2004.

REN, H.; SHOU, W.; REN, C.; GANG, D.D. Preparation and post-treatments of ordered mesoporous carbons (OMC) for resorcinol removal. **International journal of environmental science and technology**, v. 13, n. 6, p. 1505–1514, 2016.

RIGOBELLO, E. S.; DANTAS, A. D. B.; DI BERNARDO, L.; VIEIRA, E. M. Removal of diclofenac by conventional drinking water treatment processes and granular activated carbon filtration. **Chemosphere**, v. 92, n. 2, p. 184–191, jun. 2013.

RIVERA-UTRILLA, J. *et al.* Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, oct. 2013.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids – Principles**. Methodology and Applications. Marseille: Academic Press, 1999.

RUAN, X.C.; LIU, M.Y.; ZENG, Q.F.; DING, Y. Degradation and decolorization of reactive red X-3B aqueous solution by ozone integrated with internal microelectrolysis. **Separation and Purification Technology**, v. 74, p. 195–201, aug. 2010.

RUIZ, B.; GIRÓN, R.P.; SUÁREZ-RUIZ, I.; FUENTE, E. From fly ash of forest biomass combustion (FBC) to micro-mesoporous silica adsorbent materials. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 164–174, jan. 2017.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley and Sons, 1984.

RYOO, R.; JOO, S. H.; KURK, M.; JARONIEC, M. Ordered mesoporous carbons. **Advanced Materials**, v.13, p. 677–681, may. 2001.

RYOO, R.; JOO, S.H.; JUN, S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template - Mediated structural transformation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.103, n. 37, p. 7743–7746, aug. 1999.

RYOO, R.; JOO, S.H.; JUN, S.; TSUBAKIYAMA, T.; TERASAKI, O. Ordered mesoporous carbon molecular sieves by templated synthesis: the structural varieties. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 135, p. 150, 2001.

SAHOO, P K.; PRAJWAL, B P.; DASETTY, S K. Influence of exhaust gas heating and L / D. ratios on the discharge efficiencies for an activated carbon natural gas storage system. **Applied Energy**, v. 119, p. 190–203, 2014.

SAKAMOTO, Y. *et al.* Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials. **Nature**, v. 408, p. 449–453, nov. 2000.

SANTOS, L. B. DOS. **Caracterização térmica de sacarose de cana-de-açúcar: amostras de padrão de referência, comercial e purificada**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2011.

SAUSEN, M. G. *et al.* Efficiency maximization of fixed-bed adsorption by applying hybrid statistical-phenomenological modeling. **Separation and Purification Technology**, v. 207, p. 477–488, dec. 2018.

SCHEUFELE, F. B. **Estudo da remoção do corante reativo azul 5G utilizando bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

SCHEUFELE, F. B. *et al.* Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1328–1341, 2016.

SCHÜTH, F. Endo and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials. **Chemical International**, v. 42, n. 31, p. 3604–3622, aug. 2003.

SEREDYCH, M.; LISON, J.; JANS, U.; BANDOSZ, T. J. Textural and chemical factors affecting adsorption capacity of activated carbon in highly efficient desulfurization of diesel fuel. **Carbon**, v. 47, n. 10, p. 2491–2500, aug. 2009.

SHI, Z.G.; FENG, Y.Q.; XU, L. A Template Method to Control the Shape and Porosity of Carbon Materials. **Carbon**, v. 42, n. 8-9, p. 1677–1682, dec. 2004.

SILVA, C. R.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Mesoporous Carbons Prepared by Nano-Casting with Meso or Non-Porous Silica Nanoparticles. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 6, p. 1170–1180, oct. 2006.

SILVA, N. C. **Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.

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

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; WEST, D. M. **Fundamentos de Química Analítica**. Ed. 9. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

SNYDER, S.A. *et al.* Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**, v. 202, n. 1–3, p. 156–181, jan. 2007.

SONG, W. *et al.* High-capacity adsorption of dissolved hexavalent chromium using amine-functionalized magnetic corn stalk composites. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 550–557, aug. 2015.

SOUSA, J. P. DA S. **Preparação, caracterização e modificação estrutural de materiais de carbono mesoporosos para aplicações em adsorção**. 2012. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2012.

SOUSA, R. C. **Síntese de Carbonos Mesoporosos**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2009.

STAUDT, J.; SCHEUFELE, F. B.; RIBEIRO, C. Ciprofloxacin desorption from gel type ion exchange resin: Desorption modeling in batch system and fixed bed column. **Separation and Purification Technology**, v. 230, p. 115857, jan. 2020.

SUN, J. X. Fractional extraction and structural characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 195–204, jun. 2004.

TAMAI, H. *et al.* Synthesis of Extremely Large Mesoporous Activated Carbon and Its Unique Adsorption for Giant Molecules. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 2, p. 454–462, feb. 1996.

TANAIKE, O. *et al.* Mesoporous carbon from poly(tetrafluoroethylene) defluorinated by sodium metal. **Carbon**, v. 40, n. 3, p. 457–459, mar. 2002.

TANEV, P.T.; PINNAVAIA, T.J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. **Science**, v. 267, n. 5199, p. 865–867, feb. 1995.

TANG, L. *et al.* Sustainable efficient adsorbent: Alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, p.160–169, 2018.

TAPIA-OROZCO, N. *et al.* Removal strategies for endocrine disrupting chemicals using cellulose-based materials as adsorbents: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 3122–3142, jun. 2016.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.; GOMES, A.S.; Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, abr. 2001.

TEMKIN, M.; PYZHEV, V. Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. **Acta Physicochimica**, v. 12, p. 327–356, 1940.

THIELEMANN, J.; GIRGSDIES, F.; SCHLÖGL, R.; HESS, C. Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up. **Beilstein Journal Nanotechnology**, v. 2, p.110–118, feb. 2011.

THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 10, p. 1664–1666, oct. 1944.

THOMMES, M. *et al.* 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, n. 9–10, p. 1051–1069, jul. 2015.

TITIRICI, M.M.; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M. Replication and coating of sílica templates by hydrothermal carbonization. **Advanced Functional Materials**, v.17, n.6, p. 1010–1018, apr. 2007.

TORRELAS, S.A. *et al.* Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 788–798, nov. 2015.

VAGHETTI, J.C.P. **Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. 2009. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

VARGAS, A. M. M. *et al.* Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 1, p.178–184, jan. 2011.

VIENO, N. M.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 21, p. 8220–8226, nov. 2005.

VIRKUTYTE, J.; VARMA, R. **Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater**. IWA Publishing, 2010.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1446–1456, feb. 2011.

WAN, Y.; SHI, Y.; ZHAO, D. Designed synthesis of mesoporous solids via nonionic-surfactant-templating approach. **Chemical Communications**, n. 9, p. 897–926, 2007.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon: The State of the Art. **Journal of Environmental Science**, v. 29, p. 455–492, 1986.

WU, C.; SONG, M.; JIN, B. Effect of biomass addition on the surface and adsorption characterization of carbon-based adsorbents from sewage sludge. **Journal of Environmental Science**, v. 25, n. 2, p. 405–412, feb. 2013.

XIA, Y.; MOKAYA, R. Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon and Nitrogen-Doped Carbon Materials with Graphitic Pore Walls via a Simple Chemical Vapor Deposition Method. **Advanced Materials**, v. 16, n. 17, p. 1553–1558, sep. 2004.

XIA, Y.; MOKAYA, R. Ordered mesoporous carbon monoliths: CVD nanocasting and hydrogen storage properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 10035–10039, jun. 2007.

XIA, Y.D.; YANG, Z.X.; MAKAYA, R. Templated nanoscale porous carbons. **Nanoscale**, v. 2, n. 5, p. 639–659, feb. 2010.

XU, X.; ZHANG, S.; LI, P.; SHEN, Y. Desulfurization of Jet-A fuel in a fixed-bed reactor at room temperature and ambient pressure using a novel selective adsorbent. **Fuel**, v. 117, p. 499–508, jan. 2014.

YAHYA, M. A.; QODAH, Z. A.; 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.

YANAGISAWA, T.; SHIMIZU, T.M.; KURODA, K.; KATO, C. The preparation of alkyltriethylammonium kaneinite complexes and their conversion to microporous materials. **School of Advanced Science and Engineering**, v. 63, n. 4, p. 988–992, 1990.

YANG, H. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781–1788, jan. 2007.

YANG, R. Active carbon. By Jankowska, H.; Swiatkowski, A. and Choma, J.; Ellis Horwood, West Sussex, England, and Prentice-Hall, Englewood Cliffs. **Aiche Journal**, New Jersey, v. 38, n. 12, p. 1998–1998, dec. 1992.

YOON, K. *et al.* High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating. **Polymer**, v. 47, p. 2434–2441, feb. 2006.

YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; YOON, J.; SNYDER, S. A. Removal of 17 β -estradiol and fluoranthene by nanofiltration and ultrafiltration. **Journal of Environmental Engineering**, v. 130, n. 12, p. 1460–1467, dec. 2004.

ZAKHIDOV, A. A.; BAUGHMAN, R. H.; IQBAL, Z. I. Carbon Structures with Three-Dimensional Periodicity at Optical Wavelength. **Science**, v. 282, n. 5390, p. 897–901, oct. 1998.

ZHANG, D.; OKAJIMA, T.; MATSUMOTO, F.; OHSAKA, T. Electroreduction of dioxygen in 1-n-Alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate room-temperature ionic liquids. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 4, p. D31, feb. 2004.

ZHANG, L.; JARONIEC, M. SBA-15 templating synthesis of mesoporous bismuth oxide for selective removal of iodide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 501, p. 248–255, sep. 2017.

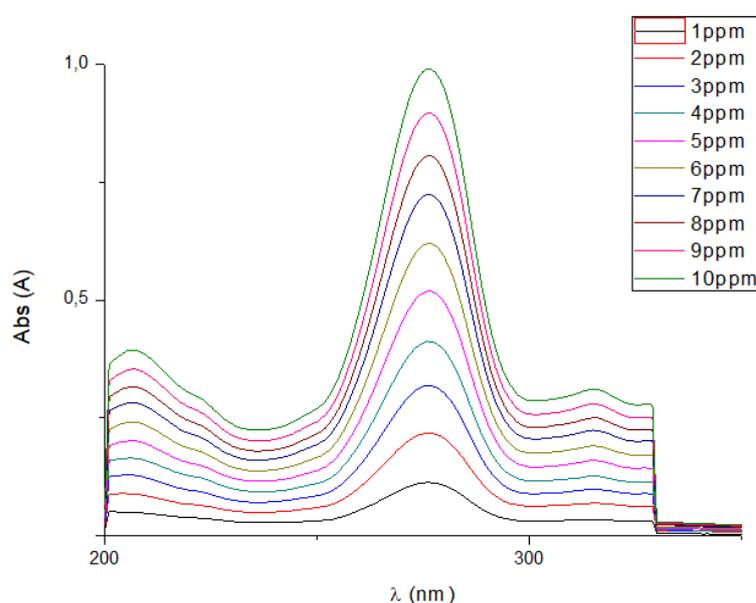
ZHAO, D.Y. *et al.* Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548–552, jan. 1998.

APÊNDICE A - Determinação do comprimento de onda de máxima absorção das soluções

Visando estabelecer a metodologia analítica para quantificação dos poluentes foram realizados ensaios de espectrofotometria UV-Vis das soluções contendo o antibiótico e o corante em diferentes concentrações e sob condições de pH distintas.

Inicialmente, realizou-se a espectrofotometria de absorção molecular na região UV da ciprofloxacina para determinação do comprimento de máxima absorção, conforme apresentada na Figura A1. Foi observado que o comprimento de onda no qual a ciprofloxacina apresentou máxima absorção nas concentrações avaliadas de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 mg L⁻¹ e no pH 4 foi de 276 nm. Verificou-se ainda que a concentração, dentro da faixa avaliada, não causou nenhuma variação significativa no perfil dos espectros UV. Desta forma, empregou-se este comprimento de onda para a determinação da concentração de ciprofloxacina nos ensaios posteriores.

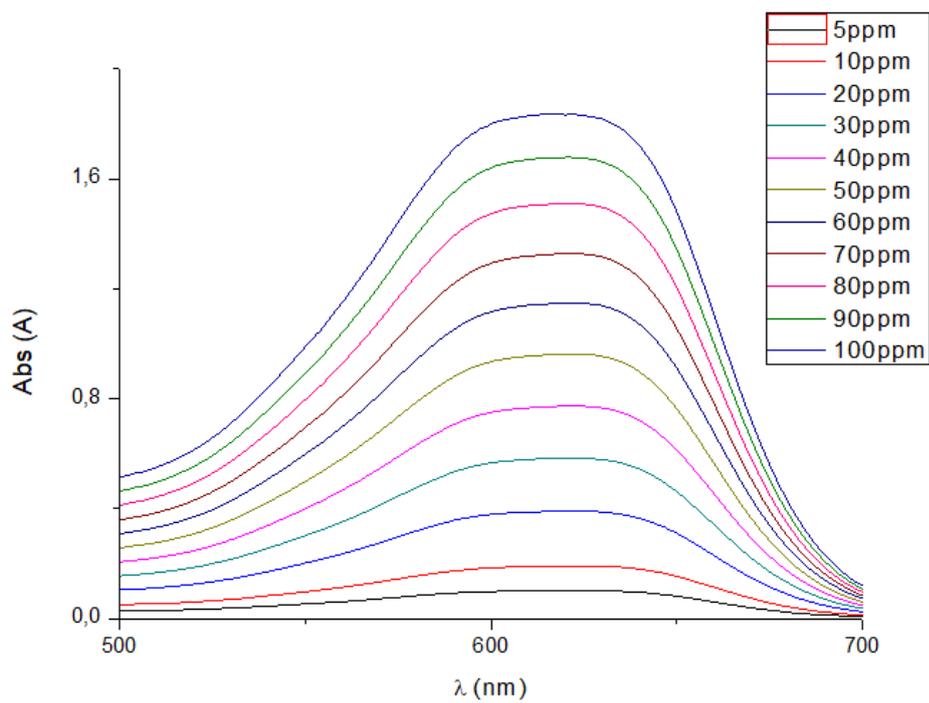
Figura A1. Determinação do comprimento de onda de máxima absorção da CIP no pH 4.



Fonte: A autoria própria (2021)

Analogamente, realizou-se o espectro UV-vis para o corante reativo Azul 5G, apresentado na Figura A2, demonstrando que o comprimento de onda máximo foi de 621 nm, em pH 2 para todas as concentrações avaliadas 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg L⁻¹. Novamente, não houve alterações nos perfis de absorção molecular para o CA5G na faixa de concentração avaliada.

Figura A2. Espectrofotometria de absorção molecular no UV do CA5G no pH 2.

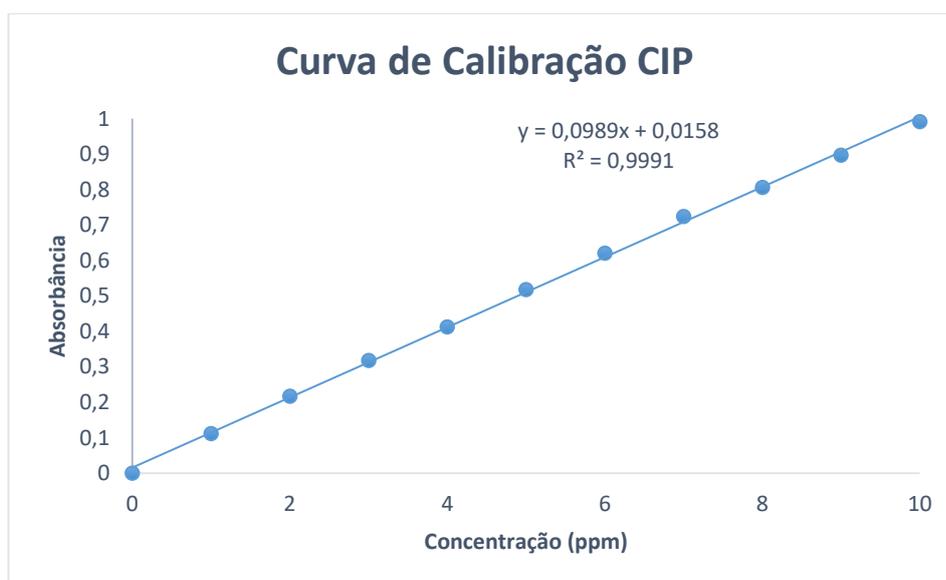


APÊNDICE B - Curvas de calibração para os poluentes

As concentrações em fase líquida de cada ensaio foram determinadas por meio de curvas de calibração de absorbância *versus* concentração. no comprimento de onda de máxima absorção. dentro de uma faixa de concentração linear de absorção de luz conforme a Lei de Lambert-Beer. Desta forma. as curvas de calibração foram realizadas para a CIP na faixa entre 1 e 10 mg L⁻¹ ($Abs = 0.0989C - R^2 = 0.9991$) e para o CA5G na faixa entre 5 e 100 mg L⁻¹ ($Abs = 0.01987C - R^2 = 0.99997$). conforme apresentados no Apêndice B (Figuras B1 e B2). Caso necessário. as amostras foram diluídas para que a concentração do analito ficasse dentro da faixa de leitura linear das curvas de calibração.

Na Figura B1 apresenta-se a curva padrão da ciprofloxacina no comprimento de onda de máxima absorção de luz ($\lambda_{max} = 276$ nm) no pH 4,0.

Figura B1. Curva de calibração da ciprofloxacina no pH 4.



Fonte: Autoria própria (2021)

E na Figura B2 apresenta-se a curva padrão do corante reativo Azul 5G no comprimento de onda de máxima absorção de luz ($\lambda_{max} = 621$ nm) no pH 2,0.

Figura B2. Curva de calibração do corante reativo Azul 5G no pH 2.

Fonte: Autoria própria (2021)

PUBLICAÇÕES REFERENTES AO TRABALHO

SANTOLIN, C. HUBNER, K. V. SCHEUFELE, F. B. SCHNEIDER, R. Efeito do pH sobre a adsorção de ciprofloxacina em carvões sintetizados a partir de metassilicato de sódio. **IV Congresso Brasileiro de Ciências e Tecnologias Ambientais**. 2021.

HUBNER, K. V.; SANTOLIN, C.; SCHEUFELE, F. B.; SCHNEIDER, R. Produção e caracterização de carvões nanoestruturados por templates alternativos para remoção de poluentes emergentes. **XXVI Seminário de Iniciação Científica**. 2021.