



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

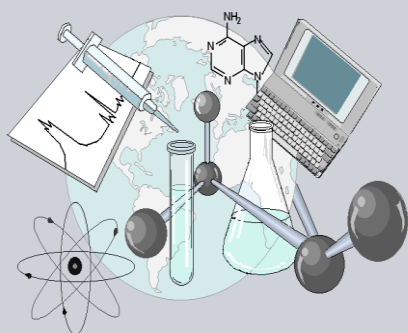
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Adsorção de Cafeína em fibra de carvão
ativado das folhas do abacaxizeiro.”**

Dissertação apresentada por
KARLA KARINE BELTRAME ao
Programa de Pós-Graduação em
Química do Departamento de
Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Estadual de
Maringá como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre
em Química

CEE



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, AGOSTO DE 2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

KARLA KARINE BELTRAME

**ADSORÇÃO DE CAFEÍNA EM FIBRA DE CARVÃO ATIVADO DAS FOLHAS
DO ABACAXIZEIRO.**

Orientador: Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida

MARINGÁ, Agosto de 2016.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

B453a Beltrame, Karla Karine
Adsorção de cafeína em fibra de carvão ativado
das folhas do abacaxizeiro / Karla Karine Beltrame.
- - Maringá, 2016.
77 f. : il. figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

1. Adsorção - Carvão ativado. 2. Tratamento de
resíduos - Cafeína. 3. Tratamento de resíduos. 4.
Tratamento de resíduos - Indústria farmacêutica. I.
Almeida, Vitor de Cinque, orient. II. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação
em Química. III. Título.

CDD 21. ed. 660.284235

MGC-001728



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentada por **Karla Karine Beltrame**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 30 de junho de 2016.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Oscar de Oliveira Santos Junior
Presidente - DQI/UEM

Prof. Dr. Jesuí Vergílio Visentainer
Membro - DQI/UEM

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Membro - UEL

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Marlene e Antonio Carlos, minha irmã Katia e meu noivo Gregório.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela minha vida, minha saúde e pelas bênçãos diárias depositadas sobre mim desde a minha existência. Assim como pelos dons do Espírito Santo, fortaleza, sabedoria, ciência, conselho, entendimento, piedade e Temor a Deus, imprescindíveis durante este trajeto.

Aos meus amados pais, Antonio e Marlene, por todo apoio, carinho, atenção, amor e por sempre acreditarem na minha capacidade para prosseguir na realização de nossos sonhos. Minha eterna gratidão.

À minha querida irmã Katia por todo carinho, compreensão e amor. Por sempre me auxiliar, entender e estar presente em momentos felizes e difíceis.

Ao meu noivo Gregório por compartilhar comigo sonhos, esperanças, planos e vitórias.

Ao professor Dr. Vitor de Cinque Almeida por acreditar em minha capacidade, pela orientação, incentivo e por não medir esforços para me auxiliar na conclusão desta etapa em um curto tempo de 15 meses.

Aos meus colegas de laboratório, por toda ajuda, paciência e convivência.

À Universidade Estadual de Maringá, ao Programa de Pós-Graduação em Química, aos professores e funcionários.

A todos que de certa forma me auxiliaram direta e indiretamente nesta caminhada, obrigada pelos conselhos, amizade e compreensão. Que Deus derrame infinitas bênçãos na vida de cada um!

A todas as dificuldades enfrentadas por mim durante este trajeto, pois me fizeram aprender e amadurecer, crente que meus sonhos serão realizados.

“Ao homem pertencem os planos do coração, mas do Senhor vem a resposta da língua. Todos os caminhos do homem parecem puros, mas o Senhor avalia o espírito. Consagre ao Senhor tudo o que você faz, e os seus planos serão bem sucedidos.”
Provérbios 16:1-3.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	III
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	IV
LISTA DE SÍMBOLOS.....	V
RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Contaminantes emergentes.....	4
2.1.1. <i>Cafeína</i>	6
2.2. Carvão ativado.....	8
2.2.1. <i>Propriedades químicas dos CAs</i>	10
2.2.2. <i>Propriedades físicas dos CAs</i>	12
2.2.2.1. <i>Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET)</i>	13
2.2.2.2. <i>Isotermas de adsorção</i>	14
2.3. Fibras de carvão ativado (FCAs).....	16
2.4. Biomassa Lignocelulósica.....	18
2.4.1. <i>Abacaxizeiro</i>	20
2.5. Adsorção.....	21
2.5.1. <i>Cinética de adsorção</i>	23
2.5.1.1. <i>Modelo cinético de pseudo primeira ordem</i>	23
2.5.1.2. <i>Modelo cinético de pseudo segunda ordem</i>	24
2.5.1.3. <i>Modelo cinético de difusão intrapartícula</i>	24
2.5.2. <i>Modelos isotérmicos de adsorção</i>	25
2.5.2.1. <i>Isoterma de Langmuir</i>	25
2.5.2.2. <i>Isoterma de Freundlich</i>	26
2.5.2.3. <i>Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)</i>	26
2.6. Termodinâmica de adsorção.....	27
3. OBJETIVOS.....	30
3.1. Objetivo geral.....	30
3.2. Objetivos específicos.....	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31

4.1. Reagentes.....	31
4.2. Coleta e preparo do precursor.....	31
4.3. Preparação de FCAs.....	31
4.4. Caracterização de FCAs.....	31
4.4.1. Caracterização textural.....	31
4.4.2. Caracterização morfológica e estabilidade térmica.....	32
4.4.3. Caracterização química de superfície.....	32
4.4.3.1. Método de titulação Boehm.....	32
4.4.3.2. pH no ponto de carga zero.....	33
4.4.4. Análises de DRX e espectroscopia Raman.....	33
4.5. Estudos de adsorção.....	33
4.5.1. Efeito do pH na adsorção de CFN.....	33
4.5.2. Cinéticas de adsorção.....	34
4.5.3. Isotermas de adsorção.....	34
4.5.4. Ajustes dos modelos cinéticos e isotérmicos.....	35
4.5.5. Termodinâmica de adsorção.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1. Análise centesimal e rendimento.....	37
5.1.1. Propriedades texturais das FCAs.....	38
5.1.2. Caracterização morfológica e estabilidade térmica.....	40
5.2. Caracterização química de superfície.....	43
5.3. Análise de DRX e espectroscopia Raman.....	48
5.4. Estudos de adsorção da CFN sobre FCA1.....	49
5.4.1. Efeito do pH.....	50
5.4.2. Estudos cinéticos.....	51
5.4.3. Isoterma de adsorção.....	56
5.4.4. Termodinâmica de adsorção.....	58
6. CONCLUSÕES.....	60
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Vias de entrada de contaminantes emergentes em corpos aquáticos.....	5
Figura 2. Estrutura molecular da cafeína neutra (a) e desprotonada (b).....	6
Figura 3. Principais grupos superficiais ácidos e básicos oxigenados um CA.....	11
Figura 4. Tipos de poros presentes no CA.....	12
Figura 5. Tipos de isotermas de adsorção.....	14
Figura 6. Classificação de histereses.....	16
Figura 7. Estrutura e composição química da celulose.....	19
Figura 8. Estrutura heterogênea ramificada da hemicelulose (metil-glucuronoxilana acetilada).....	20
Figura 9. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a 77 K da FCAs.....	38
Figura 10. Distribuição de poros (obtida pelo método BJH) da FCAs.....	39
Figura 11. Imagens de MEV obtidas para fibra <i>in natura</i> (FA) (a), fibra carbonizada (FC) (b), FCA1 (c); FCA2 (d); FCA3 (e).....	41
Figura 12. Curvas de TG para a fibra da folha de abacaxizeiro <i>in natura</i> (FA), fibra carbonizada (FC) e FCAs.....	42
Figura 13. Espectros de FT-IR para os materiais FA (a), FCA1 (b), FCA2 (c) e FCA3 (d).....	43
Figura 14. Gráficos de pH _{pez} obtidos para a FCA1 (a), FCA2 (b) e FCA3 (c).....	47
Figura 15. Difratoformas de raios-X da FC e FCAs.....	48
Figura 16. Espectros de Raman da FC e FCAs.....	49
Figura 17. Efeito do pH na adsorção de CFN sobre FCA1.....	50

Figura 18. Cinética de adsorção e ajustes dos modelos não lineares de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para as concentrações de CFN de 100 mg L ⁻¹ (a), 400 mg L ⁻¹ (b) e 500 mg L ⁻¹ (c).....	51
Figura 19. Ajustes lineares para o modelo cinético de difusão intrapartícula para as concentrações de CFN de 100 mg L ⁻¹ , 400 mg L ⁻¹ e 500 mg L ⁻¹	53
Figura 20. Isoterma de adsorção e ajustes não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.....	56
Figura 21. Gráfico de $\ln K_e$ versus $1/T$ para adsorção de CFN na FCA1.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades químicas da CFN.....	7
Tabela 2. Características da adsorção física e química.....	22
Tabela 3. Propriedades texturais de FC e das FCAs.....	40
Tabela 4. Grupos funcionais de superfície do FCA1, FCA2 e FCA3.....	45
Tabela 5. Parâmetros cinéticos calculados a partir dos ajustes não lineares dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.....	52
Tabela 6. Parâmetros e coeficientes de determinação obtidos para o ajuste linear do modelo cinético de difusão intrapartícula.....	55
Tabela 7. Parâmetros, coeficientes de determinação e coeficiente de variação obtidos para os ajustes não lineares dos modelos isotérmicos.....	57
Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos para adsorção de CFN na FCA1.....	58

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BET	Brunauer, Emmet e Teller
BRM	Biorreatores com membrana
CA	Carvão ativado
CEs	Contaminantes emergentes
CFN	Cafeína
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
D-R	Dubinin-Radushkevich
DRX	Difração de raios-X
DTP	Dessorção à temperatura programada
FA	Fibra da folha de abacaxi <i>in natura</i>
FC	Fibra da folha de abacaxi carbonizada em condições de pirólise lenta iguais às FCAs
FCA	Fibra de carvão ativada
FCA1	Fibra de carvão ativada com razão de impregnação 1:1
FCA2	Fibra de carvão ativada com razão de impregnação 2:1
FCA3	Fibra de carvão ativada com razão de impregnação 3:1
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCPs	Produtos de cuidados pessoais
pH _{pcz}	pH no ponto de carga zero
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TG	Termogravimetria
USGS	United States Geological Survey

LISTA DE SÍMBOLOS

a_m	Área molecular do gás utilizado (nm^2)
C	Constante relacionada com os calores de adsorção e liquefação do gás
C_0	Concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1})
C_e	Concentração do adsorbato em fase fluida (mg L^{-1})
C_d	Intercepto do eixo y, estima a espessura da camada limite (mg g^{-1})
D_p	Diâmetro médio dos poros (nm)
E	Energia livre média de adsorção (kJ mol^{-1})
h_0	Taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
K	Constante referente a energia livre envolvida na adsorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$)
k_1	Constante de velocidade de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
k_d	Constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)
K_F	Constante de Freundlich (L mg^{-1})
K_L	Constante de adsorção de Langmuir (L mg^{-1})
K_s	Constante de solubilidade
m	Massa utilizada do adsorvente (g)
N	Número de Avogadro

n_F	Constante de Freundlich referente à intensidade de adsorção
P	Pressão na qual o gás é adsorvido (mmHg)
P/P_0	Pressão relativa do adsorbato
P_0	Pressão de saturação do adsorbato gasoso (mmHg)
q_e	Quantidade do adsorbato sobre a superfície do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})
$q_{e,cal}$	Capacidade máxima de adsorção calculada (mg g^{-1})
$q_{e,exp}$	Capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente (mg g^{-1})
Q_m	Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
q_t	Quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1})
R	Constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
R^2	Coefficiente de determinação
R_L	Fator de separação adimensional
S_{BET}	Área superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) do sólido
t	Tempo de adsorção (min)
T	Temperatura (K) e ($^{\circ}\text{C}$)
V	Volume da solução (L)
V_m	Volume de gás adsorvido na monocamada (cm^3)
V_m	Volume de mesoporos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
V_T	Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
V_{α}	Volume do gás adsorvido (cm^3) à pressão P
V_{μ}	Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
ε	Potencial de Polanyi

RESUMO

O presente trabalho propôs realizar estudos de adsorção para a remoção de cafeína (CFN) em solução aquosa usando fibras de carvão ativado (FCAs). As FCAs foram preparadas a partir da folha de abacaxizeiro, empregando processo de pirólise lenta e ativação química com H_3PO_4 nas razões de impregnação de 1:1 (FCA1), 2:1 (FCA2) e 3:1 (FCA3) (volume:massa). Os materiais obtidos foram caracterizados mediante análises de isoterma de adsorção e dessorção de N_2 , microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difratometria de raio-X, espectroscopia Raman, método Boehm e pH_{pzc} . As FCAs apresentaram áreas superficiais BET de $1031\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ para FCA1, $946\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ para FCA2 e $887\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ para FCA3, com características de materiais majoritariamente mesoporosos. As FCAs apresentaram boa estabilidade térmica e grupos funcionais de superfícies ácidos, característicos de materiais carbonáceos com presença de fósforo. A cristalinidade foi observada para as FCAs e o aumento da desordem constatado a partir do aumento da razão de impregnação. Estudos de adsorção da CFN foram realizados empregando FCA1 como material adsorvente. O efeito do pH na adsorção da CFN mostram que as interações π - π e ligações de hidrogênio são predominantes. Adicionalmente os estudos cinéticos de adsorção mostraram que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu o processo de adsorção de CFN sobre as FCA1. As isotermas de adsorção mostraram que o modelo de Dubinin-Radushkevich teve um melhor ajuste aos dados experimentais, apresentando capacidade máxima de adsorção em monocamada de $142,85\text{ mg g}^{-1}$. Estudos termodinâmicos revelaram que processo de adsorção é espontâneo, exotérmico e ocorre preferencialmente via fisiossorção. Porém, foi possível observar que diversos fatores influenciam o processo de adsorção de CFN em FCA1.

Palavras chaves: Fibras de carvão ativado, ativação química, adsorção, cafeína, folhas do abacaxizeiro.

ABSTRACT

This paper proposed to carry out adsorption studies for the removal of caffeine (CFN) from aqueous solution, using activated carbon fibers (ACF). ACFs were prepared from pineapple leaf, using the process of slow pyrolysis and chemical activation with H_3PO_4 in impregnation ratios of 1:1 (ACF1), 2:1 (ACF2) and 3:1 (ACF3) (v:m). The materials were characterized by analysis of N_2 adsorption and desorption isotherms, scanning electron microscopy (SEM), thermal gravimetric (TG), infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR), X-ray diffraction, spectroscopy Raman, Boehm and pH_{zpc} methods. ACFs showed values of BET surface areas of $1031 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for FCA1, $946 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for ACF2 and $887 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for ACF3, with features of mesoporous materials. The ACFs showed good thermal stability and surface acid functional groups, characteristic of carbonaceous materials in the presence of phosphorous. The crystallinity was observed for ACFs, and increased disorder was found from the increase impregnation rate. CFN adsorption studies were performed employing ACF1 as adsorbent material. The effect of pH on the adsorption CFN showed that the π - π interactions and hydrogen bonds are prevalent. In addition, the kinetic adsorption studies showed the kinetic model of pseudo-second-order was the one that best described the CFN adsorption process on ACF1. Adsorption isotherms showed the Dubinin-Radushkevich model was a better fitted to the experimental data, with maximum adsorption capacity at monolayer 142.85 mg g^{-1} . Thermodynamic studies revealed that adsorption process is spontaneous, exothermic and occurs preferably via physisorption. However, it was observed that several factors influence the CFN adsorption process ACF1.

Keywords: Activated carbon fibers, chemical activation, adsorption, caffeine, pineapple leaves.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias tem proporcionado benefícios para a sociedade, uma vez que promove uma melhor qualidade de vida para o ser humano. No entanto, produtos de descarte final advindos dos setores industriais e sistemas de tratamento de esgotos, quando não adequadamente tratados, podem ocasionar contaminação ambiental e interferir de forma direta na vida dos seres vivos. Nos últimos anos, estudos têm mostrado uma preocupação relacionada aos impactos ambientais causados pela presença de novos compostos em águas residuais, subterrâneas e superficiais (Liu et al., 2016; Gamain et al., 2016).

Os contaminantes emergentes compreendem compostos e/ou microorganismos cujas presenças foram detectadas recentemente no meio ambiente e que possuem efeitos incertos sobre a biota e a sociedade (Naidu, et al., 2016). Dentre os vários contaminantes emergentes podem-se citar os compostos provenientes de produtos farmacêuticos, higiene pessoal, veterinários, aditivos de alimentos, agrotóxicos, entre outros (Naidu et al., 2016).

Cafeína (CFN) é um alcalóide muito utilizado como estimulante cardíaco, cerebral e respiratório, sendo também empregado como um aditivo em fármacos para aumentar o efeito de analgésicos (Buerge et al., 2003). A CFN também está presente em chás, bebidas a base de café, refrigerantes, chocolates e doces (Buerge et al., 2012), apresentando um consumo médio anual por pessoa de 200 mg dia⁻¹ (Chrościńska-Krawczyk et al., 2011). Quando ingerida, ela é metabolizada pelo corpo humano, porém cerca de 1 a 10% podem ser excretados na forma não metabolizada pela urina (Thorn et al., 2012). A relação entre a taxa metabólica da CFN no organismo humano e sua elevada quantidade encontrada em produtos alimentícios e medicamentos altamente consumidos, aliada ao fato que estes produtos também podem ser descartados em esgotos de forma direta, quando não totalmente consumidos (Petrie et al., 2015), permite classificar a CFN como um contaminante emergente.

Os tratamentos de efluentes industriais e domésticos usualmente empregam processos biológicos (lodos ativados e filtros biológicos), físicos (adsorção, filtração, flotação, etc) e químicos (coagulação e eletrólise), os quais podem ser ineficientes para eliminação de alguns compostos (Naidu et al., 2016). Desta forma, há um grande interesse e necessidade da implantação de novas metodologias de tratamento com o propósito de remover totalmente os poluentes de águas residuais. Recentemente, muitas destas tecnologias têm recebido destaque na literatura, incluindo os biorreatores com

1 membranas (BRM) (Holloway et al., 2016) e processos avançados de oxidação (Cheng
2 et al., 2016), porém processos de adsorção usando carvões ativados continuam sendo
3 largamente empregados (Pezoti et al., 2015).

4 Carvões ativados (CAs) são materiais amplamente utilizados como adsorventes
5 eficazes na remoção de uma grande variedade de poluentes (Mailler et al., 2016). Nos
6 últimos anos, inúmeras pesquisas têm sido realizadas com propósito de obter novos CAs
7 provenientes de fontes renováveis, tais como resíduos agroindustriais e, a partir de
8 diferentes processos de sínteses (Liu et al., 2016; Laginhas et al. 2016; Mochizuki et al.,
9 2016), os quais têm sido aplicados em estudos de adsorção de compostos orgânicos
10 (Acosta et al., 2016; Mailler et al., 2016) e metais pesados (Karmacharya et al., 2016).

11 CAs podem ser preparados a partir de processos que envolvem agentes de
12 ativação física e/ou química. Processos de ativação física empregam CO₂ ou vapor de
13 água como agente ativante, enquanto os processos de ativação química usam reagentes
14 químicos como ZnCl₂ (Zyoud et al., 2015), KOH (Mochizuki et al., 2016), NaOH
15 (Pezoti et al., 2016), H₂SO₄ (Mashhadi et al., 2016), e H₃PO₄ (Yorgun et al., 2015;
16 Kang et al., 2016). A ativação química apresenta características atrativas frente à
17 ativação física tais como: simplicidade, emprego de temperaturas mais baixas, menor
18 tempo ativação, maior rendimento e desenvolvimento da estrutura porosa dos materiais
19 (Li et al., 2010).

20 O desenvolvimento de CAs na forma de fibras apresenta vantagens
21 significativas perante outros tipos de materiais carbonáceos. Fibras de carvão ativado
22 (FCAs) são materiais carbonáceos amorfos que possuem elevadas áreas superficiais,
23 superfícies funcionalizadas, capacidade de adsorção, rápidas cinéticas de adsorção e
24 homogeneidade de poros (Sun et al., 2014; Li et al., 2015; Xin et al., 2016). Desta
25 forma, a preparação, caracterização e aplicações destes materiais têm sido intensamente
26 pesquisadas ao longo dos últimos anos (Li et al., 2015; Vukčević et al., 2015; Yusof et
27 al., 2016). Dentre os precursores usados para a preparação de FCAs, fibras sintéticas
28 como poliacrilonitrila e viscose, provenientes de combustíveis fósseis têm sido
29 empregadas (Yusof et al., 2016). Porém, com o intuito de utilizar precursores de fontes
30 renováveis, a literatura relata o uso de vários precursores de FCAs, tais como: fibras de
31 algodão (Li et al., 2015), de cânhamo (Vukčević et al., 2015), bambu (Zhao et al.,
32 2015), madeira (Huang e Zhao, 2016), erva marinha (Ncibi et al., 2014) e óleo de palma
33 (Lee et al., 2014).

1 O presente trabalho propõe a preparação de FCAs da fibra da folha do
2 abacaxizeiro, empregando o H_3PO_4 como agente ativante, e sua aplicação na remoção
3 da CFN em solução aquosa. O abacaxizeiro (*Ananas comosus*) é uma planta
4 monocotiledônea, herbácea e perene (Chan et al., 2016), originário das Américas e
5 pertencente a família Bromiliaceae, sendo cultivado na Ásia, África e na América como
6 um todo (Chan et al., 2016). O abacaxi, fruto do abacaxizeiro, é consumido em todo o
7 mundo na forma natural, ou como produtos industrializados, tendo destaque o consumo
8 na forma de compotas e sucos (Fao, 2005). Após a colheita dos frutos, as folhas do
9 abacaxizeiro constituem em um resíduo, que na maioria das vezes é queimado para
10 eliminar fungos e outros parasitas, compostado ou apenas amontoado até à podridão
11 (Santos et al., 2013). A ativação química com H_3PO_4 pode fornecer CAs com
12 porosidade desenvolvida; a partir de uma ampla variedade de precursores; menores
13 restrições ambientais e toxicológicas e com menores temperaturas de ativação em
14 quando comparado ao outros agentes ativantes (Xu et al., 2014).

15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contaminantes emergentes

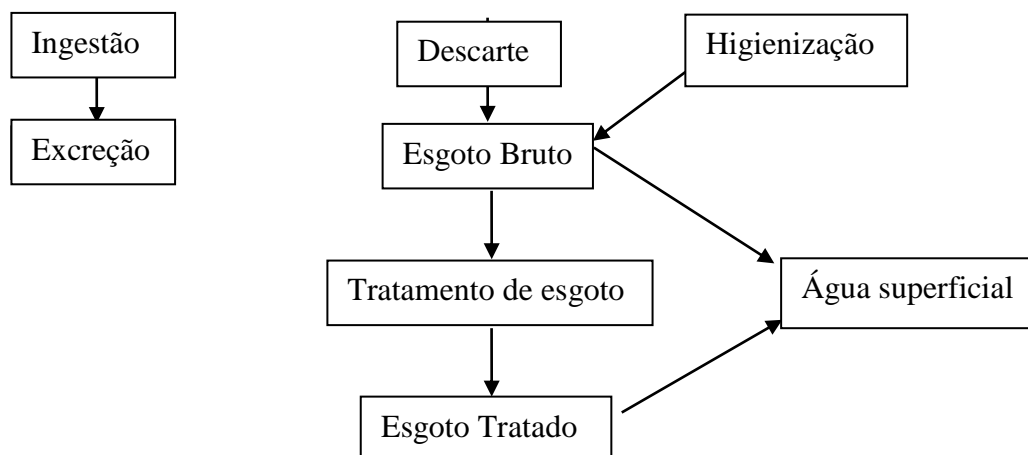
A qualidade dos corpos aquáticos é motivo de grande preocupação da sociedade atual, uma vez que devido à alta taxa de ocupação urbana aliada ao descarte incorreto de efluentes de setores industriais, o risco de contaminação de corpos aquáticos próximos a estas áreas é elevado. Estudos recentes têm mostrado preocupação ambiental relacionada aos impactos causados pela presença de novos compostos em águas residuais, superficiais e subterrâneas (Liu et al., 2016; Gamain et al., 2016). Desta forma, um dos principais focos das comunidades científicas e regulatórias está relacionado à presença de um grupo de substâncias, denominados de contaminantes emergentes (CEs).

Segundo a Agência de Pesquisa Geológica dos Estados Unidos (USGS, do inglês United States Geological Survey) um contaminante emergente pode ser definido como uma substância química de ocorrência natural ou antrópica, ou qualquer micro-organismo que não é normalmente controlado no ambiente, mas que possui potencial para adentrá-lo e causar adversos malefícios ecológicos e (ou) sobre a saúde humana, sendo esses conhecidos ou não (USGS, 2012). Adicionalmente, CEs também podem ser definidos como compostos e/ou micro-organismos cujas presenças foram detectadas recentemente no meio ambiente e que possuem efeitos ainda incertos na biota e na sociedade (Naidu et al., 2016).

CEs incluem principalmente produtos farmacêuticos orgânicos, produtos de cuidados pessoais (PCPs), compostos de regulação endócrina, produtos veterinários, surfactantes, pesticidas, aditivos industriais e outros (Naidu et al., 2016). Dentre os compostos farmacêuticos orgânicos e PCPs pode-se citar: analgésicos, reguladores de lipídeos, diuréticos, anti-inflamatórios não esteróides, drogas estimulantes, antissépticos, beta-bloqueadores, agentes microbianos, cosméticos, agentes de proteção solar, suplementos alimentares, fragrâncias, seus metabólitos e seus produtos de transformação (Ahmed et al., 2016).

A Figura 1 mostra esquematicamente como estes contaminantes podem chegar às estações de tratamentos de água e posteriormente corpos aquáticos.

1
2
3
4
5
6
7



8 **Figura 1.** Vias de entrada de contaminantes emergentes em corpos aquáticos.
9 Fonte: Santana (2013).

10

11 De acordo com a Figura 1, a presença dos CEs no ambiente é proveniente do
12 esgoto doméstico, advindo da excreção, descarte e higienização pessoal, comumente
13 praticados pela sociedade no dia-a-dia. O esgoto bruto ou após ser tratado pode chegar
14 às águas residuais, superficiais e subterrâneas, levando ao aparecimento de muitas
15 espécies químicas nos corpos aquáticos, dentre elas os CEs. Outras fontes de
16 contaminação também podem ser relatadas como, a lixiviação de substâncias e o lodo
17 proveniente das estações de tratamento de esgoto (Santana, 2013).

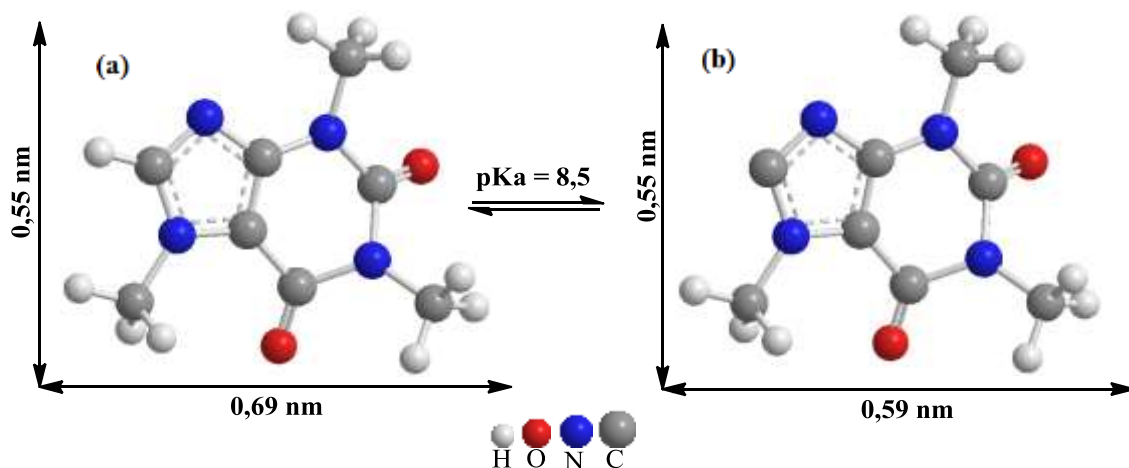
18 Apesar de CEs serem encontrados em concentrações relativamente baixas no
19 ambiente aquático (ng L^{-1} , mg L^{-1}) (Prieto-Rodriguez et al., 2012; Tran et al., 2013),
20 eles podem causar riscos à saúde humana, como: diminuição da fecundidade, aumento
21 na incidência de câncer de mama, aumento nos níveis de testosterona, resistência a
22 antibióticos e conseqüentemente, favorecem o surgimento de superbactérias. Além
23 disso, na biota podem provocar interferência no sistema endócrino dos organismos;
24 quebra de ovos de peixes, tartarugas e aves e mudança no sistema imunológico dos
25 mamíferos marinhos (Tijani et al., 2013; Ahmed et al., 2016). Contudo, efeitos a longo
26 prazo da contaminação aquática de toda a classe de CEs ainda são incertos e precisam
27 de investigações mais aprofundadas (Ahmed et al., 2016).

28 Atualmente, estes compostos não são completamente removidos por processos de
29 tratamento de águas residuais convencionais (Klamerth et al., 2013; Luo et al., 2014).

1 Sendo assim, há um grande interesse e necessidade da implantação de novas
2 metodologias avançadas de tratamento com o propósito de remover totalmente os
3 poluentes de águas residuais. Recentemente, muitas destas metodologias têm recebido
4 destaque na literatura (Ahmed et al., 2016), incluindo os biorreatores com membranas
5 (BRM) (Holloway et al., 2016), processos avançados de oxidação (Cheng et al., 2016) e
6 adsorção em carvão ativado (Pezoti et al., 2016).

2.1.1 Cafeína (CFN)

9 A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) foi extraída de chás e cafés no início da década
10 de 1820 e caracteriza-se por ser um pó branco, inodoro, cristalino e com sabor amargo
11 (Ashihara et al., 2008). É uma substância alcalóide pertencente à classe das
12 metixantinas, cuja Figura 2 apresenta estruturas moleculares neutra e protonada e pKa
13 de 8,5. Na natureza, ela pode ser encontrada em cerca de 60 espécies de plantas
14 (Chrościńska-Krawczyk et al., 2016). Algumas de suas propriedades químicas
15 encontram-se na Tabela 1.



16
17
18 **Figura 2.** Estrutura molecular da cafeína neutra (a) e desprotonada (b).
19
20
21
22
23
24
25
26

1

Tabela 1. Propriedades químicas da CFN.

Propriedades químicas da cafeína	
Fórmula molecular	$C_8H_{10}N_4O_2$
% Constituintes	49,48% de C
	5,19% de H
	28,85% de N
	16,48% de O
Massa molecular	194,19 $g\text{mol}^{-1}$
Ponto de fusão	238°C
Ponto de ebulição	178°C
K_s	> 10,000 $mg\ L^{-1}$
Densidade	1,23 g/cm^3
pKa	8,5

2

Fonte: adaptada Araújo, 2011.

3

4 A CFN é encontrada em bebidas a base de café, chás, refrigerantes, chocolates e
5 doces (Buerge et al., 2012). Ela também tem sido empregada como aditivo em fármacos
6 para aumentar o efeito analgésico (Buerge et al., 2003). Os efeitos farmacológicos deste
7 alcalóide só foram comprovados em 1981 devido à descoberta da sua atuação no
8 bloqueio dos receptores de adenosina (Daly, 2007), promovendo efeitos estimulantes,
9 que geralmente são exigidos por seus consumidores, (Godoy et al., 2012), além de
10 possuir efeito dilatador e diurético (Who, 2013). A CFN possui rápida absorção na
11 corrente sanguínea, levando a um efeito imediato sobre o sistema central (Hernández-
12 Marín et al., 2016), estimulando a função cognitiva, elevando a pressão arterial,
13 aumentando a lipólise e causando agitação psicomotora (Chrościńska-Krawczyk et al.,
14 2016). Além disso, ela causa efeitos comportamentais como irritabilidade, aumento da
15 tensão, ansiedade, arritmias cardíacas, ataques de pânico, insônia ou hipertensão
16 (Chrościńska-Krawczyk et al., 2016).

17 O uso a longo prazo da CFN leva ao desenvolvimento de dependência e tolerância
18 aos seus efeitos colaterais, sendo o interrompimento de seu consumo produz uma
19 síndrome que causa dor de cabeça, irritabilidade e sonolência (Chrościńska-Krawczyk
20 et al., 2016). Além disso, a CFN pode interagir com drogas epiléticas e reduzir seus

1 efeitos anticonvulsivantes, em alguns casos tem sido relatado que ela pode induzir a
2 descargas epiléticas (Chrościńska-Krawczyk et al., 2016).

3 Estima-se que nos países desenvolvidos, 90% das pessoas ingerem CFN e o
4 consumo diário é cerca de 200 mg por dia, o que a faz ser considerada a droga
5 psicoativa mais consumida em todo o mundo (Chrościńska-Krawczyk et al., 2016).
6 Quando ingerida, a CFN é metabolizada pelo corpo humano e quantidades de 1 a 10%
7 podem ser excretadas na forma não metabolizada pela urina (Thorn et al., 2012). Desta
8 forma, a relação entre a taxa metabólica da CFN no organismo humano e sua elevada
9 quantidade encontrada em produtos alimentícios e medicamentos altamente
10 consumidos, aliado ao fato que estes produtos também podem ser descartados para
11 esgotos de forma direta quando não totalmente consumidos (Petrie et al., 2015), permite
12 classificar a CFN como um contaminante emergente.

13 Além disso, esta droga possui um papel especial em relação aos CEs. Estudos
14 mostram que a CFN pode atuar como indicadora de outros contaminantes emergentes
15 no meio ambiente (Leal-Bautista et al., 2013; Jagoda et al., 2015; Linden et al., 2015).

16 17 **2.2 Carvão ativado**

18 Carvão ativado (CA) é um material carbonáceo que possui elevada porosidade,
19 estabilidade físico-química, resistência mecânica, área superficial e funcionalização
20 química em sua superfície (Idris et al., 2012; Yahya et al., 2015).

21 Os CAs podem obtidos na forma de pó, granular, pastilha e fibras (Yahya et al.,
22 2015; Prajapati et al., 2016). Suas características químicas, tais como porosidade, área
23 superficial e grupos superficiais, são dependentes da natureza e composição do material
24 precursor e do método empregado para sua preparação (Dural et al., 2011).

25 CAs podem ser produzidos por uma variedade de matérias-primas minerais e
26 vegetais (Yahya et al., 2015). As matérias-primas escolhidas para a produção de carvão
27 ativado dependem basicamente da pureza, elevado teor de carbono e porosidade
28 inerente (Yahya et al., 2015). Resíduos de petróleo e carvão natural podem ser
29 utilizados como precursores de CAs, porém possuem custos relativamente altos e não
30 são renováveis (Singh et al., 2013, Zhang et al., 2010). Sendo assim, nos últimos anos,
31 pesquisadores têm investigado a preparação de materiais carbonáceos com base em
32 resíduos agrícolas e materiais lignocelulósicos devido ao seu baixo custo,
33 disponibilidade e abundância (Deng et al, 2011). Dentre os vários precursores estudados
34 pode-se citar: espiga de milho (Tsai et al., 2001), casca de avelã (Örkün et al., 2012),

1 azeitona preta (Spahis et al., 2008), casca de coco (Yusufu et al., 2012), madeira
2 (Yusufu et al., 2012), bagaço de avelã (Demiral et al., 2008), bagaço de cana (Chen et
3 al., 2012), casca de amendoim (Idris et al., 2012), casca de arroz (Yalcin e Sevinc,
4 2008), entre outras.

5 A preparação de carvões ativados (CAs) pode ser realizada a partir de processo de
6 duas etapas: carbonização, seguida da ativação. Na etapa de carbonização, o objetivo é
7 eliminar materiais voláteis, desta forma o precursor é submetido a aquecimento em
8 ambiente inerte em temperaturas que variam de 450 a 800° C, cujo objetivo é eliminar
9 materiais voláteis e consolidar a estrutura de carbono fixo (Poiner et al., 2011).

10 A etapa de ativação, por sua vez, consiste em submeter o material carbonizado a
11 reações secundárias, objetivando desbloquear interstícios entre os átomos de carbonos
12 agrupados em camadas aromáticas, criando novos poros (Hu et al., 2001), e
13 consequentemente aumentando a área superficial do CA. Os métodos de ativação
14 podem ser classificados como químicos ou físicos.

15 A ativação física consiste no uso de gás oxidante, como CO₂, vapor d'água ou
16 suas misturas (Yahya et al., 2015) sob altas temperaturas (entre 600 e 900° C). O uso
17 de altas temperaturas é necessário para fornecer energia, a fim de que ocorram as
18 reações endotérmicas no processo (Mohamed et al., 2010).

19 O processo de ativação química geralmente requer a aplicação de temperaturas
20 relativamente baixas (300-700°C) e o uso de reagentes ativantes químicos, os quais
21 promovem o desenvolvimento de poros do material. Este processo pode ser realizado a
22 partir de duas etapas, carbonização seguida da ativação, ou a partir de um processo
23 simultâneo, onde o precursor é misturado diretamente com reagente ativante e em
24 seguida submetido ao processo de pirólise (Yahya et al., 2015). Os reagentes químicos
25 mais utilizados como agentes ativantes são: ZnCl₂ (Pezoti et al, 2014), H₃PO₄ (Ncibi et
26 al., 2014), NaOH (Pezoti et al., 2015), KOH (Bedin et al., 2016) e K₂CO₃ (Kiliç et al.,
27 2010).

28 A ativação química possui algumas vantagens em relação à física, tais como:
29 apresenta maior rendimento, não necessita de temperaturas altas, maior área superficial
30 e poros mais desenvolvidos (Yahya et al., 2015). Além disso, o processo de ativação
31 química pode ser realizado a partir de uma única etapa, onde a ativação e a carbonização
32 ocorrem simultaneamente (Abioye e Ani, 2015).

33 O ácido fosfórico (H₃PO₄) é um ácido moderadamente forte muito utilizado
34 recentemente para a preparação de CAs devido a preocupações ambientais e

1 econômicas. O H_3PO_4 atua como um catalisador de desidratação, promovendo a
2 decomposição do precursor lignocelulósico a uma temperatura mais baixa de tratamento
3 térmico. Além disso, a presença de H_3PO_4 no interior do precursor restringe a formação
4 de alcatrão de ligações cruzadas, resultando em uma menor perda de peso e
5 consequentemente um maior rendimento para os materiais preparados através deste
6 agente ativante (Rosas et al., 2008). A literatura relata o uso de H_3PO_4 como agente
7 ativante usando diferentes tipos de materiais precursores (Yorgun e Yldiz, 2015).

8 Em comparação com o ZnCl_2 e os hidróxidos, o H_3PO_4 apresenta algumas
9 vantagens para a produção de CAs: (i) emprego de temperaturas mais baixas (cerca de
10 450°C), enquanto hidróxidos usualmente em temperaturas mais elevadas (acima de
11 700°C); (ii) CAs apresentam características mesoporosa e boa sedimentação; (iii)
12 menores restrições ambientais e toxicológicas (Li et al., 2010; Sun et al., 2016).

13

14 *2.2.1 Propriedades químicas dos CAs*

15 Os principais responsáveis pelas propriedades químicas de CAs são heteroátomos
16 (oxigênio, enxofre, hidrogênio, nitrogênio e outros) na forma de grupos funcionais e/ou
17 átomos ligados quimicamente na estrutura destes materiais (Puziy et al., 2008), uma vez
18 que determinam a carga superficial, hidrofobicidade e densidade eletrônica das camadas
19 gráficas dos CAs (Moreno-Castilla, 2004). Além disso, estes heteroátomos
20 influenciam nas propriedades de sorção dos CAs, e conferem à sua superfície caráter
21 ácido ou básico, conforme mostrado na Figura 3. O caráter básico pode ser atribuído às
22 pironas, cromenos e quinonas, já os grupos carboxílicos, peróxidos, fenólicos e lactonas
23 na superfície, conferem caráter ácido aos CAs (Lima, 2013). Contudo, os diferentes
24 grupos da superfície de CAs possuem um comportamento único, constituindo um dos
25 principais fatores da heterogeneidade da superfície de um material carbonáceo (Laszló
26 et al., 2001).

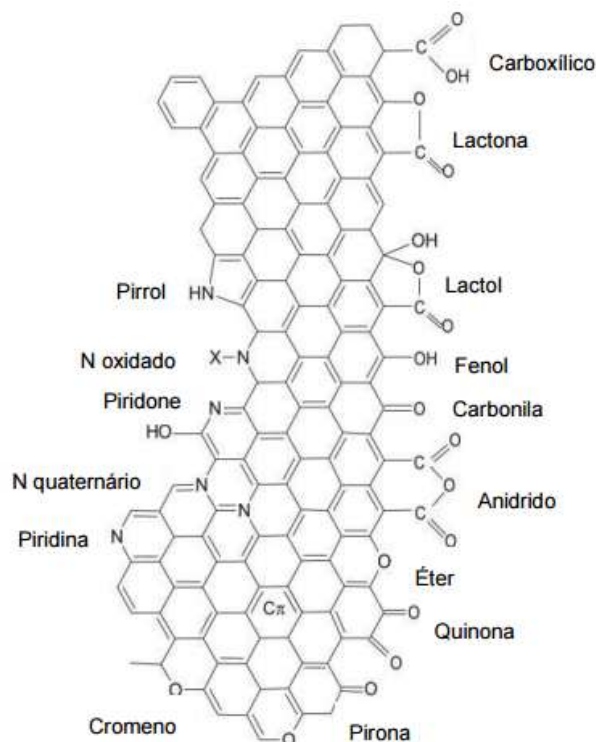


Figura 3. Principais grupos superficiais ácidos e básicos oxigenados de CAs.

Fonte: Figueiredo e Pereira, 2012.

As características relacionadas à funcionalidade da superfície de CAs são extremamente necessárias a fim de que se determinem as possíveis aplicações para estes materiais, bem como o melhor tipo de adsorbato para estudo de adsorção (Daud e Houshamnd, 2010).

Existem algumas técnicas analíticas que auxiliam na caracterização da superfície química de CAs, como o método de titulação química desenvolvido por Boehm (Boehm, 2002), dessorção à temperatura programada (DTP), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN), entre outros (Daud e Houshamnd, 2010). Devido à complexidade da superfície de CAs, é necessário que sejam correlacionados os resultados de variadas técnicas, uma vez que estas fornecem informações que se complementam (Lima, 2013).

2.2.2 Propriedades físicas dos CAs

As propriedades físicas dos CAs são relacionadas à área superficial específica e a distribuição de poros em sua superfície. Área superficial específica pode ser definida como a área total por unidade de massa de adsorvente, expressa normalmente em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Marsolla, 2015). Na determinação da área superficial, toda a superfície do material é considerada, inclusive os poros (Muranaka, 2010). Desta forma, a área superficial específica de um material é diretamente relacionada pela distribuição dos poros na superfície do mesmo.

De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) os poros presentes em um determinado material podem ser classificados de acordo com seus diâmetros em: microporos (poros $< 2,0$ nm), mesoporos ($2,0 - 50$ nm) e macroporos (poros $> 50,0$ nm) (Pré et al., 2013), ilustrados na Figura 4.

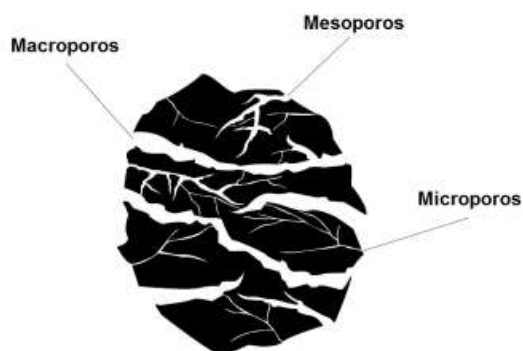


Figura 4. Tipos de poros presentes no CA. Fonte: Strand, 2001.

Os tipos de poros e a área superficial específica de um material são características obtidas que dependem do precursor e das condições utilizadas na síntese de CAs e se caracterizam por serem imprescindíveis para a aplicação de materiais adsorventes, uma vez que cada aplicação necessita de uma distribuição de poros peculiar (Marsolla, 2015).

2.2.2.1 Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET)

Informações acerca da porosidade e área superficial de CAs é possível de se obter através de alguns métodos. Atualmente o mais utilizado é o modelo desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller, também conhecido como BET. O método se baseia em seis tipos de isotermas de adsorção de gases, estabelecidas pela IUPAC, em que a forma das mesmas estão associadas às características dos poros existentes em um determinado material sólido (Lima, 2013). A realização de determinações da porosidade e área superficial de CAs ocorre, em temperatura constante, através do volume adsorvido de gás (argônio ou nitrogênio) por unidade de massa do carvão em função da pressão relativa (P/P_0).

O modelo isotérmico de Brunauer, Emmet e Teller (BET) foi desenvolvido baseado em quatro parâmetros (Leofant et al., 1998): (i) a primeira monocamada possui calor de adsorção constante; (ii) não há interação lateral entre moléculas adsorvidas; (iii) o processo de adsorção pode repetir-se; (iv) o calor de adsorção das monocamadas (exceto a primeira) é análoga ao de condensação.

Desta forma, a equação do modelo BET foi proposta e é expressa como:

$$\frac{P}{V_{\alpha(P-P_0)}} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1)$$

Em que: P é a pressão na qual o gás é adsorvido; V_{α} é o volume do gás adsorvido (cm^3) à pressão P ; P_0 é a pressão de saturação do adsorbato gasoso (temperatura em que o ensaio ocorre); V_m é o volume de gás adsorvido na monocamada (cm^3); C é uma constante relacionada com os calores de adsorção e liquefação do gás e P/P_0 é a pressão relativa do adsorbato.

Através dos dados experimentais da isoterma do modelo de BET é possível então calcular a área superficial (S_{BET}) do sólido em análise com base na Equação 2.

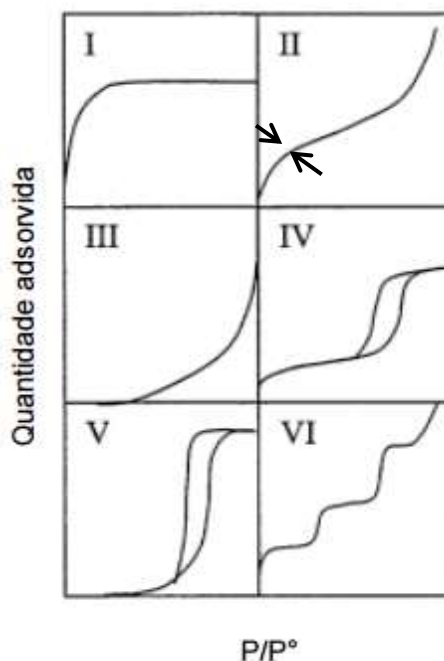
$$S_{BET} = \frac{V_m N}{22,414} a_m \quad (2)$$

1 Em que: S_{BET} é a área superficial ($m^2 g^{-1}$); N é o número de Avogadro; 22,414 é o
2 volume molar de um gás nas CNTP; a_m é a área molecular do gás utilizado (nm^2),
3 geralmente o nitrogênio ($0,162 nm^2$).

5 2.2.2.2 Isotermas de adsorção

6 As isotermas de adsorção são diagramas que mostram a variação da concentração
7 de equilíbrio em um sólido adsorvente em relação à pressão parcial ou concentração da
8 fase fluida, em temperatura constante (Leofanti et al., 1998). Elas fornecem informações
9 sobre o adsorbato, adsorvente e o processo de adsorção (Marsolla, 2015). Desta forma,
10 através da isoterma é possível indicar a potencialidade do adsorbato na remoção de um
11 adsorvente, visando à viabilidade econômica na aplicação do mesmo (Ng et al., 2002).

12 Os gráficos de isotermas de adsorção são obtidos à temperatura constante e
13 representados pela quantidade de adsorbato por unidade de adsorvente e a concentração
14 de equilíbrio de adsorbato em solução (Marsolla, 2015). De acordo com a IUPAC
15 existem seis tipos de isotermas de adsorção de sistemas sólido-gás, representadas na
16 Figura 5.



17
18 **Figura 5.** Tipos de isotermas de adsorção. Fonte: adaptado Sing et al., 1985.

19
20 A isoterma do tipo I é característica de materiais microporosos. É possível
21 observar (Figura 5) que com o aumento da pressão, a quantidade de gás adsorvido

1 também aumenta, até chegar a uma saturação limite, indicando a baixa formação de
2 multicamadas. Desta forma, em pressão elevada, os poros não são totalmente
3 preenchidos pelo adsorbato, ou seja, após o preenchimento total de microporos, o
4 fenômeno da adsorção é nulo ou mínimo. A isoterma do tipo II é característica de um
5 processo de adsorção de materiais pouco porosos ou macroporosos que ocorre em
6 monocamada e multicamada. O ponto de inflexão mostrado na isoterma II (Figura 5)
7 indica que o estágio da monocamada está completo, e que a adsorção multicamada irá
8 iniciar. A isoterma do tipo III, relativamente atípica, relacionada à fraca interação e
9 atração em adsorventes não-porosos. A isoterma do tipo IV pode ser associada a
10 materiais adsorventes com mesoporosidade, em que o diâmetro de poro é maior que o
11 diâmetro das moléculas do adsorbato. Semelhante à isoterma do tipo II, em que
12 inicialmente ocorre adsorção em monocamadas e posteriormente em multicamadas,
13 sendo que a segunda só é preenchida quando a primeira está totalmente cheia. Esta
14 isoterma apresenta uma peculiaridade, uma vez que possui uma histerese e ocorre
15 devido à condensação capilar em materiais mesoporosos. Na isoterma do tipo V ocorre
16 maior interação das moléculas entre si do que com o adsorvente. Porém, a histerese
17 observada posteriormente é característica de materiais mesoporosos. E por fim, na
18 isoterma do tipo VI a adsorção ocorre em etapas, e é característica de um sólido não
19 poroso (Lowel et al., 2004; Muranaka, 2010; Florido, 2011).

20 Histereses de adsorção localizadas nas isotermas são geralmente associadas a
21 processos de condensação capilar em mesoporos, e surgem na faixa de adsorção em
22 multicamadas (Webb e Orr, 1997). A formação de histerese ocorre pelo fato de a curva
23 de dessorção não coincidir com a curva de adsorção, uma vez que durante o processo de
24 adsorção, o capilar é preenchido com líquido devido ao aumento da umidade relativa. A
25 água então, se move para o poro, pois a pressão parcial do vapor no ar é maior que a
26 pressão de vapor do líquido no capilar. No processo de condensação de vapor no
27 interior do poro, devido à formação de ar, ocorre descontinuidade da fase líquida no
28 interior do poro. Desta forma, no processo de dessorção, inicialmente o poro apresenta-
29 se saturado de líquido, e somente quando a pressão do meio se torna menor que a
30 pressão de vapor no interior do capilar o líquido pode sair (Thommes et al., 2015).

31 Muitos tipos de histerese têm sido relatados, mas os principais são mostrados na
32 Figura 6, sendo que cada um dos seis tipos possuem características relacionadas com a
33 estrutura dos poros e com mecanismos de adsorção.

34

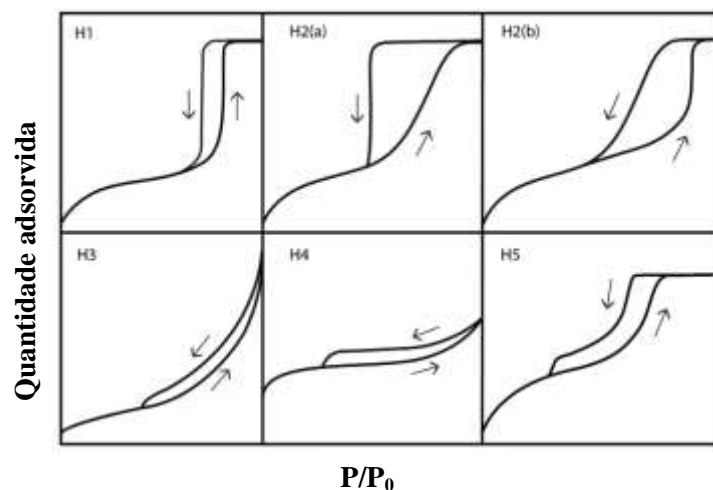


Figura 6. Classificação de histereses. Fonte: adaptado Thommes et al., 2015.

A histerese do tipo *H1* é encontrada em materiais que possuem uma estreita gama de mesoporos uniformes. A histerese do tipo *H2* é característica de estrutura de poros mais complexos, no qual nem a forma e nem a distribuição do tamanho de poros estão bem definidas, sendo que *H2(a)* é encontrada em mesoporosos regulares e a *H2(b)* em sílicas mesoporosas obtidas após tratamento hidrotermal. A histerese do tipo *H3* apresenta duas características marcantes: (i) o ramo de adsorção se assemelha e uma isoterma do Tipo II e (ii) o limite inferior do ramo de dessorção geralmente se localiza em P/P_0 induzida por cavitação. A histerese do tipo *H4* apresenta adsorção semelhante aos tipos de isotermas I e II, porém em pressão relativa mais baixa associada ao preenchimento de materiais micro e mesoporosos, encontrada em carvões ativados. O tipo *H5* de histerese é pouco comum, pois está associado a certas estruturas de poros contendo mesoporos parcialmente bloqueados (Thommes et al., 2015).

2.3 Fibras de carvão ativado (FCAs)

Fibras de carvão ativado (FCAs) são materiais altamente porosos, sob a forma fibrosa, considerados promissores devido às suas inúmeras características (Yusof et al., 2016), tais como: homogeneidade de poros, proporcionando excelente acessibilidade aos sítios ativos; grupos funcionais superficiais; área superficial elevada, dentre outras (Zhou et al., 2015; Yusof et al., 2016; Huang e Zhao, 2016).

FCAs geralmente são produzidas a partir da ativação de fibras de resina fenólica, poliacrilonitrila e viscosa provenientes de combustíveis fósseis (Yusof et al., 2016).

1 Porém, com a escassez de recursos fósseis e aumento da consciência ambiental,
2 pesquisas tem sido conduzidas com o propósito de utilizar precursores de biomassa
3 advinda de fontes renováveis, como as fibras de algodão (Li et al., 2015), de cânhamo
4 (Vukčević et al., 2015), bambu (Zhao et al., 2015), madeira (Huang e Zhao, 2016), erva
5 marinha (Ncibi et al., 2014), óleo de palma (Lee et al., 2014), juta (Phan et al., 2006) e
6 casulo de bicho da seda (Li et al., 2015) .

7 Assim como os CAs as FCAs podem ser obtidas a partir de ativação química e
8 física. Em comparação com a ativação física, a química proporciona rendimentos mais
9 elevados e causa menos danos à superfície fibrosa durante a ativação (Yahya et al.,
10 2015). Geralmente, a ativação física é eficiente para a produção de alta área superficial e
11 a formação de muitos microporos.

12 Alguns estudos na literatura mostram que a ativação química com H_3PO_4 pode ser
13 eficiente para a obtenção de um material carbonáceo fibroso com característica
14 mesoporosa (Rosas et al., 2009; Yang et al., 2011).

15 Rosas et al. (2009) propuseram a preparação de FCAs a partir de fibras de
16 cânhamo e ativação química com H_3PO_4 . Estes autores observaram que as FCAs
17 apresentaram valores elevados de área superficial e volume de mesoporos, assim como
18 maior estabilidade térmica e superfície funcionalizada. Além disso, em maiores razões
19 de impregnação, a característica fibrosa do material obtido é perdida (Rosas et al.,
20 2009). Yang e colaboradores (2011) também investigaram a preparação de FCAs com
21 fibra de cânhamo com H_3PO_4 , porém em ativação a 400 – 600°C, e observaram que este
22 agente ativante facilita a conservação da estrutura fibrosa, desenvolve porosidade e
23 resulta em estruturas funcionalizadas contendo fósforo em sua superfície.

24 Devido à estrutura fibrosa, as FCAs possuem algumas vantagens em relação aos
25 CAs em pó ou granular, tais como: áreas superficiais elevadas e grande variedade de
26 poros, que devido ao seu diâmetro podem minimizar a limitação de difusão e levar a
27 uma rápida adsorção/dessorção (Zhou et al., 2015). Além disso, a dimensão limitada da
28 fibra faz com que a porosidade das FCAs seja situada em sua superfície,
29 proporcionando excelente acessibilidade aos sítios ativos do material carbonáceo
30 (Huang e Zhao, 2016). Aliado a isto, a grande variedade de elétrons não ligantes livres e
31 grupos funcionais em sua superfície, podem aumentar a capacidade de adsorção (Zhou
32 et al., 2015), características desejáveis para a remoção de gases tóxicos (Wang et al.,
33 2015), compostos orgânicos no ar (Hu et al., 2014) e em águas residuais (Li et al., 2015;
34 Vukčević et al., 2015).

1 Outra possível aplicação para as FCAs é como supercapacitores, uma vez que
2 apresentam elevada condutividade elétrica (Peranathan et al., 2016). Supercapacitores
3 são dispositivos promissores de armazenamento de energia elétrica com aplicações que
4 exigem alta densidade energética, alta confiabilidade, vida longa, dimensões e peso
5 adequado e baixo custo (Farma et al., 2013), sendo utilizados principalmente para o
6 armazenamento de energia em sistemas de turbinas eólicas e veículos elétricos, para a
7 absorção e liberação de cargas acumuladas na interface do material carbonáceo e do
8 eletrólito (Hu et al., 2014). Desta forma, FCAs são atrativos para a utilização como
9 supercapacitores por possuírem elevada área superficial, composição microporosa e não
10 necessitam de agentes de ligação ou condutores aditivos (Peranathan et al., 2016), uma
11 vez que a alta microporosidade favorece a adsorção de íons do eletrólito (Hu et al.,
12 2014).

13 Sendo assim, a produção de CA em forma de fibra é atrativa, uma vez que a
14 estrutura carbonácea fibrosa destes materiais aliada à porosidade desenvolvida fazem
15 com que possuam características peculiares. Além disso, a variedade de grupos
16 funcionais de superfície permite que sejam aplicadas em estudos de adsorção e em
17 supercapacitores (Hu et al., 2014; Vukčević et al., 2015).

18

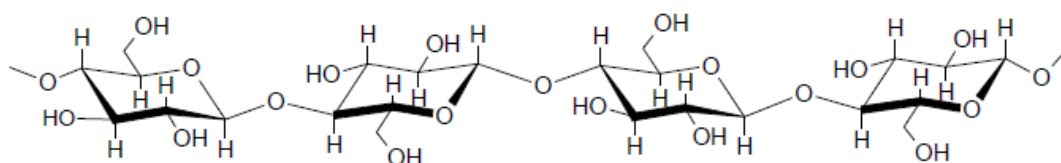
19 **2.4 Biomassa lignocelulósica**

20 A biomassa lignocelulósica é acumulada em grandes quantidades na forma de
21 resíduos agroindustriais e florestais, e pode ser considerada a fonte de material orgânico
22 mais abundante da biosfera. A composição predominante de açúcares polimerizados
23 destes materiais tem despertado o interesse de pesquisadores, utilizando-os como fonte
24 de energia renovável em processos de bioconversão. Diversos trabalhos utilizam os
25 carboidratos presentes na biomassa vegetal para a produção de hidrogênio (Kang et al.,
26 2016), combustíveis (Raud et al., 2016), ácido láctico (Yang et al., 2016); proteína
27 microbiana (Kunito et al., 2016) e carvões ativados (Li et al., 2016; Sun et al., 2016).

28 A utilização de materiais lignocelulósicos como matéria prima para a obtenção de
29 novos produtos é devido, principalmente, à sua constituição química. Os resíduos
30 lignocelulósicos possuem em sua constituição três principais frações: a celulose,
31 hemicelulose e a lignina. Contudo, ainda podem ser compostos por ácidos, ceras,
32 gorduras, gomas, sais minerais, alcalóides, resinas, amido, óleos essenciais e resíduos
33 denominados como não extrativos, tais como carbonatos, oxalatos e sílica (Hamelinck
34 et al., 2005).

1 A celulose é o componente de maior concentração nos materiais lignocelulósicos,
2 variando de 40% a 60% (m/m) do peso do material seco, seguido pela hemicelulose,
3 entre 20% a 35 % e pela lignina de 10% a 25% (Hamelinck et al., 2005). Porém, a
4 composição tanto qualitativa quanto quantitativa depende da espécie vegetal, variações
5 genéticas e condições de cultivo (Kew et al., 2016).

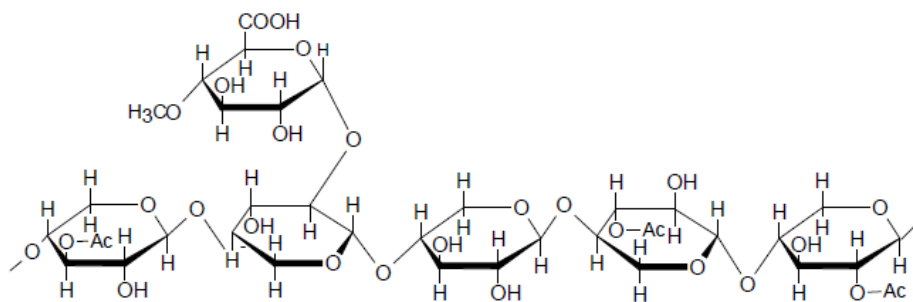
6 A celulose é o polissacarídeo mais abundante da natureza uma vez que compõe a
7 maior parte da parede celular dos vegetais. É um homopolíssacarídeo que possui grau de
8 polimerização de até 10.000 unidades de D-glicose unidas entre si (Figura 7).



9
10 **Figura 7.** Estrutura e composição química da celulose. Fonte: Ferraz, 2010.

11 A molécula de D-glicose possui estrutura linear assegurada pela configuração das
12 ligações glicosídicas. Por meio de sua linearidade, há a possibilidade de formação de
13 ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, promovendo a agregação das cadeias
14 glicosídicas em fibrilas elementares, com alto grau de cristalinidade, conferindo à
15 celulose alta resistência à tensão e insolubilidade a vários solventes (Canilha et al.,
16 2010). A celulose é utilizada na indústria de papel (García et al., 2008), geração de
17 energia através da combustão (Zhang et al., 2016), indústria de alimentos (Xiang et al.,
18 2016) e na constituição de biomateriais (Gabr et al., 2014).

19 A hemicelulose (Figura 8) é o segundo polissacarídeo mais encontrado na
20 natureza. Este heteropolímero ramificado é composto por hexoses (manose, galactose e
21 glicose), pentoses (D-xilose e L-L-arabinose) e diferentes radicais de ácidos orgânicos
22 (galacturônico, glucurônico e acético). A celulose, hemicelulose e lignina são
23 importantes substâncias presentes nas paredes das camadas celulares de todas as plantas
24 encontradas na natureza, e proporcionam suporte estrutural e impermeabilidade celular
25 (Saini et al., 2016).



1

2

Figura 8. Estrutura heterogênea ramificada da hemicelulose (metilglucuronoxilana acetilada). Fonte: Ferraz 2010.

3

4

A lignina é um polímero de unidades fenilpropanóides reticulares, que conferem características de hidrofobicidade, rigidez estrutural e resistência microbiana à parede celular dos vegetais. Na biomassa lignocelulósica o teor de lignina varia de 2 a 40 % (Saini et al., 2016).

5

6

7

A lignina pode ser dividida em dois grupos de acordo com seus elementos estruturais. A lignina guaiacil (possui um grupo metóxi no carbono 3), típica de coníferas, e a lignina guaiacil-siringil (grupo metóxi se localiza nos carbonos 3 e 5), característica de folhosas (Palmqvist e Hahn-Hägerdal, 2000; Saini et al., 2016).

8

9

10

2.4.1. Abacaxizeiro

11

O abacaxizeiro (*Ananas comosus (L.) Merrill*) é uma planta monocotiledônea que pertence à família Bromiliaceae e tem origem em regiões de clima quente das Américas. Atualmente é cultivado na Ásia, na África e nas Américas (Norte, Central e do Sul). Os principais países produtores são a Tailândia, as Filipinas, o Brasil, a China e a Índia (IBGE, 2004).

12

13

Essa planta quando adulta possui cerca de 1,0 m de altura e 1,0 m de diâmetro. É composta de um caule curto e grosso (taule), ao redor do qual crescem as folhas em forma de calha e se inserem raízes auxiliares. A folha central é a mais importante do ponto de vista do manejo da cultura, conhecida como folha D, uma vez que é utilizada para análise de crescimento e do estado nutricional da planta (Embrapa, 2004).

14

15

16

O abacaxizeiro é uma planta de clima tropical, já que em temperaturas abaixo de 20°C seu desenvolvimento é afetado. Baixa insolação e alta nebulosidade favorecem a floração precoce das plantas, causando perda de frutos e dificuldade no manejo da

17

18

1 cultura. Porém, acima de 32°C o crescimento da planta é prejudicado, e insolação
2 elevada pode causar queimaduras nos frutos em fase final de maturação (Embrapa,
3 2004).

4 O ciclo do abacaxizeiro é compreendido em três fases: (i) fase de crescimento ou
5 vegetativa, que compreende o plantio até o dia da indução floral ou da floração natural
6 da planta (5 a 12 meses), dependendo da variedade e dos tratos culturais; (ii) fase
7 reprodutiva ou de formação do fruto (5 a 6 meses); (iii) fase propagativa ou de produção
8 de mudas, que possui duração variável de 4 a 10 meses para a formação das mudas tipo
9 filhote, e de 2 a 6 meses para as mudas tipo rebentão (Embrapa, 2004).

10 O abacaxi, fruto do abacaxizeiro, possui elevada importância econômica e social,
11 apresentando alto valor no mercado de frutas. Sua produção global varia entre 16 e 19
12 milhões de toneladas (Dai e Huang, 2016), sendo uma das mais importantes culturas
13 tropicais de todo o mundo (Sousa et al., 2013). O abacaxi é consumido principalmente
14 como fruta fresca, mas também comercializado na forma de conserva, sucos e
15 compotas. Esta fruta também é utilizada na extração da bromelina, uma enzima que
16 pode contribuir com efeito anti-inflamatório, antibiótico, prevenção do câncer,
17 eliminação de gorduras, entre outros (Dai e Huang, 2016).

18 Após a colheita dos frutos, o resíduo, que compreende em grande maioria as
19 folhas, são queimadas para eliminar fungos e outros parasitas, compostados ou apenas
20 amontoados até a podridão (Santos et al., 2013). Metodologias de reutilização destes
21 resíduos na fabricação de produtos industriais têm sido estudadas, visto que os resíduos
22 são constituídos de celulose, hemicelulose e lignina (Shih et al., 2014; Laftah et al.,
23 2015).

24

25 **2.5. Adsorção**

26 A adsorção descreve um fenômeno espontâneo em que moléculas presentes em
27 um fluido se concentram sobre uma superfície sólida (Marsolla, 2015), sendo que o
28 adsorbato é a substância que se deposita na superfície do sólido, chamado de adsorvente
29 (Dabrowski, 2001).

30 A adsorção pode ocorrer por fisiossorção ou quimiossorção. A Tabela 2 ilustra as
31 principais diferenças entre esses dois mecanismos de adsorção.

32

33

1

Tabela 2. Características da adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
<p>Causada por forças eletrostáticas (ex: Van der Waals).</p> <p>Não há transferência de elétrons.</p> <p>Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica.</p> <p>Lenta ou rápida.</p> <p>Adsorvente quase não é afetado.</p>	<p>Causada por compartilhamento de elétrons.</p> <p>Há transferência de elétrons.</p> <p>Somente há formação de monocamadas.</p> <p>Instantânea.</p> <p>Adsorvente altamente modificado na superfície.</p>

2

Fonte: adaptado Clark, 2010

3

4 A adsorção química, ou quimiossorção ocorre pela formação de ligações químicas
5 entre moléculas ou íons de adsorbato com a superfície do adsorvente, geralmente devido
6 à troca de elétrons, e, portanto geralmente este processo é irreversível (Yagub et al.,
7 2014). Desta forma, o adsorbato sofre mudança química, e geralmente dissocia-se em
8 fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (Yagub et
9 al., 2014).

10 A adsorção física ou fisiossorção é caracterizada por interações intermoleculares
11 fracas do tipo forças de van der Waals (dipolo-dipolo, dipolo-induzido e dipolo
12 instantâneo) e ligações de hidrogênio entre adsorvente-adsorbato, e, portanto, na
13 maioria dos casos é reversível (Yagub et al., 2014).

14 Existem muitos fatores que influenciam o processo de adsorção, tais como pH da
15 solução, temperatura, tamanho e desenvolvimento de poros na superfície do adsorvente,
16 concentração inicial de adsorbato, características químicas do adsorvente, moléculas de
17 impurezas na superfície do adsorvente pois podem competir com adsorbato, entre outros
18 (Clark, 2010; Yagub et al., 2014). Desta forma, a otimização destas condições favorece
19 a ocorrência do processo de adsorção e sua eficiência.

20 Uma das mais importantes características de um adsorvente é a capacidade de
21 acumular ou retirar um adsorbato de uma solução ou superfície. Porém, para a
22 interpretação da adsorção de sistemas sólido-líquido é necessário a utilização de
23 modelos isotérmicos e cinéticos na forma de equações (teóricas e empíricas) que

1 auxiliam na predição e interpretação dos dados experimentais (Anastopoulos e Zyzas,
2 2014).

3 4 2.5.1. Cinética de adsorção

5 Através dos estudos cinéticos é possível ajustar os modelos cinéticos matemáticos
6 apropriados aos dados experimentais dos sistemas e investigar os mecanismos de cada
7 processo de adsorção, estimando sua velocidade e o tempo de equilíbrio (Gupta e
8 Bhattacharyya, 2011). Os modelos cinéticos de maior destaque na literatura são o de
9 pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula (Allen et al.,
10 2005).

11 12 2.5.1.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

13 O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, provavelmente é o modelo mais
14 antigo que descreve a taxa de adsorção em um sistema de fase líquida (Gupta e
15 Bhattacharyya, 2011). Este modelo é descrito pela Equação 3.

$$16 \quad q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3)$$

17
18 Em que: q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}), q_e é a quantidade
19 adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo
20 primeira ordem (L min^{-1}) e t é o tempo de adsorção (min).

21 Além disso, a taxa de adsorção inicial (h_0) também pode ser estimada através da
22 Equação 4.

$$23 \quad h_0 = k_1 q_e \quad (4)$$

24
25 Este modelo cinético é governado pela capacidade de adsorção do sólido, e na
26 maioria dos processos de adsorção, se ajusta aos dados experimentais somente para o
27 tempo de até 30 min de interação (Gupta e Bhattacharyya, 2011; Rangabhashiyam e
28 Selvaraju, 2014). Desta forma, baseia-se no pressuposto que a taxa de adsorção é
29 proporcional ao número de sítios livres (Schneider, 2008). Por conseguinte apresenta
30 limitações, pois descreve somente instantes iniciais da adsorção (Gupta e
31 Bhattacharyya, 2011).
32
33
34

2.5.1.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Equação 5) tem sido interpretado como um tipo especial de cinética de Langmuir (Lin e Wang, 2008) e assume que (i) a concentração de adsorbato adsorvido é constante e (ii) o número total de sítios de ligação é dependente da quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (Gupta e Bhattacharyya, 2011). Diferentemente do modelo de primeira ordem, é capaz de prever o comportamento durante toda a adsorção, e na etapa limitante o processo é governado via quimiossorção (Srivastava et al., 2008).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

Em que: q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e t é o tempo de adsorção.

Para este modelo, a taxa inicial de adsorção (h_0) pode ser calculada através da seguinte relação:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (6)$$

2.5.1.3. Modelo cinético de difusão intrapartícula

É necessário que sejam encontrados modelos cinéticos adequados para o processo de difusão das moléculas de adsorbato ou íon no interior dos poros de um adsorbente (Gupta e Bhattacharyya, 2011), uma vez que em muitos casos a difusão intrapartícula pode controlar a taxa de adsorção de um adsorbato (Manju et al., 2002).

Nesse sentido, o modelo de difusão intrapartícula baseia-se no pressuposto que a taxa de adsorção do adsorbato têm variação proporcional à raiz quadrada do tempo (Salman e Hameed, 2010), cuja equação pode ser expressa por:

$$q_t = k_d t^{\frac{1}{2}} + C \quad (7)$$

1 Em que: q_t é a quantidade adsorvida na superfície do adsorvente (mg g^{-1}) no
2 tempo t (min), k_d é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) e C estima a
3 espessura da camada limite (mg g^{-1}), sendo relacionada com a resistência à difusão.

4 Se o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ apresentar linearidade e passar pela origem, indica
5 que o processo de difusão apresenta posição de controle perante a cinética, e pode-se
6 inferir que a única etapa determinante do processo de adsorção é a difusão intrapartícula
7 (Gupta e Bhattacharyya, 2011).

9 2.5.2. Modelos isotérmicos de adsorção

11 2.5.2.1. Isoterma de Langmuir

12 O modelo isotérmico de Langmuir é o mais simples modelo de adsorção (Silva,
13 2012), e foi desenvolvido admitindo que: (i) cada molécula de adsorbato adsorve em um
14 número fixo de sítios; (ii) a interação entre os sítios ativos e as moléculas adsorvidas é
15 negligenciável; (iii) a superfície é uniforme, e conseqüentemente os sítios ativos
16 possuem a mesma energia; (iv) o sistema é ideal e a adsorção reversível (Florido, 2011;
17 Silva, 2012).

18 Com base nestes pressupostos, a isoterma de Langmuir pode ser expressa pela
19 Equação 8:

$$22 \quad q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

23
24 Em que: q_e é a quantidade do adsorbato sobre a superfície do adsorvente no
25 equilíbrio (mg g^{-1}), Q_m é a quantidade de adsorbato adsorvida quando toda a superfície
26 está coberta por monocamada (mg g^{-1}), C_e corresponde a concentração de adsorbato na
27 fase fluida no equilíbrio (mg g^{-1}) e K_L é a constante de adsorção de Langmuir
28 relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1}).

29 As falhas relacionadas ao modelo isotérmico de Langmuir são referentes da
30 heterogeneidade da superfície do adsorvente (Silva, 2012). O fator de separação (R_L) é
31 uma das características que podem ser explicadas por este modelo, pois $R_L > 1$ a
32 isoterma é desfavorável; $R_L = 1$ é linear; $R_L < 1$ é favorável e $R_L = 0$ irreversível (Al-
33 Zaydien et al., 2009).

1 O fator de separação (R_L) é dado pela Equação 9:

$$2 \quad 3 \quad R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (9)$$

4
5 Em que: R_L é o fator de separação adimensional, K_L é a constante de Langmuir (L
6 mg^{-1}) e C_0 corresponde a concentração inicial do adsorbato ($mg L^{-1}$).

7 8 *2.5.2.2. Isoterma de Freundlich*

9 O modelo isotérmico de Freundlich considera uma superfície de adsorção
10 heterogênea cujos sítios de adsorção possuem diferentes energias (Yagub et al., 2014),
11 além disso assume que o mecanismo de adsorção ocorre em multicamadas (Fan et al.,
12 2011). A isoterma de Freundlich é expressa pela Equação 10:

$$13 \quad 14 \quad q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (10)$$

15
16 Em que: q_e é a quantidade de adsorbato adsorvida na superfície do adsorvente no
17 equilíbrio ($mg g^{-1}$), C_e corresponde a concentração do adsorbato na fase fluida no
18 equilíbrio ($mg L^{-1}$), K_F é a constante de Freundlich (capacidade máxima de adsorção em
19 multicamadas) ($L mg^{-1}$) e n_F , constante adimensional, mede a intensidade de adsorção.

20 A constante K_F está relacionada com a capacidade de adsorção do adsorbato pelo
21 material adsorvente, e n_F é função da força de ligação entre adsorbato e adsorvente
22 (Brasil e Bransão, 2005). Além disso, o expoente n_F fornece informações sobre a
23 natureza do processo de adsorção, pois se $n_F < 1$ a quimiossorção é favorável e $n_F > 1$ a
24 fisiossorção é favorável (Freundlich, 1906). Quanto mais próxima de zero for a razão
25 $1/n_F$, mais heterogênea é a superfície do adsorvente (Foo e Hameed, 2012).

26 27 *2.5.2.3. Isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)*

28 O modelo isotérmico de Dubinin-Radushkevich é de extrema importância, uma
29 vez que pode indicar se o processo de adsorção é químico ou físico (Dubinin-
30 Radushkevich, 1947; Sharma et al., 2009). Este modelo apresenta maior generalidade
31 comparada ao de Langmuir, pois não assume uma superfície homogênea (Silva, 2012).

32 A Equação 11 expressa o modelo de D-R.

1 $q_e = Q_m \exp^{-K\varepsilon^2}$ (11)

2
3 Em que: q_e é a quantidade do adsorbato sobre a superfície do adsorvente no
4 equilíbrio (mg g^{-1}), Q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K é a constante
5 referente a energia livre envolvida na adsorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) e ε simboliza o potencial de
6 Polanyi, calculado através da Equação 12.

7
8 $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$ (12)

9
10 Em que: R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T corresponde a
11 temperatura em Kelvin e C_e a concentração do adsorbato em fase fluida (mg L^{-1}).

12 Sendo assim, a energia livre média de adsorção (E) por molécula do adsorbato (K
13 J mol^{-1}) pode ser calculada através da Equação 13:

14
15 $E = \frac{1}{\sqrt{2K}}$ (13)

16
17 Através da magnitude da energia livre é possível classificar a natureza da
18 adsorção. Se $E < 16 \text{ KJ mol}^{-1}$ o processo de adsorção ocorre via fisiossorção, causado
19 por forças eletrostáticas. E se $E > 16 \text{ KJ mol}^{-1}$ a quimiossorção é dominante,
20 envolvendo interações mais fortes e energia mais elevada (Rangabhashiyam e Selvaraju,
21 2014).

22 23 24 **2.6. Termodinâmica de adsorção**

25 Estudos termodinâmicos fornecem parâmetros com informações adicionais sobre
26 as mudanças energéticas associadas ao processo de adsorção, pois permitem determinar
27 a espontaneidade do processo, heterogeneidade da superfície do adsorbato, afinidade
28 entre adsorbato e adsorvente, além de investigar a característica endotérmica ou
29 exotérmica, e se o processo de adsorção é químico ou físico (Zuim, 2010; Zeng et al.,
30 2014).

31 Os parâmetros termodinâmicos que podem ser determinados incluem variação de
32 entalpia (ΔH), variação de entropia (ΔS) e variação na energia de Gibbs (ΔG).

33 Sendo assim, podem ser calculados com base nas Equações apresentadas abaixo:

1

$$2 \quad K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad (14)$$

$$3 \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (15)$$

$$4 \quad \Delta G = -RT\ln K_e \quad (16)$$

$$5 \quad \ln K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \quad (17)$$

6

7 Em que: K_e é a constante adimensional de equilíbrio termodinâmico; q_e é a
8 capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio na solução
9 (mg L^{-1}); R é a constante universal dos gases ideais, cujo valor é $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; e T é
10 a temperatura em Kelvin.

11 A variação de entalpia e entropia podem ser calculadas através do coeficiente
12 angular (ΔH) e linear (ΔS), respectivamente, do gráfico de $\ln K_e$ versus $1/T$.

13 A espontaneidade do processo de adsorção pode ser confirmada se os valores de
14 ΔG forem negativos. Além disso, indica que o adsorvente e adsorbato possuem
15 afinidade (Zuim, 2010). Valores de $\Delta S < 0$ indicam que houve uma organização do
16 sistema e diminuição da aleatoriedade da interface sólido/líquido (Zeng et al., 2014).

17 A variação de entalpia (ΔH) de um sistema pode confirmar a natureza exotérmica
18 ($\Delta H < 0$) ou endotérmica ($\Delta H > 0$) do processo de adsorção. Em um processo
19 exotérmico a adsorção diminui com o aumento da temperatura, e endotérmico ocorre o
20 contrário (Rajoriya et al., 2007).

21 O processo de adsorção entre adsorvente e adsorbato pode ser controlado via
22 fisiossorção, sendo caracterizado por ligações fracas, tais como interações dipolo-
23 dipolo, forças de dispersão, forças de indução e ligações de hidrogênio, e via
24 quimiossorção, devido às ligações fortes, entre a superfície do material adsorvente e as
25 moléculas de adsorbato (Zeng et al., 2014).

26 Em um processo exotérmico, a adsorção via fisiossorção é predominante, sendo
27 que a entalpia de adsorção (ΔH) é a energia liberada neste processo. Desta forma, na
28 adsorção física o equilíbrio é estabelecido rapidamente, pois as moléculas estão livres
29 na solução e difundidas lateralmente ao longo da superfície do adsorvente por isso os
30 valores de energia são baixos, normalmente entre -10 a -40 kJ mol^{-1} (Zuim, 2010). Na
31 quimiossorção, por sua vez, envolve há a formação de ligações químicas entre a
32 superfície do adsorvente com o adsorbato, por isso apresentam maiores valores de
33 energia, $\Delta H > 80 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Tonucci et al., 2015).

1 Além disso, valores de energia livre de Gibbs característicos à fisiossorção
2 geralmente variam entre 40 e -20 kJ mol⁻¹, e entre -80 a -400 kJ mol⁻¹ vem sendo
3 relatados como característicos à quimiossorção (Zeng et al., 2014; Mushtaq et al.,
4 2016).

5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34

1 **3. OBJETIVOS**

2 *3.1. Objetivos geral*

3 Preparar e caracterizar FCAs da folha do abacaxizeiro (*Ananas comosus*) ativadas
4 quimicamente com H_3PO_4 e investigar suas propriedades adsorptivas para a remoção de
5 CFN em meio aquoso.

6

7 *3.2. Objetivos específicos*

8 - Preparar FCAs da folha do abacaxizeiro utilizando H_3PO_4 como agente ativante.

9 - Caracterizar FCAs a partir de isotermas de adsorção e dessorção de N_2 ,
10 microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho
11 com transformada de Fourier (FT-IR); termogravimetria (TGA), Difração de Raios-X
12 (DRX), espectroscopia Raman, pH de ponto de carga zero (pH_{pcz}) e método Boehm.

13 - Aplicar a FCA de maior área superficial em estudos de adsorção para a remoção
14 de CFN em meio aquoso, a fim de avaliar as cinéticas e isotermas de adsorção.

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Ácido fosfórico (85%) e cafeína (CFN) foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich.

4.2. Coleta e preparo do precursor

As folhas do abacaxizeiro foram coletadas em um sítio da região de Maringá-PR, Brasil. A espécie da planta é *Ananas comosus*. As folhas foram levadas para o laboratório e lavadas com água destilada, para a remoção de resíduos e posteriormente, submetidas a procedimento de raspagem para retirada da mucilagem e obtenção das fibras (FAs). Em seguida, as FAs foram secas em estufa a 65°C por 24 horas e cortadas em pedaços de 2 cm. A análise centesimal das FAs foi conduzida em triplicata de acordo com ASTM-D1762, 1984 (ASTM, 1984).

4.3. Preparação de FCAs

As FCAs foram preparadas a partir de um processo de pirólise lenta (baixa taxa de aquecimento). Quantidades de 4,00 g da FA foram misturadas com certo volume de H₃PO₄ em três diferentes razões de impregnação: 1:1; 2:1 e 3:1 (v:m), dentro de um reator horizontal de aço inoxidável com tampas e orifícios para conexão de entrada de gás inerte (N₂). A mistura foi mantida em estufa a 65°C por 24 horas e em seguida, colocada em forno mufla com programação de aquecimento de 2 horas a 300°C e 1 hora a 500°C, sob fluxo de N₂ de 100 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹. Após o arrefecimento, o material foi inicialmente lavado com solução de NaOH (1,0 mol L⁻¹) e água destilada até alcançar o valor de pH ≈ 7,0. Após o processo de lavagem, os materiais obtidos foram secos à 100°C por 24 horas e devidamente armazenados para posteriores análises. Os materiais obtidos a partir das razões 1:1, 2:1 e 3:1 foram designados como FCA1, FCA2 e FCA3, respectivamente. O rendimento das FCAs foi calculado a partir razão da massa final pela massa inicial do material precursor.

4.4. Caracterização da FCAs

4.4.1. Caracterização textural

As características texturais das FCAs foram determinadas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K, utilizando um adsortômetro da marca *QuantaChrome Nova 1200e*. A área superficial BET (S_{BET}) foi determinada pela

1 equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando a faixa de pressão relativa (P/P_0)
2 entre 0,05 e 0,20. O volume total de poro (V_T) foi definido como a quantidade máxima
3 de N_2 adsorvido na pressão relativa $P/P_0 = 0,99$. O volume de microporos (V_μ) foi
4 determinado utilizando o método DeBoer (Schneider, 1995) e o volume de mesoporos
5 (V_m) calculado pela diferença entre os valores de V_T e V_μ . O diâmetro médio de poro
6 (D_P) foi calculado pela relação $4V_T/S_{BET}$ e a distribuição de poros analisada pelo método
7 de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (Musa et al., 2010).

9 4.4.2. Caracterização morfológica e estabilidade térmica

10 A morfologia dos materiais foi avaliada a partir de análises de microscopia
11 eletrônica de varredura (MEV), usando um microscópio eletrônico *Shimadzu* modelo
12 *SuperScan SS-550*. Para análise, as amostras foram metalizadas, tornando possível
13 identificar a distribuição das fibras de carbono nos materiais.

14 A estabilidade térmica dos materiais foi investigada a partir da análise de TG
15 utilizando um analisador termogravimétrico *Netzsch*[®] (*PG/2/G Luxx*) sob fluxo de N_2 de
16 30 mL min^{-1} a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, partindo da temperatura
17 ambiente até 800°C .

19 4.4.3. Caracterização química de superfície

20 As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de
21 Fourier (FT-IR) foram realizadas utilizando um equipamento *Shimadzu IRTracer-100*.
22 Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} e uma taxa de aquisição de 32
23 scans min^{-1} , numa faixa de varredura de 4000 à 500 cm^{-1} . As análises foram realizadas a
24 partir da preparação das amostras com pastilhas de KBr.

25 As quantidades de grupos ácidos oxigenados nas FCAs foram determinadas a
26 partir do método de titulação Boehm (Boehm, 1994). Os valores de pH de superfície
27 dos materiais foram determinados utilizando a metodologia do pH no ponto de carga
28 zero (pH_{pcz}) (Noh e Schwarz, 1990).

31 4.4.3.1. Método de titulação Boehm

32 Para investigar as quantidades de grupos ácidos oxigenados nas FCAs, foram
33 preparadas e padronizadas soluções de HCl $0,0250 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $0,0250 \text{ mol L}^{-1}$,
34 Na_2CO_3 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ e NaHCO_3 $0,0250 \text{ mol L}^{-1}$. Alíquotas de $25,0 \text{ mL}$ das soluções
preparadas foram colocadas em contato com $25,0 \text{ mg}$ da FCA, dentro de tubo falcon, e

1 agitados em uma incubadora shaker a 200 rpm por 1440 min. Posteriormente as
2 soluções foram filtradas e realizou-se titulação potenciométrica.

3 4 4.4.3.2. *pH no ponto de carga zero*

5 Os valores de pH de superfície dos materiais foram determinados adicionando-se
6 em balões volumétricos de 50 mL, 5 mL de NaCl 0,1 mol L⁻¹ e completados com água
7 destilada, os quais tiveram os valores de pH ajustados de 2,0 a 9,0, usando soluções de
8 HCl e NaOH (0,1 mol L⁻¹). Alíquotas de 25,0 mL das soluções foram colocadas em
9 contato com 0,10 mg de FCAs, dentro de tubo falcon, e agitados em uma incubadora
10 shaker a 200 rpm por 1440 min. O pH final das soluções foram determinados com o
11 auxílio de um pHmetro.

12 13 4.4.4. *Análises de DRX e espectroscopia Raman*

14 A cristalinidade das FCAs foi avaliada a partir da análise de difração de Raio-X.
15 Os difratogramas de Raios-X foram coletados em um difratômetro convencional
16 *Shimadzu*, modelo *XRD-7000*, o qual operou com uma fonte de radiação Cu K α ($\lambda =$
17 1,540598) com um ângulo de difração, 2θ , variando de 2 a 80° com um passo de 0,02°
18 min⁻¹.

19 Os espectros Raman foram obtidos a partir de um microscópio Raman
20 dispersivo, modelo *Senterra* da marca *Bruker*, com uma fonte de excitação operando no
21 comprimento de onda (λ) de 633 nm, com potência de 20mW, resolução de 9-15 cm⁻¹,
22 fenda de 25x1000 μ m, taxa de aquisição de 10 scans min⁻¹ e tempo de integração de 3 s.
23 Os espectros foram obtidos na faixa de varredura entre 4000 e 400 cm⁻¹.

24 25 4.5 *Estudos de adsorção*

26 4.5.1. *Efeito do pH na adsorção da CFN*

27 A influência do pH na adsorção de CFN sobre a FCA1 foi investigada a partir de
28 soluções de 400 mg L⁻¹, os quais tiveram os valores de pH ajustados de 2,0 a 9,0,
29 usando soluções de HCl e NaOH (1,0 mol L⁻¹). Alíquotas de 25,0 mL da solução de
30 CFN foram colocadas em contato com 25,0 mg da FCA, dentro de tubo falcon, e
31 agitados em uma incubadora shaker a 200 rpm por 360 min. As concentrações
32 remanescentes de CFN foram determinadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis
33 (*Agilent, Cary 60*) no comprimento de onda (λ_{max}) de 273 nm, com o auxílio de uma

1 curva de calibração. A quantidade máxima adsorvida (Q_m) para cada valor de pH (em
2 mg g^{-1}) foi calculada a partir da Equação (18):

$$3 \quad Q_{max} = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad \text{Equação (18)}$$

5
6 Em que C_0 e $C_{e,t}$ (mg L^{-1}) são as concentrações inicial e final remanescente de CFN, V
7 (L) é o volume da solução e m (g) é a massa utilizada do adsorvente.

8 9 4.5.2. Cinéticas de adsorção

10 As curvas cinéticas foram obtidas utilizando diferentes concentrações iniciais de
11 CFN (100 mg L^{-1} , 400 mg L^{-1} e 500 mg L^{-1}) em pH natural da solução (5,80). Alíquotas
12 de 25,0 mL da solução de CFN foram colocadas em contato com 25,0 mg da FCA,
13 dentro de tubo falcon, e agitados em uma incubadora shaker a 200 rpm em tempos
14 variando entre 2,5 a 240 min (2,5; 5; 10; 15; 20; 30; 60; 90; 120; 150; 180 e 240).
15 Posteriormente as soluções foram filtradas e as respectivas concentrações
16 remanescentes de CFN foram determinadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis
17 (Agilent, Cary 60) no comprimento de onda (λ_{max}) de 273 nm, com o auxílio de uma
18 curva de calibração, cuja quantidade máxima adsorvida de CFN no tempo t (q_t) foi
19 determinada utilizando a Equação 19.

$$20 \quad q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad \text{Equação (19)}$$

22
23 Em que C_0 é concentração inicial, C_t (mg L^{-1}) concentração remanescente de CFN no
24 tempo t , V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa utilizada do adsorvente.

25 26 4.5.3. Isotermas de adsorção

27 As isotermas de adsorção foram obtidas variando as concentrações de CFN de
28 50 a 500 mg L^{-1} em pH natural da solução (5,80). Alíquotas de 25,0 mL das soluções
29 preparadas de CFN foram colocadas em contato com 25,0 mg da FCA, dentro de tubo
30 falcon, e agitados em uma incubadora shaker a 200 rpm por 240 min. Posteriormente as
31 soluções foram filtradas e as respectivas concentrações remanescentes de CFN foram
32 determinadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Agilent, Cary 60) no
33 comprimento de onda (λ_{max}) de 273 nm, com o auxílio de uma curva de calibração. A

1 quantidade máxima adsorvida de CFN no tempo t (q_t) foi determinada utilizando a
2 Equação 20.

$$3 \quad q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Equação (20)}$$

4
5 Em que C_0 é concentração inicial, C_e (mg L^{-1}) concentração remanescente de CFN no
6 equilíbrio, V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa utilizada do adsorvente.

7

8 4.5.4. Ajustes dos modelos cinéticos e isotérmicos

9 Os modelos não-lineares e o modelo linear de difusão intrapartícula foram
10 ajustados aos dados experimentais usando o software Origin 9.0[®]. O melhor ajuste dos
11 modelos isotérmicos e cinéticos foram avaliados através do coeficiente de determinação
12 (R^2) e do desvio padrão normalizado Δq_e (%), calculado através da Eq. (21), em que
13 $q_{e,exp}$ e $q_{e,cal}$ (mg g^{-1}) são a capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente e
14 calculada, respectivamente, e n é o número de experimentos.

15

$$16 \quad \Delta q_e (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum [(q_{e,exp} - q_{e,cal}) / q_{e,exp}]^2}{n-1}} \quad \text{Equação (21)}$$

17

18

19 4.5.5. Termodinâmica de adsorção

20 A fim de avaliar o efeito da temperatura na adsorção de CFN, 25 mL de solução
21 de CFN 500 mg L^{-1} foram colocadas em contato com 25,0 mg da FCA, dentro de tubo
22 falcon, submetendo à agitação constante de 200 rpm por 360 minutos, nas temperaturas
23 de 25, 35, 45 e 55°C. Os parâmetros termodinâmicos foram calculados pelas seguintes
24 equações (Peydayesh e Rahbar-Kelishami, 2015), em que ΔG (kJ mol^{-1}) é a variação da
25 energia livre de Gibbs, ΔH (kJ mol^{-1}) é a variação de entalpia, ΔS ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) é a
26 variação de entropia, R ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) é a constante universal dos gases e T (K) é a
27 temperatura.

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ \Delta G &= -RT \ln K_e \\ \ln K_e &= \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \\ K_e &= \frac{q_e}{C_e} \end{aligned}$$

1 Os valores de ΔG foram calculados a partir dos valores de K_e para cada
2 temperatura e os valores de ΔH e ΔS foram calculados a partir da inclinação e
3 intercepção da reta de $\ln K_e$ versus $1/T$, respectivamente.

4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

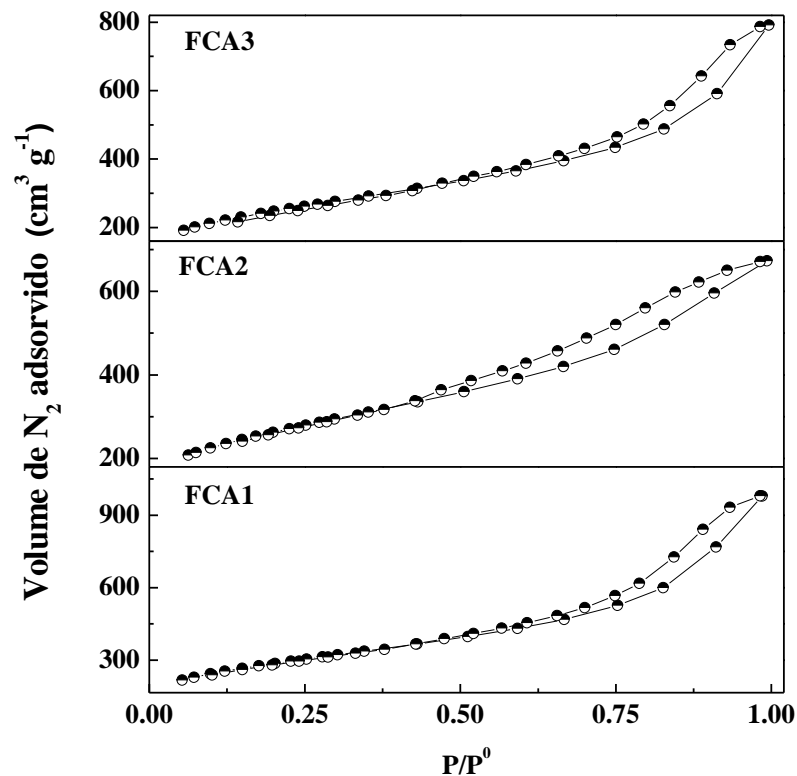
5.1. Análise centesimal e rendimento

A FA apresentou teores de umidade de 13,76 %; cinzas 4,52 %; material volátil 91,83 % e carbono fixo 3,65 %. O alto teor de material volátil e o baixo teor de cinzas de um material precursor são características desejáveis para preparação de carvões ativados (Yorgun e Yildiz, 2015). Assim sendo, a FA é um precursor em potencial para a obtenção de FCAs.

As FCAs apresentaram valores com rendimentos de 48 % para FCA1, 43 % para FCA2 e 41 % para FCA3. De acordo com os resultados, os valores de rendimentos foram maiores do que o teor de carbono fixo do precursor. Isto ocorre, pois a presença de ácido fosfórico durante a ativação promove reações com a matriz do carbono (desidratação, despolimerização e degradação) o que leva ao aumento do rendimento do material (Prahas et al., 2008). Adicionalmente, pode ser constatado que o aumento da razão de impregnação do agente ativamente promove uma diminuição do rendimento. Durante o processo de ativação, o ácido reage com o precursor liberando materiais voláteis, assim, o aumento da razão de impregnação favorece o processo de gaseificação de átomos de carbono de superfície, promovendo um aumento da perda de peso e diminuição do rendimento do material (Yorgun e Yildiz, 2015).

1 5.1.1 Propriedades texturais das FCAs

2 A Figura 9 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das FCAs.



3

4

Figura 9. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K da FCAs.

5

6 De acordo com a classificação da IUPAC, as isotermas das FCAs podem ser
7 classificadas como sendo do tipo *IV*, que são características de materiais mesoporosos
8 (Zhang et al., 2015). Para este tipo de isoterma, pode ser observado com o aumento da
9 pressão relativa há um acréscimo significativo da quantidade de N₂ adsorvido. Em
10 pressões relativas de aproximadamente 0,35, o preenchimento dos poros está
11 relacionado à formação de monocamada de N₂ adsorvido nos microporos, e logo após,
12 há a formação de multicamadas e o preenchimento dos mesoporos. Adicionalmente, o
13 processo de dessorção apresenta uma histerese do tipo *H3*, que é característica do
14 processo de condensação capilar observado em materiais mesoporosos (Zhang et al.,
15 2015).

16 A Figura 10 mostra a distribuição de poros das FCAs. Como pode ser observado,
17 os materiais apresentaram a maioria dos poros no intervalo de 25 a 50 Å (2,5 a 5,0 nm),
18 confirmando a característica de mesoporosidade dos materiais.

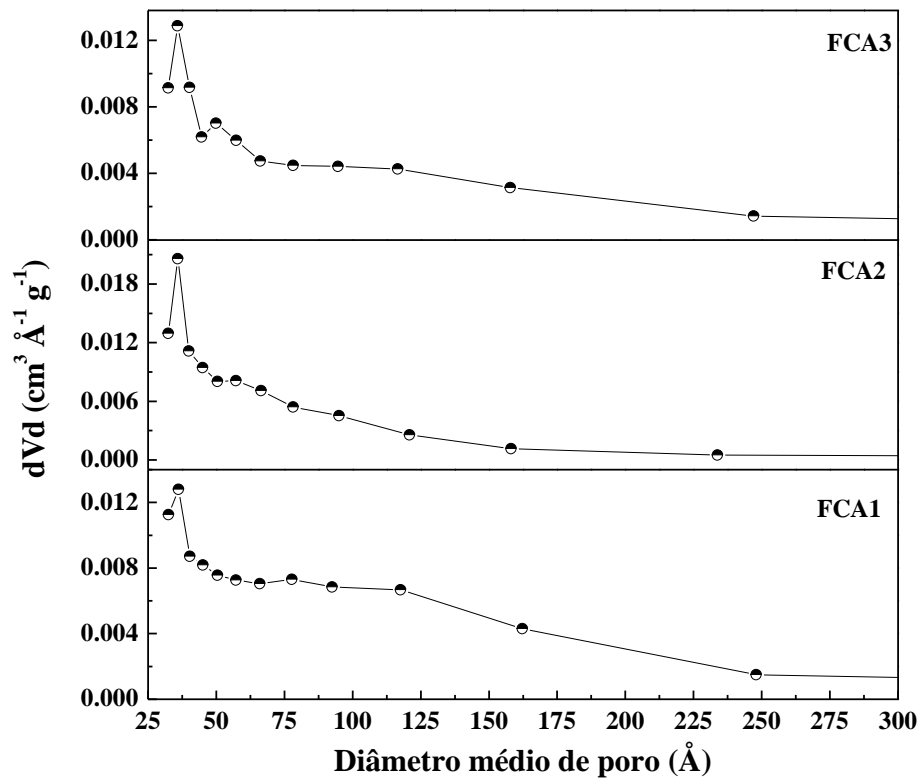


Figura 10. Distribuição de poros (obtida pelo método BJH) da FCAs.

As propriedades texturais dos materiais são apresentadas na Tabela 3. A partir dos resultados pode ser constada a eficiência do processo de ativação ao comparar o valor de S_{BET} ($24,96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) da fibra carbonizada (FC) (submetida às mesmas condições de pirólise e sem a presença de ácido) com os valores das FCAs. As FCAs apresentaram valores de S_{BET} de 1031, 946 e $887 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a FCA1, FCA2 e FCA3, respectivamente, indicando que o aumento da razão de impregnação promove uma diminuição da área superficial dos materiais. Adicionalmente, as FCAs apresentaram elevados valores de V_m com D_p de 5,87 nm para FCA1, 4,40 nm para FCA2 e 5,51 nm para FCA3.

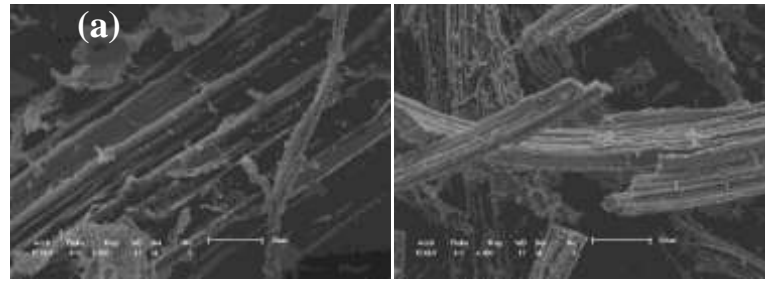
Tabela 3. Propriedades texturais de FC e das FCAs.

Propriedades texturais	FC	FCA1	FCA2	FCA3
S_{BET} – Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	24,96	1031	946	887
V_T – Volume total de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,0108	1,52	1,04	1,22
V_μ – Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0	0,045	0,269	0,126
V_m – Volume de mesoporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,0108	1,47	0,77	1,10
$V_\mu/V_T \times 100$ – Percentual de microporos (%)	0	2,96	25,86	10,33
$V_m/V_T \times 100$ – Percentual de mesoporos (%)	100	97,04	74,14	89,67
D_P – Diâmetro médio de poro (nm)	17,25	5,87	4,40	5,51

5.1.2. Caracterização morfológica e estabilidade térmica

As morfologias da FA, FC e FCAs foram analisadas a partir das imagens de MEV, as quais são apresentadas na Figura 11. A imagem da FA (Figura 11a) mostra fibras longitudinais na forma de feixes, com morfologia compacta e marcas transversais, típicas de fibras lignocelulósicas (Vikcevic et al., 2015; Li et al., 2015). Após o tratamento térmico, a FC (Figura 11b) apresentou características semelhantes à da FA, porém podem ser observadas algumas cavidades distribuídas de forma aleatória, típicas de materiais carbonizados. Após o processo de ativação, as FCA1 e FCA2 (Figura 11c,d) apresentaram uma superfície mais irregular, porém manteve as características de material fibroso, o que não foi observado para a FCA3 (Figura 11e). A ausência das fibras para FCA3 pode ser devido à liberação de alcatrão durante o processo de ativação com o ácido fosfórico em baixas temperaturas. O alcatrão pode atuar como ligante, preenchendo os espaços entre as fibras durante o aumento da temperatura do processo de ativação, promovendo a aglomeração das fibras anteriores. Tal aglomeração, com o uso de maiores razões de impregnação do agente ativante, está em concordância com o trabalho realizado por Rosas et al., (2009). Assim, embora o uso de razões de impregnação elevadas geralmente aumenta o desenvolvimento de porosidade, para a obtenção de FCAs a utilização de grande quantidade é prejudicial, uma vez que morfologia fibrosa é perdida.

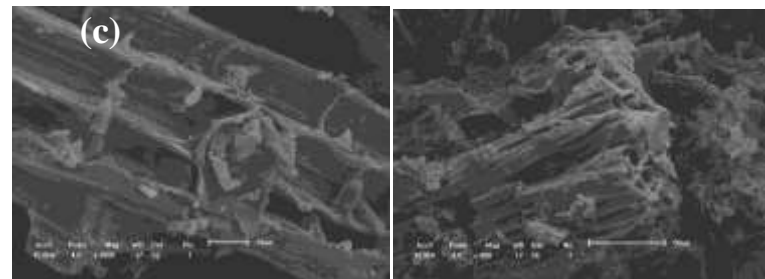
1



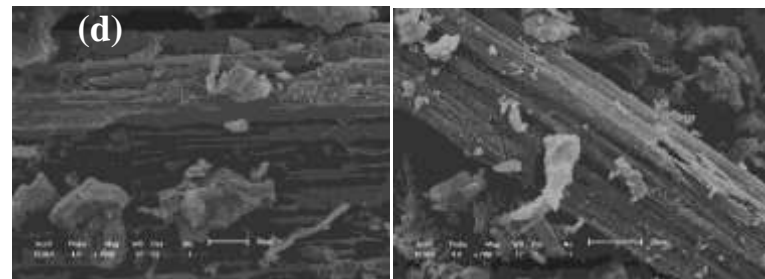
2



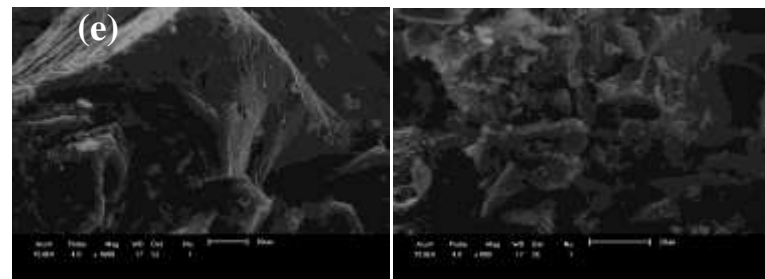
3



4



5



6

7 **Figura 11.** Imagens de MEV obtidas para fibra *in natura* (FA) (a), fibra carbonizada
8 (FC) (b), FCA1 (c); FCA2 (d); FCA3 (e).

9

10

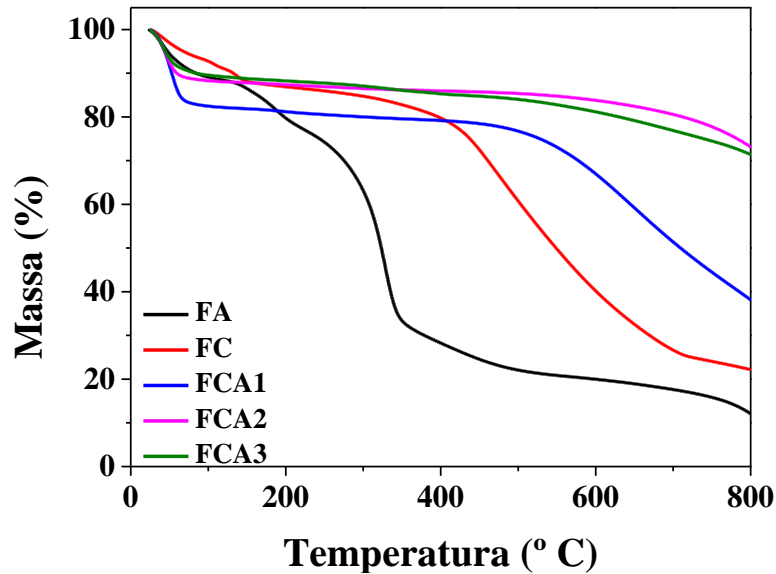
11

12

13

1 As curvas de TG da FA, FC e FCAs são apresentadas na Figura 12.

2



3

4 **Figura 12.** Curvas de TG para a fibra da folha de abacaxizeiro *in natura* (FA), fibra
5 carbonizada (FC) e FCAs.

6

7 A partir dos resultados pode ser observado que em temperaturas próximas de
8 100°C há uma pequena perda de massa para todos os materiais, que está relacionada
9 com a presença de umidade nas amostras. O TG da FA mostra que ocorreu uma perda
10 de massa de aproximadamente 59 % entre 120 a 380°C, a qual pode ser atribuída a
11 degradação da celulose, hemicelulose e lignina (Elizalde-Gonzalez e Hernández-
12 Montoya; 2009).

13

14 O TG da FC apresentou uma perda de massa de 55 % entre 380 e 700°C, que
15 pode estar relacionada com a degradação de parte do conteúdo de celulose,
16 hemicelulose e lignina ainda presente no material. A FA apresenta alto percentual de
17 celulose (81,27%), seguido da hemicelulose (12,31%) e lignina (3,46%) (Cherian, et al.,
18 2010). Adicionalmente, pode ser observado que FCAs apresentaram maior estabilidade
19 térmica com o aumento da razão de impregnação. A FCA1 apresentou uma perda
20 significativa de massa após 500°C, possivelmente devido à volatilização de compostos
21 como CO. Por outro lado, as FCA2 e FCA3 mostraram uma pequena perda de massa
22 após 700°C, a qual está relacionada à decomposição de compostos de fósforo (P₂O₅)
23 presentes na matriz carbonácea, produzidos durante a etapa de ativação (Zhu et al.,
2016). Com a maior razão de impregnação, ligações C-PO₃ e C-P encontram-se na

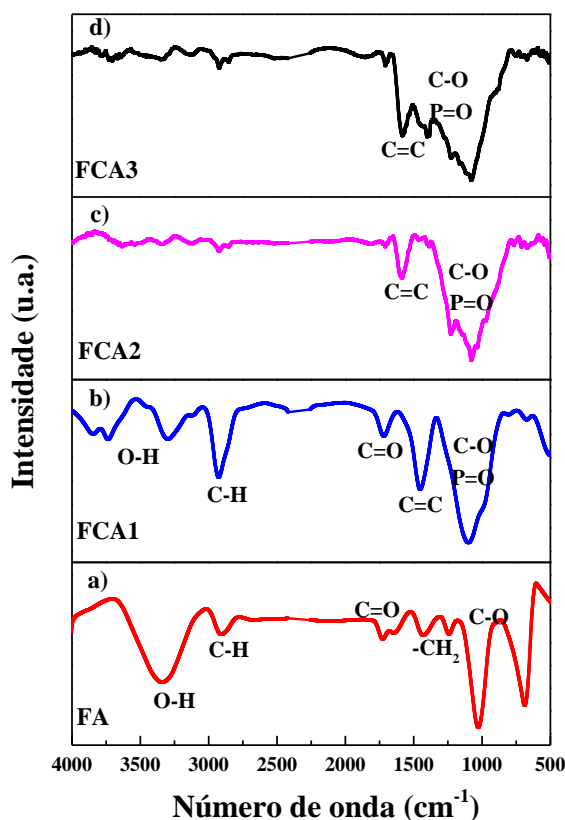
1 superfície dos materiais e estas, por sua vez, são responsáveis por manter a estabilidade
2 térmica dos materiais (Rosas et al., 2009), dificultando a degradação das FCA2 e FCA3
3 em comparação a FCA1.

4

5 5.2. Caracterização química de superfície

6

7 A análise de FT-IR fornece informações sobre os grupos funcionais presentes
8 nas superfícies dos materiais. A Figura 13 apresenta os espectros de FT-IR da FA e
9 FCAs.



10

11 **Figura 13.** Espectros de FT-IR para os materiais FA (a), FCA1 (b), FCA2 (c) e
12 FCA3 (d).

13

14 Os compostos de celulose e hemicelulose da FA são responsáveis pela maioria
15 dos grupos funcionais oxigenados presentes no espectro, uma vez que possuem grupos
16 hidroxilo, éter e carbonila em suas estruturas (Hendawy, 2006). Como mostrado na
17 Figura 13a, o amplo pico em 3354 cm⁻¹ pode ser atribuído ao estiramento da ligação
18 O-H e a banda em 2976 cm⁻¹, à ligação simples C-H de alongamentos vibracionais de

1 grupos metilo, metileno ou metóxi (Emeka et al., 2014). As bandas em 1730 e 1625
2 cm^{-1} correspondem aos grupos acetil e ligação C=O, característicos da hemicelulose
3 (Neto et al., 2013; Köseoglu e Basar, 2015). O pico em 1428 cm^{-1} é característico da
4 vibração do grupo $-\text{CH}_2$, presente na lignina e na celulose (Dai et al., 2011). As bandas
5 na região de $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ são características de alongamento vibracional da ligação
6 C–O de ácidos carboxílicos e álcoois (Köseoglu e Basar, 2015). O pico em 614 cm^{-1}
7 pode estar associado com a deformação angular fora do plano de derivados do
8 aromáticos (Mahamad et al., 2015).

9 Após a etapa de ativação, pode ser observado que algumas bandas dos espectros
10 de FT-IR das FCAs diminuíram de intensidade enquanto outras não foram observadas,
11 quando comparado com o espectro da FA. As bandas que desapareceram, na grande
12 maioria, estão relacionadas às estruturas da celulose e lignina, uma vez que a ativação
13 com o ácido fosfórico resultou em uma decomposição térmica destes compostos
14 orgânicos (Yang et al., 2011). A banda de absorção entre $3700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ presente no
15 espectro da FCA1, corresponde a estiramentos vibracionais de ligações simples O–H de
16 celulose, pectina, absorção de água, hemicelulose e lignina (Köseoglu e Basar, 2015).
17 Pode ser observado que o aumento da razão de impregnação promoveu a perda de
18 intensidade destas bandas. Isto indica que alguns ácidos carboxílicos e grupos fenólicos
19 não foram totalmente removidos no processo de ativação realizado com a menor razão
20 de impregnação. O pico em 2911 cm^{-1} é observado no espectro do FCA1, FCA2 e
21 FCA3, e pode ser atribuído aos grupos metílicos (Nabais et al., 2010). Uma pequena
22 banda na região de 1722 cm^{-1} , observada somente no espectro da FA e FCA1, pode ser
23 atribuída a alongamentos vibracionais da ligação C=O de grupos carboxílicos de
24 pectina, hemicelulose e lignina (Köseoglu e Basar, 2015).

25 Nos espectros da FCA1, FCA2 e FCA3 podem ser observadas bandas em 1453,
26 1557 e 1581 cm^{-1} , respectivamente. Estas bandas são características da vibração da
27 ligação C=C, que pode ser atribuído à presença de anéis aromáticos na estrutura do
28 material (Köseoglu e Basar, 2015). As bandas na região de $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ são
29 geralmente encontradas em carbonos oxidados e atribuídas a alongamentos de ligações
30 C–O em ácidos, álcoois, fenóis, éteres e ou grupos ésteres (Benadjemia et al., 2011; Xu
31 et al., 2014). No entanto, também podem ser atribuídas a compostos contendo fósforo,
32 uma vez que são características de alongamentos de hidrogênio ligado a P=O em um
33 éster fosfato, ligação O–C em P–O–C ou ligação P=OOH (Xu et al., 2014; Lim et al.,
34 2015). O pico em 1123 cm^{-1} , presente no espectro de FCA1 pode ser atribuído grupos

1 P=OOH de fosfatos e polifosfatos e também ao alongamento vibracional da ligação P–
2 O–C em aromáticos (Xu et al., 2014). E a banda em 1065 e 1088, presente no espectro
3 da FCA2 e FCA3, respectivamente, pode ser atribuída a P⁺–O⁻ em ésteres fosfatos e à
4 vibração simétrica em cadeia de P–O–P em polifosfatos.

5 O ácido fosfórico apresentou um forte efeito sobre a estrutura química das
6 FCAs, uma vez que os espectros de FT-IR indicam que os materiais carbonáceos
7 produzidos são ricos em grupos funcionais de superfície (anéis aromáticos, fenóis,
8 éteres, ésteres fosfatos e polifosfatos), sugerindo que o agente ativante introduz
9 funcionalidades oxigenadas nestes materiais (Yang et al., 2011; Lim et al., 2015).

10 Os grupos funcionais de superfície afetam a carga de superfície e
11 conseqüentemente a capacidade de adsorção dos materiais (Islam et al., 2015). Estes
12 grupos são divididos em ácidos e básicos, os quais contribuem significativamente para o
13 processo de adsorção, uma vez que fornecem seletividade em relação ao adsorbato. O
14 método Boehm foi empregado a fim de determinar os grupos químicos presentes na
15 superfície das FCAs. Este método fornece informações quantitativas e qualitativas em
16 relação à quantidade total de grupos básicos e as quantidades de grupos ácidos
17 (carboxílicos, fenólicos e lactônicos).

18 Os resultados da titulação de Boehm estão listados na Tabela 4.

19

20 **Tabela 4.** Grupos funcionais de superfície do FCA1, FCA2 e FCA3.

21

Grupos funcionais de superfície (mmol g⁻¹)					
Material	Grupos ácidos			Grupos básicos	
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	Total	
FCA1	0,334	0,061	0,347	0,742	0,592
FCA2	0,106	0,329	0,322	0,757	0,381
FCA3	0,217	0,235	0,518	0,970	0,276

22

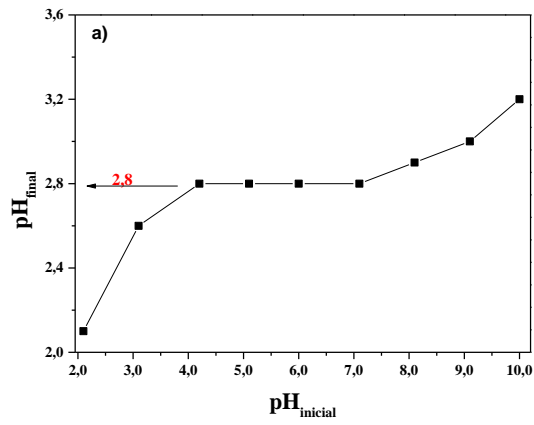
23

24 De acordo com os resultados, pode ser observado que as superfícies das FCAs são
25 compostas majoritariamente de grupos ácidos. O aumento da razão de impregnação
26 promoveu um aumento na quantidade de grupos funcionais ácidos e uma diminuição

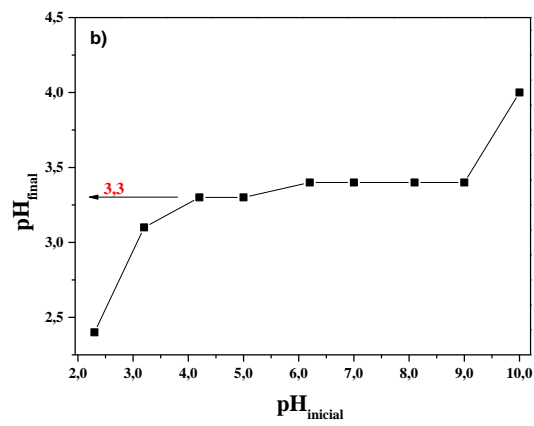
1 dos básicos, indicando que houve mudanças significativas na funcionalização da
2 superfície dos materiais.

3 O pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) pode ser definido como o pH no qual a carga
4 líquida de superfície do material é igual a zero (Essadoh et al., 2015) e fornece
5 informações semi-quantitativas relacionadas as propriedades químicas da superfície do
6 material (acidez e basicidade). Graficamente, o valor de pH_{pcz} corresponde ao valor
7 quando o pH_{final} torna-se constante (Ould-Idriss et al., 2011). A Figura 14 mostra os
8 gráficos e os valores de pH_{pcz} obtidos para os materiais FCAs.

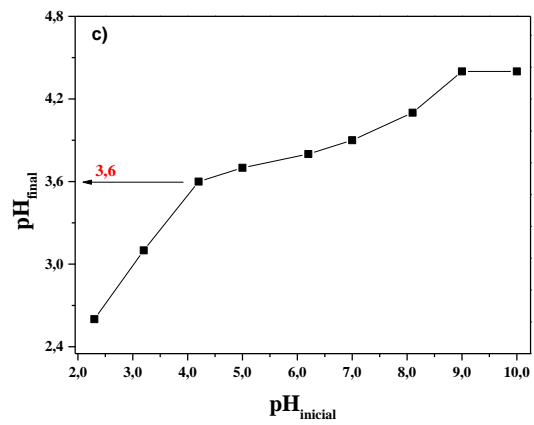
9 A partir da Figura 14 pode ser visto que FCA1, FCA2 e FCA3 apresentaram
10 valores de pH_{pcz} de 2,8, 3,3 e 3,6, respectivamente, indicando caracteres ácidos para os
11 materiais, o que está em concordância com os dados do método Boehm. Os baixos
12 valores do pH_{pcz} indicam que a superfície dos materiais estará carregada negativamente
13 em uma ampla faixa de pH. Para valores de $\text{pH}_{\text{solução}} > \text{pH}_{\text{pcz}}$, a superfície das FCAs
14 estarão carregadas negativamente e em valores de $\text{pH}_{\text{solução}} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, as superfícies
15 estarão carregadas positivamente.



1



2



3

4

5

Figura 14. Gráficos de pH_{pcz} obtidos para a FCA1 (a), FCA2 (b) e FCA3 (c).

6

7

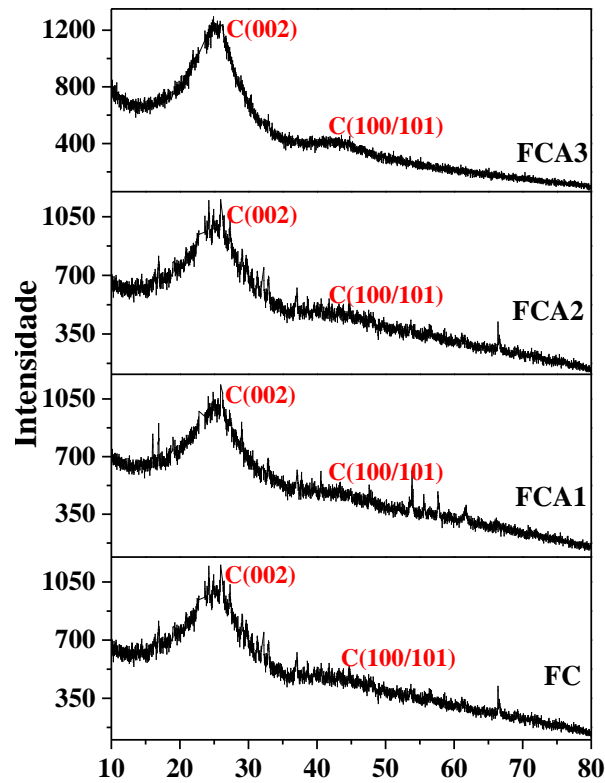
8

9

10

1 5.3. Análises de DRX e espectroscopia Raman

2 A cristalinidade da estrutura dos materiais foi investigada através dos
3 difratogramas de raio-X apresentados na Figura 15.



4

5

Figura 15. Difratogramas de raios-X da FC e FCAs.

6

7 A partir da figura, é possível identificar dois picos na FC e FCAs. O pico largo
8 em 26° pode ser atribuído ao plano de reflexão C(002), característico de estrutura
9 carbônica desorganizada de aromáticos (Yürüm e Sakintuna, 2006), enquanto o pico em
10 43,4°, pode ser atribuído ao plano C(100/101) de carbono grafítico (Cazetta et al.,
11 2016). Desta forma, de acordo com a literatura, a presença de ambos os picos podem
12 indicar carbono grafítico na estrutura dos materiais (Ioannidou et al., 2010; Ma e
13 Ouyang, 2013). Além disso, as intensidades do sinal característico de carbono grafítico
14 dos materiais preparados são análogas, indicando que a estrutura dos mesmos são
15 semelhantes (Ioannidou et al., 2010).

16

17

A elucidação do caráter grafítico da FC e das FCAs foi realizada a partir da espectroscopia Raman e os respectivos espectros são apresentados na Figura 16.

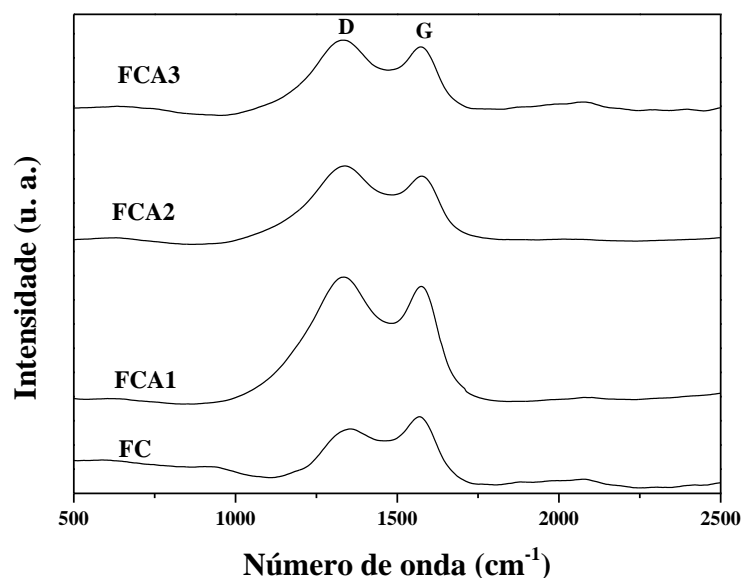


Figura 16. Espectros de Raman da FC e FCAs.

Os espectros da Figura 16 apresentam duas bandas características em 1338 cm^{-1} (banda D) e 1580 cm^{-1} (banda G). A banda D está associada com distorções e defeitos estruturais dos domínios sp^2 do carbono parcialmente desordenado e a banda G é característica do modo vibracional E_{2g} dos domínios gráficos do carbono sp^2 (Gao et al., 2015). A razão entre as intensidades das bandas D e G é analisada a fim de avaliar o grau de grafitação da estrutura carbônica. Os valores I_D/I_G foram de 0,75, 1,05, 1,04 e 1,02 para a FC, FCA1, FCA2 e FCA3, respectivamente. Estes valores mostram que a utilização do agente ativante H_3PO_4 promoveu um aumento na razão I_D/I_G e consequentemente um aumento no grau de desordem dos materiais carbonáceos, quando comparado com a FC, uma vez que ocorre a incorporação de novos átomos no retículo carbonáceo. O comportamento descrito acima tem sido relatado na literatura por outros pesquisadores que preparam materiais carbonáceos utilizando H_3PO_4 (Ncibi et al., 2014; Inal et al., 2015) e outros agentes ativantes (Inal et al., 2015; Bedin et al., 2016).

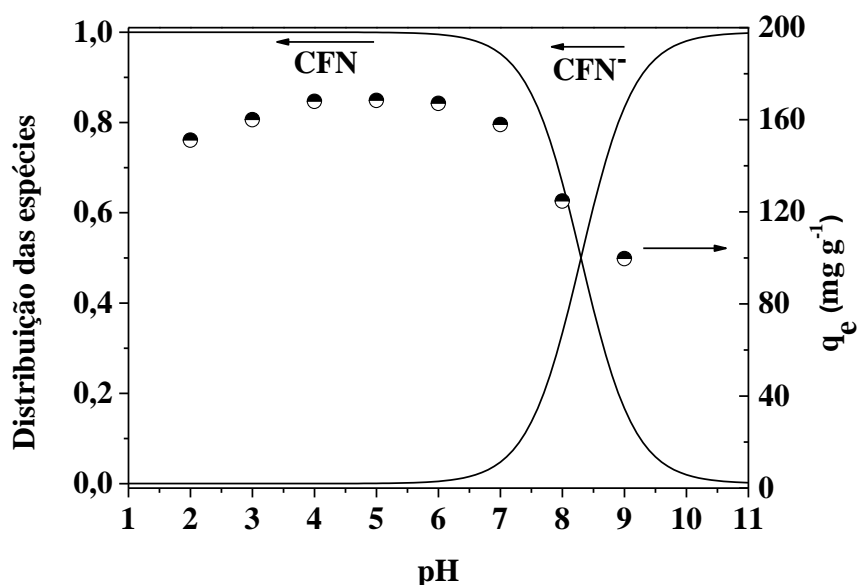
5.4. Estudos de adsorção da CFN sobre FCA1

A FCA1 foi selecionada para os estudos de adsorção da CFN, pois apresentou características de material fibroso, com elevada área superficial e rendimento, e menor consumo de reagente ativante.

1 5.4.1 Efeito do pH

2 O efeito do pH de adsorção é um parâmetro importante para entender a interação
3 entre adsorvente e adsorbato, uma vez que a variação de pH pode ocasionar mudanças
4 nas cargas de superfície e influenciar o grau de protonação dos grupos funcionais
5 presentes no material adsorvente.

6 A Figura 17 mostra a distribuição das espécies da CFN e a dependência da
7 capacidade de adsorção em relação ao pH da solução.



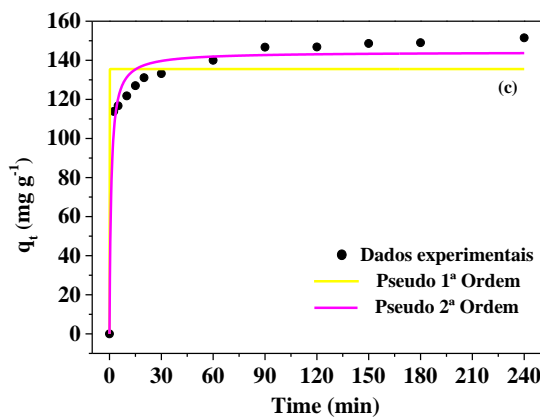
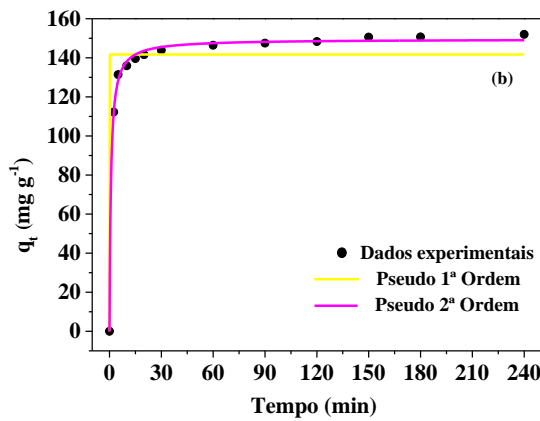
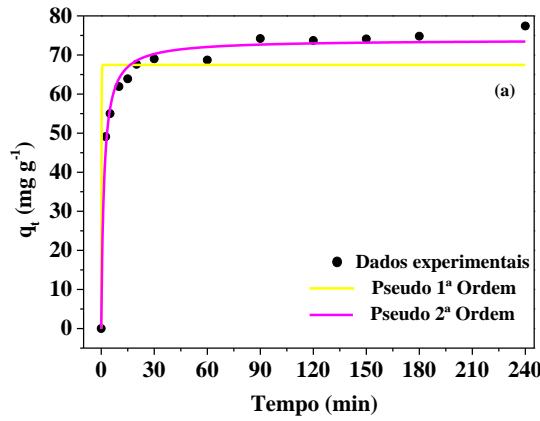
8
9 **Figura 17.** Efeito do pH na adsorção de CFN sobre FCA1.

10

11 As quantidades máximas adsorvidas da CFN foram maiores entre valores de pH
12 2,0 à 7,0 e diminuíram significante em valores de pH 8,0 e 9,0. A distribuição das
13 espécies mostra que para valores de pH da solução próximos a 6,0 a cafeína se encontra
14 na forma neutra (CFN), enquanto que em valores de pH maiores há a presença da
15 espécie aniônica (CFN⁻). O p*H*_{pcz} mostrou que a superfície do FCA1 encontra-se
16 carregada positivamente em valores de pH superiores a 2,8. Portanto, a adsorção da
17 CFN sobre a FCA1 é favorecida em valores de pH inferiores a 6,0, possivelmente
18 devido as interações π - π entre o anel heterocíclico da cafeína e os anéis aromáticos do
19 adsorvente e ligações de hidrogênio. Para valores superiores a 6,0, a capacidade de
20 adsorção diminui devido a repulsão que ocorre entre a superfície negativa da FCA1 e a
21 espécie CFN⁻. Assim sendo, o valor do pH natural da solução de CFN (5,80) foi
22 selecionado para estudos posteriores de adsorção, uma vez que está dentro da faixa de
23 melhor capacidade de adsorção.

1 5.4.2 Estudos cinéticos

2 Os modelos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem
3 foram ajustados aos dados experimentais da cinética de adsorção da CFN, em diferentes
4 concentrações iniciais, e são ilustrados na Figura 18.



8 **Figura 18.** Cinética de adsorção e ajustes dos modelos não lineares de pseudo-
9 primeira ordem e pseudo-segunda ordem para as concentrações de CFN de 100 mg L⁻¹
10 (a), 400 mg L⁻¹(b) e 500 mg L⁻¹(c).

1 Como pode ser observado na Figura 18, a cinética de adsorção para as soluções de
 2 concentração inicial de CFN de 100, 400 e 500 mg L⁻¹ o equilíbrio de adsorção foi
 3 alcançado em 90 min (Figuras 18a-c). Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros
 4 calculados a partir dos ajustes não lineares dos modelos cinéticos aos dados
 5 experimentais.

6 **Tabela 5.** Parâmetros cinéticos calculados a partir dos ajustes não lineares dos modelos
 7 de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

	Concentrações Iniciais (mg L ⁻¹)		
	100	400	500
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	77,4	152,0	151,5
Pseudo-1 ^a -ordem			
q_e (mg g ⁻¹)	67,45	141,7	135,5
k_1 (min ⁻¹)	9,129	27,27	26,22
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	615,8	3864,2	3552,8
R^2	0,8216	0,9241	0,8853
Δq_e (%)	15,15	9,22	10,43
Pseudo-2 ^a -ordem			
q_e (mg g ⁻¹)	73,91	149,5	144,3
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,00865	0,00807	0,00701
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	47,25	180,37	145,97
R^2	0,9862	0,9976	0,9702
Δq_e (%)	3,18	1,42	5,17

8

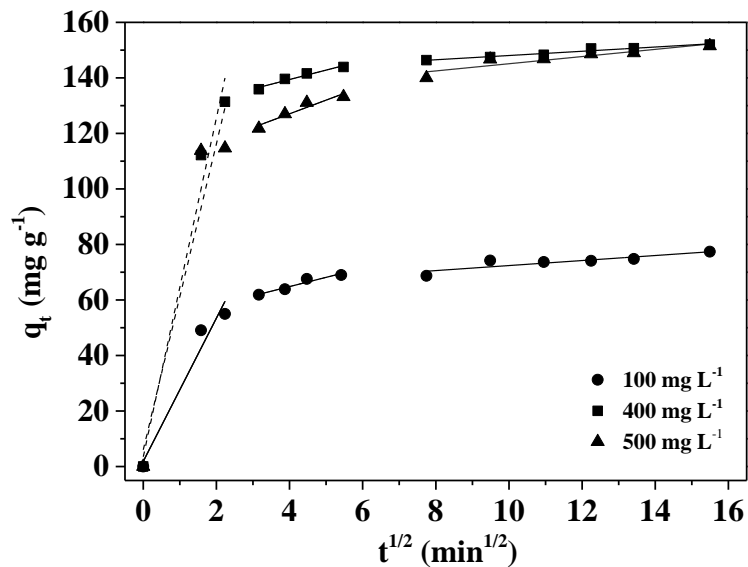
9

10 A partir da Tabela 5 é possível inferir que para as três cinéticas de adsorção com
 11 diferentes concentrações iniciais de CFN (100 mg L⁻¹, 400 mg L⁻¹ e 500 mg L⁻¹), o
 12 modelo de pseudo-segunda ordem melhor se ajustou aos dados experimentais, uma vez
 13 que este modelo apresentou maiores valores de R^2 e menores valores de Δq_e .
 14 Adicionalmente, pode ser observado que os valor de capacidade máxima de adsorção do
 15 modelo (q_e) foram semelhantes ao valor experimental ($q_{e,exp}$). O modelo cinético de
 16 pseudo-primeira ordem não se ajustou de forma satisfatória aos dados experimentais de
 17 nenhuma das cinéticas obtidas. Neste modelo, a taxa de adsorção é dependente do

1 número de sítios livres, desta forma, ela descreve satisfatoriamente somente processos
2 de adsorção em que o equilíbrio é alcançado entre 20 e 30 minutos (McKay et al.,
3 2014). Estes resultados estão em concordância com os observados por Torrellas et al.
4 (2015) e Pezoti et al. (2016) que investigaram a adsorção de poluentes emergentes em
5 carvões ativados.

6 De uma maneira geral, o mecanismo de adsorção entre adsorbato e adsorvente
7 envolve quatro etapas: (i) migração de adsorbato na superfície do adsorvente (difusão
8 em massa); (ii) difusão do adsorbato através da camada limite para a superfície do
9 adsorvente; (iii) transporte do adsorbato para os poros interiores do adsorvente (difusão
10 intrapartícula); (iv) adsorção de adsorbato sobre a superfície do adsorvente (Nethaji e
11 Sivasamy, 2011). Por meio do ajuste linear do modelo de difusão intrapartícula a
12 importância destas etapas podem ser investigadas (Bedin, 2015; Xiao et al., 2015).

13 A Figura 19 apresenta o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ para as concentrações de 300 mg
14 L^{-1} , 400 mg L^{-1} e 500 mg L^{-1} de CFN e, na Tabela 6 os respectivos parâmetros e
15 coeficientes de correlação.



16

17 **Figura 19.** Ajustes lineares para o modelo cinético de difusão intrapartícula para
18 as concentrações de CFN de 100 mg L^{-1} , 400 mg L^{-1} e 500 mg L^{-1} .

19

20 Como apresentado na Figura 19 as cinéticas de concentrações de 100 mg L^{-1} , 400
21 e 500 mg L^{-1} apresentaram três estágios. O primeiro estágio, de maior inclinação (k_{d1}) é
22 observado nas três concentrações. Este estágio é linear e inicia-se com rápida difusão na
23 superfície externa do adsorbato, ou seja, é referente à adsorção instantânea da CFN

1 sobre FCA1. O segundo estágio linear apresenta inclinação (k_{d2}) atenuada, uma vez que
2 há um aumento na taxa de adsorção, e pode ser atribuído à difusão intrapartícula. O
3 terceiro estágio, estágio de equilíbrio final, ocorre atenuação da difusão intrapartícula.
4 Este fato é devido à baixa concentração de soluto na solução e menor disponibilidade de
5 sítios disponíveis para adsorção (Valdivela e Kumar, 2005; Salman e Hameed, 2010).

6 De acordo com os resultados, é possível observar (Figura 19) que o processo
7 apresenta três estágios e as retas do segundo e terceiro estágio não passam pela origem,
8 ou seja, a linearidade do modelo nos processos não é satisfeita, e a cinética de adsorção
9 da CFN sobre FCA1 também sofre influência de outros fatores (Xiao et al., 2015).

10 A resistência à difusão (C) de cada estágio pode ser avaliada através do intercepto
11 C referente a cada estágio (Tabela 6). É possível observar que $C_1 < C_2 < C_3$, desta
12 forma, com o passar do tempo há um aumento à resistência da difusão interna, uma vez
13 que devido à etapa de adsorção instantânea, haverá diminuição da disponibilidade de
14 sítios disponíveis para adsorção em FCA1, além do que a CFN estará em baixa
15 concentração na solução (Valdivela e Kulmar, 2005).

16

17

18

19

20

21

22

23

1 **Tabela 6.** Parâmetros e coeficientes de determinação obtidos para o ajuste linear do modelo cinético de difusão intrapartícula.

2

	1º estágio			2º estágio			3º estágio		
	k_{d1}	C_1	R^2	k_{d2}	C_2	R^2	k_{d3}	C_3	R^2
100 mg L ⁻¹	25,79	1,89	0,9818	3,326	51,53	0,9684	0,904	63,36	0,8858
400 mg L ⁻¹	61,02	3,56	0,9534	3,387	125,87	0,9370	0,765	140,42	0,9462
500 mg L ⁻¹	55,11	6,04	0,8451	4,93	107,35	0,8845	1,294	132,14	0,8150

3 k é a constante de difusão intrapartícula (mg g⁻¹ min^{-1/2}) e C corresponde ao intercepto e relacionada a resistência à difusão (mg g⁻¹).

4

5

6

7

8

9

10

11

12

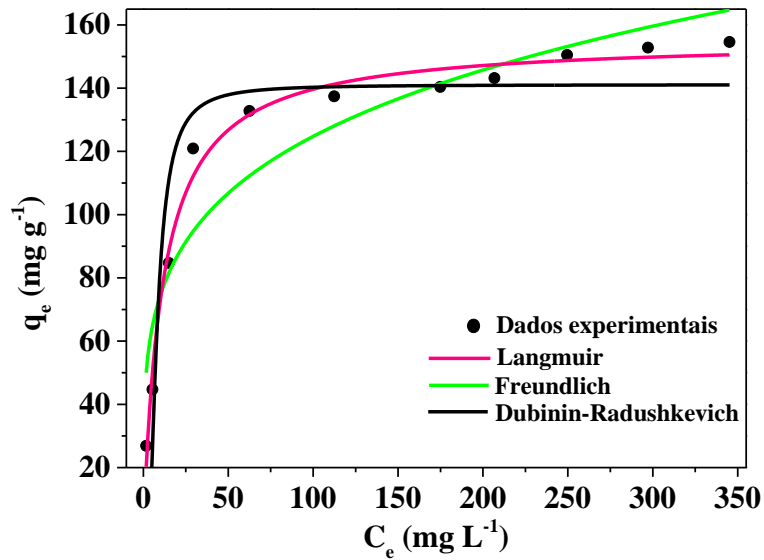
13

14

15

1 5.4.3. Isoterma de adsorção

2 Os modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich foram
3 ajustados aos dados experimentais da adsorção de CFN sobre a FCA1, os quais são mostrados na
4 Figura 20. Os parâmetros e coeficientes de determinação (R^2) são listados na Tabela 7.



5

6 **Figura 20.** Isoterma de adsorção e ajustes não lineares dos modelos de Langmuir,
7 Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

8

9

10

11

12

13

14

15

1 **Tabela 7.** Parâmetros, coeficientes de determinação e coeficiente de variação obtidos para os
 2 ajustes não lineares dos modelos isotérmicos.

3

Freundlich	Langmuir	D-R
$k_F = 44,37 \text{ mg g}^{-1}$	$Q_m = 155,50 \text{ mg g}^{-1}$	$q_m = 150,99 \text{ mg g}^{-1}$
$n_F = 4,46$	$K_a = 0,088 \text{ L mg}^{-1}$	$K_{DR} = 1,46 \times 10^{-3} \text{ mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$
		$E = 18,51 \text{ kJ mol}^{-1}$
$R^2 = 0,8852$	$R^2 = 0,9871$	$R^2 = 0,9648$
$\Delta q_e = 12,29$	$\Delta q_e = 3,04$	$\Delta q_e = 7,70$

4 Os valores do coeficiente de determinação (R^2) calculados para os três modelos, indicaram
 5 que o modelo de Langmuir melhor se ajustou aos dados experimentais do sistema estudado. A
 6 adsorção máxima, de acordo com este modelo, ocorre com a formação de monocamada e não há
 7 migração de moléculas de adsorção sobre a superfície do adsorvente (McKay et al., 2014). De
 8 acordo com os resultados (Tabela 7), os FCA1 apresentou valor de capacidade máxima de
 9 adsorção de monocamada (Q_m) de $155,50 \text{ mg g}^{-1}$. Através do parâmetro K_L obtido por meio do
 10 ajuste do modelo de Langmuir, é possível calcular o parâmetro R_L . Este apresentou valores de
 11 $0,00795$ a $0,074$, o que demonstra a favorabilidade e irreversibilidade do processo de adsorção da
 12 CFN sobre a FCA1 uma vez que os valores de R_L se encontraram entre 0 e 1 (Pathak e
 13 Mandavgane, 2015). Além disso, o valor de q_m calculado a partir do modelo foi de $150,99 \text{ mg g}^{-1}$,
 14 o qual está em concordância com o valor de q_{exp} encontrado ($154,6 \text{ mg g}^{-1}$).

15

16 5.4.4. Termodinâmica de adsorção

17 Através dos parâmetros termodinâmicos de adsorção é possível obter informações
 18 importantes relacionadas à energia do sistema e a distribuição das espécies no processo de
 19 adsorção (Zeng et al., 2014).

20 A Figura 21 apresenta o gráfico de $\ln K_e$ versus $1/T$ para adsorção de CFN na FCA1.

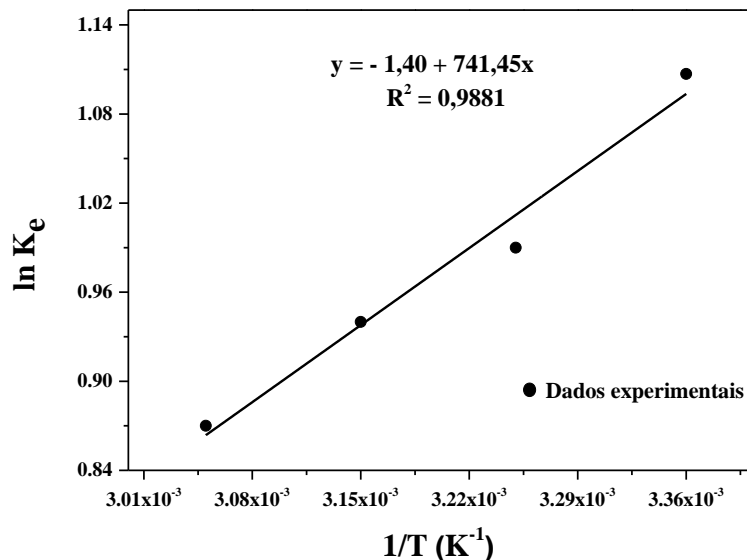


Figura 21. Gráfico de $\ln K_e$ versus $1/T$ para adsorção de CFN na FCA1.

Por meio deste, é possível observar que com o aumento do valor de $1/T$ (diminuição da temperatura) há um incremento no valor de $\ln K_e$, e, por conseguinte, um aumento no valor da constante de distribuição (K_e), indicando que em menores temperaturas a adsorção é favorecida.

Os parâmetros termodinâmicos da adsorção da CFN na FCA1 são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros termodinâmicos para adsorção de CFN na FCA1.

Temperatura (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	- 2,75		
308	- 2,53		
318	- 2,48	- 6,16	- 11,64
328	- 2,38		

Através dos valores de ΔG é possível estimar se o caráter da adsorção entre adsorvente e adsorbato é um processo químico ou físico. A fisiossorção é caracterizada por ligações fracas, tais como interações dipolo-dipolo, forças de dispersão, forças de indução e ligações de

1 hidrogênio, enquanto que a quimiossorção é devido às ligações fortes, e respectivos valores de
2 energia maiores. De acordo com a literatura, valores de energia livre de Gibbs característicos à
3 fisiossorção variam entre 40 e -20 kJ mol⁻¹. Por outro lado, valores entre -80 a -400 kJ mol⁻¹ vem
4 sendo relatados como característicos à quimiossorção (Zeng et al., 2014; Mushtaq et al., 2016).
5 Como pode ser observado na Tabela 8, os valores de ΔG variaram de -2,75 a -2,38 kJ mol⁻¹,
6 sugerindo que o mecanismo de adsorção da CFN em FCA1 também ocorre via fisiossorção.
7 Além disso, os valores decrescentes e negativos de ΔG em relação à temperatura indicam que
8 este é um processo de adsorção espontâneo, e que em temperaturas mais amenas a adsorção é
9 favorecida (Tonucci et al., 2015).

10 Além disso, outro parâmetro que pode ser analisado é a variação de entalpia (ΔH). Nesse
11 caso, para um mecanismo de adsorção ser considerado fisiossorção o valor de ΔH é de até -40 kJ
12 mol⁻¹, enquanto que a quimiossorção valores maiores que 80 kJ mol⁻¹ (Tonucci et al., 2015). Os
13 resultados apresentados na Tabela 8 mostram que o processo de adsorção da CFN em FCA1,
14 teve variação de entalpia de 6,16; desta forma, por ser um valor relativamente baixo, é
15 característico de fisiossorção, e que ocorre via ligação de hidrogênio, uma vez que a energia
16 associada a este tipo de interação/ligação é da ordem de 2 a 40 kJ mol⁻¹ (Site, 2001).
17 Adicionalmente, o valor de ΔH negativo confirma que o processo de adsorção é exotérmico,
18 concordando com a espontaneidade e influencia da temperatura sobre o processo de adsorção. O
19 valor negativo da variação de entropia (ΔS) (Tabela 8) indica que de modo geral houve uma
20 organização do sistema, ou seja, ocorreu uma diminuição da aleatoriedade da interface
21 sólido/líquido (Zeng et al., 2014).

22
23
24
25
26
27
28

6. CONCLUSÕES

Fibras de carvões ativados (FCAs) foram preparadas a partir das folhas do abacaxizeiro e ativação química com H_3PO_4 . Os materiais obtidos nas diferentes razões de impregnação apresentaram valores de áreas superficiais (S_{BET}) semelhantes e características texturais de materiais majoritariamente mesoporos. As imagens de MEV mostraram que os materiais obtidos em razões de impregnação de 3:1 não apresentam características fibrosas. A ativação química com H_3PO_4 melhorou a estabilidade térmica das FCAs e promoveu o surgimento de grupos funcionais ácidos sobre a superficial dos materiais.

Estudos do efeito do pH na adsorção da CFN mostraram que a capacidade de adsorção é favorecida em meio ácido e que as interações presente entre CFN-FCA1 são do tipo π - π e ligações de hidrogênio. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem descreveu o processo de adsorção nas concentrações de CFN de 100 mg L^{-1} , 400 mg L^{-1} e 500 mg L^{-1} , sugerindo que processo de adsorção pode ocorrer via quimiossorção. As isotermas de adsorção mostraram que o modelo de Langmuir teve um melhor ajuste aos dados experimentais e a capacidade máxima de adsorção em monocamada foi de $155,50 \text{ mg g}^{-1}$. Estudos termodinâmicos revelaram que processo de adsorção é espontâneo e exotérmico, além disso, sugeriram que o processo de adsorção o mecanismo de adsorção da CFN em FCA1 ocorre também via fisiossorção. A partir destas informações, foi possível observar que diversos fatores influenciam o processo de adsorção estudado, porém a estrutura da CFN e do FCA1 e as condições experimentais implicam afirmar que o processo de adsorção é controlado por interações e ligações de hidrogênio e intereação π - π entre o anel heterocíclico da CFN e os anéis aromáticos do adsorvente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abioye, A. M., Ani, F. N. Recent development in the production of activated carbono electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 52 (2015) 1282 – 1293.

Acosta, R., Fierro, V., Martinez de Yuso, A., Nabarlatz, D., Celzard, A. Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char. *Chemosphere* 149 (2016) 168 – 176.

Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., Xu, J., Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials* (2016).

Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R., Johnson, P. A. Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu. *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005) 101–109.

Araújo, M. C. G. Efeito de Estimulantes na Marcha e Postura Humana: Caso da cafeína. Dissertação de Mestrado, 63 f. Mestrado em Engenharia Biomédica da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), 2011.

Ashihara, H., Sano, H. e Crozier, A. Caffeine and related purine alkaloids: biosynthesis, catabolism, function and genetic engineering. *Phytochemistry* 69 (2008) 841 – 856.

ASTM-D1762-84, *Ann. Book of ASTM Stand. D1762-84* (1984) 292 – 293.

Aygün, A., Karakas, S., Duman, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 66 (2013) 189–195.

Bedin, K. C., Martins, A. C., Cazetta, A. L., Pezoti, O., Almeida, V. C., KOH-activated carbono prepared from sucrose spherical carbono: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal. *Chemical Engineering Journal* 286 (2016) 476 – 484.

Benadjemia, M., Millière, L., Reinert, L., Benderdouche, N., Duclaux, L., Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. *Fuel Processing Technology* 98 (2011) 1203 – 1212.

Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 32 (1994) 759 – 769.

1 Boehm, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon* 40
2 (2002) 145 – 149.

3 Buerge, I. J., Poiger, T., Müller, M. D., Buser, H. R. Caffeine, and anthropogenic marker for
4 wastewater contamination of surface Waters. *Environmental Science e Technology* 4 (2003)
5 691 – 700.

6 Buerge, I. J., Poiger, T., Müller, M. D., Buser, H.- R. Caffeine, an anthropogenic marker for
7 wastewater contamination of surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2012) 691–700.

8 Canilha, L.; Milagres, A. M. F.; Silva, S. S.; Silva, J. B. A.; Felipe, M. G. A.; Rocha, G. J.
9 M.; Ferraz, A.; Carvalho, W. Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré-hidrolise
10 acida seguida por hidrolise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal.
11 *Revista Analytica* 44 (2010) 48 – 54.

12 Cazetta, A. L., Martins, A. C., Pezoti, O., Bedin, K. C., Beltrame, K. K., Asefa, T., Almeida,
13 V. C., Synthesis and application of N-S-doped mesoporous carbon obtained from nanocasting
14 method using bone char as heteroatom precursor and template. *Chemical Engineering Journal*
15 (2016).

16 Chan, S. L., Tan, Y. P., Abdullah, A. H., Ong, S. T. Equilibrium, kinetic and thermodynamic
17 studies of a new potential biosorbent for the removal of Basic Blue 3 and Congo Red dyes:
18 Pineapple (*Ananas comosus*) plant stem. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*
19 61 (2016) 306 – 315.

20 Chen, J., Wang, Y., Ding, X., Huang, Y., Xu, K. Magnetic solid-phase extraction of proteins
21 based on hydroxy functional ionic liquid-modified magnetic nanoparticles. *Analytical Methods*
22 20 (2012) 8358–8367.

23 Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., Liu, Y. Hydroxyl radicals based
24 advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic
25 compounds: A review. *Chemical Engineering Journal* 284 (2016) 582-598.

26 Cherian, B. M., Leão, A. L., de Souza, S. F., Thomas, S., Pothan, L. A., Kottaisamy, M.
27 Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate Polymers*
28 81 (2010) 720–725.

29 Chrościńska-Krawczyk, M., Jargiello-Baszak, M., Andres-Mach, M., Luszczki, J. J.,
30 Czuczwar, S. J. Influence of caffeine on the protective activity of gabapentin and topiramate in a

1 mouse modelo of generalized tonic-clonic seizures. *Pharmacological Reports* 68 (2016) 680 –
2 685.

3 Chrościńska-Krawczyk, M., Jargiello-Baszak, M., Walek, M., Tylus, B., Czuczwar SJ.:
4 Caffeine and the anticonvulsant potency of antiepileptic drugs: experimental and clinical data.
5 *Pharmacological Reviews* 63 (2011) 12 – 18.

6 Clark, H. L. M. Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada
7 de grãos defeituosos de café. Dissertação de mestrado em Ciência dos Alimentos, 65 f.
8 Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais (2010).

9 Dabrowski, A. Adsorption – from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface*
10 *Science* 93 (2001) 135 – 224.

11 Dai, H., Huang, H., Modified pineapple peel cellulose hydrogels embedded with sepia ink
12 for effective removal of methylene blue. *Carbohydrate Polymers* 148 (2016) 1 – 10.

13 Dai, Z. S., Zhang, B. Y., Shi, F. H., Li, M., Zhang, Z. G., Gu, Y. Z. Effect of heat treatment
14 on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion *Applied Surface Science*
15 257 (2011) 8457 – 8461.

16 Daly, J. W. Caffeine analogs: biomedical impact. *Cellular and Molecular Life Sciences* 64
17 (2007) 2153 – 2169.

18 Daud, W. W. M. A.; Houshamnd, A. H. Review Textural characteristics, surface chemistry
19 and oxidation of activated carbon. *Journal of Natural Gas Chemistry* 19 (2010) 267-279.

20 Demiral, H., Demiral, I., Tümsek, F., Karabacakoglu, B. Adsorption of chromium (VI) from
21 aqueous solution by activated carbono derived from olive bagasse and applicability of diferente
22 adsorption models. *Chemical Engineering Journal* 144 (2008) 188 – 196.

23 Deng, H., Lu, J., Li, G., Zhang, G., Wang, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent
24 materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) 326 – 334.

25 Díez, N., Díaz, P., Álvarez, P., González, Z., Granda, M., Blanco, C., Santamaría, R.,
26 Menéndez, R. Activated carbon fibers prepared directly from stabilized fibers for use as
27 electrodes in supercapacitores. *Materials Letters* 136 (2014) 214 – 217.

28 Dubinin, M. M., Radushkevich, L. V. The equation of the characteristic curve of activated
29 charcoal. *Proceedings of the USSR Academy of Sciences* 55 (1947) 331-333.

1 Dural, M. U., Cavas, L., Papageorgiou, S. K., Katsaros, F. K. Methylene blue adsorption on
2 activated carbon prepared from *Posidonia oceânica* (L.) dead leaves: kinetics and equilibrium
3 studies. *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 77 – 85.

4 Elizalde-González, M. P, Hernández-Montoya, V., Removal of acid orange 7 by guava seed
5 carbon: A four parameter optimization study. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 515 –
6 522.

7 Embrapa, Relatório de Gestão (2004). Disponível em <
8 [https://www.embrapa.br/documents/10180/1549626/RG_Embrapa_2004.pdf/ce6c1887-1248-](https://www.embrapa.br/documents/10180/1549626/RG_Embrapa_2004.pdf/ce6c1887-1248-44ad-ac45-1c19ea4d26f4)
9 [44ad-ac45-1c19ea4d26f4](https://www.embrapa.br/documents/10180/1549626/RG_Embrapa_2004.pdf/ce6c1887-1248-44ad-ac45-1c19ea4d26f4) > . Acessado em 15 de maio de 2016.

10 Emeka, E. E., Ojiefoh, O. C., Aleruchi, C., Hassan, L. A., Christiana, Q., M., Rebecca, M.,
11 Dare, E., O., Temitope, A. E., Evaluation of antibacterial activities of silver nanoparticles green-
12 synthesized using pineapple leaf (*Ananas comosus*). *Micron* 57 (2014) 1 – 5.

13 Essadoh, M., Kunwar, B., Pittman Jr., C. U., Mohan, D., Mlsna, T. Sorptive removal of
14 salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar.
15 *Journal Chemical Engineering* 265 (2015) 219–227.

16 Fan, J., Zhang, J., Zhang, C., Ren, L., Shi, Q. Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol from
17 aqueous solution onto activated carbon derived from loosestrife *Desalination* 267 (2011) 139–
18 146.

19 Farma, R., Deraman, M., Awitdrus, A., Talib, I. A., Taer, E., Basri, N. h., Manjunatha, J. G.,
20 Ishak, M. M., Dollah, B. N. M., Hashmi, S. A. Preparation of highly porous binderless activated
21 carbon electrodes from fibres of oil palm empty fruit bunches for application in supercapacitores.
22 *Bioresource Technology* 132 (2013) 254 – 261.

23 Ferraz, A. L. Fungos decompositores de materiais lignocelulósicos. In: Esposito, E.;
24 Azevedo, J. L. (Org.). *Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia*. EDUCS
25 (2010) 215 - 242.

26 Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R. Porous Texture Versus Surface Chemistry in
27 Applications of Adsorption by Carbons. *Novel Carbon Adsorbents*, Chapter 15 (2012) 471- 498.

28 Florido, P. L. Tratamento de efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em
29 carvão ativado e biorreator com membranas. Tese de doutorado, 173 f. Programa de Pós
30 Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

1 Foo, K. Y., Hameed, B. H. Preparation and characterization and evaluation of adsorptive
2 properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K_2CO_3 activation.
3 *Bioresource Technology* 104 (2012) 679 – 686.

4 Gabr, M. H., Phong, N. T., Okubo, K., Uzawa, K., Kimpara, I. Thermal and mechanical
5 properties of electrospun nano-celulose reinforced epoxy nanocomposites. *Polymer Testing* 37
6 (2014) 51 – 58.

7 Gamain, P., Gonzalez, P. Cachot, J., Pardon, P., Tapie, N., Gourves, P. Y., Budzinski, H.,
8 Morin, B. Combined effects of pollutants and salinity on embryo-laval development of the Pacific
9 oyster, *Crassostrea gigas*. *Marine Environmental Research* 113 (2016) 31-38.

10 Gao, Y., Yue, Q., Xu, S., Gao, B., Li, Q., Yu, H., Preparation and evaluation of adsorptive
11 properties of micro-mesoporous activated carbon via sodium aluminate activation. *Chemical*
12 *Engineering Journal* 274 (2015) 76 – 83.

13 García, M. M., López, F., Alfaro, A., Ariza, J., Tapias, R. The use of Tagasaste
14 (*Chamaecytisus proliferus*) from different origins for biomass and paper production. *Bioresource*
15 *Technology* 99 (2008) 3451 – 3457.

16 Godoy, H. R. V., Gonçalves, F. B., Moraes, C. F. Associação de cafeína ao paracetamol no
17 tratamento da dor. *Revista de Medicina e Saúde de Brasília* 1 (2012) 169 – 173 .

18 Gupta, S. S., Bhattacharyya, K. G., Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic
19 materials: A review, *Adv. Colloid interface Sci.* 162 (2011) 39-58.

20 Hamelinck, C. N., Hooikdonk, G. Faaij, A. P. C. Ethanol from lignocellulosic biomass:
21 techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass and Bioenergy* 28
22 (2005) 384 – 410.

23 Hernández-Marín, N. Y., Lobato-Calleros, C., Román-Guerrero, A., Alvarez-Ramirez, J.,
24 Vernon-Carter, J. Physical properties and release behaviour of caffeine multiple emulsions
25 stabilised by binary or ternary biopolymer soluble complexes under acid, bile and yogurt storage
26 conditions. *Food Hydrocolloids* 58 (2016) 42 – 48.

27 Holloway, R. W., Robbie, L. M., Patel, M., Stokes, J., Marr, J. M., Dadakis, J., Tzani, C. Y.
28 Life-cycle assessment of two potable water reuse Technologies: MF/RO/UV-AOP treatment and
29 hybrid osmotic membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science* 507 (2016) 165-178.

30 Hu, Z., Srinivasan, M. P. Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Microporous and*
31 *Mesoporous Materials* 43 (2001) 267 – 275.

1 Huang, Y., Zhao, G. A novel method for the production of mesoporous activated carbon
2 fibers from liquefied wood. *Materials Letters* 178 (2016) 190 – 192.

3 IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, disponível em <
4 <http://www.ibge.gov.br>>. Acessado em 15 de maio de 2016.

5 Idris, S., Iyaka, Y. A., Dauda, B. E. N., Ndamitso, M. M., Umar, M. T. Kinetic study of
6 utilizing groundnut shell as an adsorbent in removing chromium and nickel from dye effluent.
7 *American Chemical Science Journal* 2 (2012) 12 – 24.

8 Inal, I. I. G., Holmes, S. M., Banford, A., Aktas, Z., The performance of supercapacitor
9 electrodes developed from chemically activated carbon produced from waste tea. *Applied*
10 *Surface Science* 357 (2015) 696 – 703.

11 Ioannidou, O. A., Zabaniotou, A. A., Stavropoulos, G. G., Islam, M. A., Albanis, T. A.,
12 Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption. *Chemosphere*
13 80 (2010) 1328 – 1336.

14 Islam, M. A., Tan, I. A. W., Benhouria, A., Asif, M., Hameed, B. H., Mesoporous and
15 adsorptive properties of palm date seed activated carbon prepared via sequential hydrothermal
16 carbonization and sodium hydroxide activation. *Chemical Engineering Journal* 270 (2015) 187 –
17 195.

18 Jagoda, A., Zukowski, W., Dabrowska, B. Investigations of the presence of caffeine in the
19 Rudawa Rider Kraków, Poland. *Environmental Monitoring and Assessment* 566 (2015) 1 – 12.

20 Kang, Y., Guo, Z., Zhang, J., Xie, H., Liu, H., Zhang, C. Enhancement of Ni (II) removal by
21 urea-modified activated carbon derived from *Pennisetum alopecuroides* with phosphoric acid
22 activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 60 (2016) 335 – 341.

23 Karmacharya, M. S., Gupta, V. K., Tyagi, I., Agarwal, S., Jha, V. K. Removal of As(III) and
24 As(V) using rubber tire derived activated carbon modified with alumina composite. *Journal of*
25 *Molecular Liquids* 216 (2016) 836 – 844.

26 Kılıç, M., Apaydın-Varol, E., Pütün, A. E. Preparation and surface characterization of
27 activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with ZnCl₂, K₂CO₃, NaOH and
28 H₃PO₄. *Appl Surf Sci* 261 (2010) 247–254.

29 Klamerth, N., Malato, S., Agüera, A., Fernández-Alba, A. Photo-Fenton and modified photo
30 Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant
31 effluents: A comparison. *Water Research* 47 (2013) 833 – 840.

1 Köseoglu, E., Basar, C. A., Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of
2 activated carbono from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology* 26 (2015) 811
3 – 818.

4 Kunito, T., Isomura, I., Sumi, H., Park, H. D., Toda, H., Otsuka, S., Nagaoka, K., Saeki, K.,
5 Senoo, K. Aluminum and acidity suppress microbial activity and biomass in acidic forest soils.
6 *Soil Biology and Biochemistry* 97 (2016) 23 – 30.

7 Laftah, W. A., Rahaman, W. A. W. A. Chemical pulping of waste pineapple leaves fiber for
8 kraft paper production. *Journal of Materials Research and Technology* 4 (2015) 254 – 261.

9 Laginhas, C., Valente Nabais, J. M., Titirici, M. M., Activated carbons with high nitrogen
10 contente by a combination of hydrothermal carbonization with activation. *Microporous and*
11 *Mesoporous Materials* 226 (2016) 125 – 132.

12 Leal-Bautista, R. M., Lenczewski, M., Morgan, C., Gahala, A., McLain, J. E. Assessing
13 fecal contamination in Groundwater from the Tulum region, Quintana Roo, Mexico. *Journal of*
14 *Environmental Protection* 4 (2013) 1272 – 1279.

15 Lee, T., Zubir, Z. A., Jamil, F. M., Matsumoto, A., Yeoh, F. Y. Combustion and pyrolysis of
16 activated carbon fibre from oil palm empty fruit bunch fibre assisted through chemical activation
17 with acid treatment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 110 (2014) 408 – 418.

18 Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B. Surface area and pore texture of
19 catalysts. *Catalysis Today* 41 (1998) 207 – 219.

20 Li, C., Liang, B., Song, H., Xu, J., Wang, X. Preparation of porous rutile titânia from
21 ilmenite by mechanical activation and subsequeute sulfuric acid leaching. *Microporous and*
22 *Mesoporous Materials* 115 (2008) 293 – 300.

23 Li, J., Ng, D. H. L., Song, P., Kong, C., Song, Y., Yang, P. Preparation of high-surface-area
24 activated carbon fibers from silkworm cocoon waste for congo red adsorption. *Biomass and*
25 *Bioenergy* 75 (2015) 189 – 200.

26 Li, L.; Liu, S.; Zhu, T. Application of activated carbon derived from scrap tires for
27 adsorption of Rhodamine B. *Journal of Environmental Sciences* 22 (2010) 1273 – 1280.

28 Li, W., Ding, Y., Zhang, W., Shu, Y., Zhang, L., Yang, F., Shen, Y. Lignocellulosic biomass
29 for ethanol production and preparation of activated carbon applied for supercapacitor. *Journal of*
30 *the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 64 (2016) 166 – 172.

1 Lim, W. C., Srinivasakannan, C., Shoaibi, A. A. Cheaner production of porous carbono from
2 palm shells through recovery and reuse of phosphoric acid. *Journal of Cleaner Production* 102
3 (2015) 501 – 511.

4 Lima, H. H. S. Tratamento físico-químico da vinhaça por coagulação e adsorção em carvão
5 ativado do bagaço da cana de açúcar. Dissertação de mestrado, 84 f. Pós-Graduação em
6 Engenharia Urbana e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba, 2013.

7 Linden, R., Antunes, M. V., Heinzemann, L. S., Flech, J. D., Staggemeier, R., Fabres, R. B.,
8 Vecchia, A. D., Nascimento, C. A., Spilki, F., R. Caffeine as na indicator of human fecal
9 contamination in the Sinos River: a preliminar study. *Brazilian Journal of Biology* 75 (2015) 81
10 – 84.

11 Liu, G., Zheng, M., Jiang, X., Jin, R., Zhao, Y., Zhan, J. Insights into the emission
12 reductions of multiple unintentional persistente organic pollutants from industrial activities.
13 *Chemosphere* 144 (2016) 420-424.

14 Luo, W., Hai, F. I., Prince, W. E., Guo, W., Ngo, H. H., Yamamoto, K., Nghiem, L. D. High
15 retention membrane bioreactors: challenges and opprtunities. *Bioresource Technology* 167
16 (2014) 539 – 546.

17 Mahamad, M. N., Zaini, M. A. A., Zakaria, Z. A., Preparation and characterization of
18 activated carbono from pineapple waste biomass for dye removal. *International Biodeterioration
19 & Biodegradation* 102 (2015) 274 – 280.

20 Mahapatra, K., Ramteke, D. S., Paliwal, L. J. Production of activated carbon from sludge of
21 food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue
22 removal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 95 (2012) 79 – 86.

23 Mailler, R., Gasperi, J., Coquet, Y., Derome, C., Buleté, A., Vulliet, E., Bressy, A., Varrault,
24 G., Chebbo, G., Rocher, V. Removal of emerging micropolluant from wastewater by activated
25 carbono adsorption: Experimental study of diferente activated carbons and factors influencing
26 the adsorption of micropolluants in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*
27 4 (2016) 1102 – 1109.

28 Manju, N., Balakrishnan, R., Mani, N. Assimilative capacity and pollutant dispersion studies
29 for the industrial zone of Manali. *Atmospheric Environment* 36 (2002) 3461 – 3471.

30 Marsolla, L. D. Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó
31 utilizando água com diferentes qualidades. Dissertação de mestrado, 105 f. Programa de Pós

1 Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do
2 Espírito Santo (2015).

3 Mashhadi, S., Sohrabi, R., Javadian, H., Ghasemi, M., Tyagi, I., Agarwal, S., Gupta, V. K.
4 Rapid removal of Hg (II) from aqueous solution by rice straw activated carbono prepared by
5 microwave-assisted H₂SO₄ activation: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. Journal of
6 Molecular Liquids 2015 (2016) 144 – 153.

7 Medina, J. C., Garcia, H. S., FAO – Food and Agriculture Organization of the United
8 Nations. Disponível em <http://www.fao.org/3/a-ax438e.pdf>.

9 Meneghel, A. P., Gonçalves, A. C., Rubio, F., Dragunski, D. C., Lindino, C. A., Strey, L.
10 Biosorption of cadmium from water using Moringa (*Moringa oleifera* Lam) seeds. Water, Air &
11 Soil Pollution 224 (2013) 1383 – 1396.

12 Mohamed, A. R., Mohammadi, M., Darzi, G. N. Preparation of carbono molecular sieve
13 from lignocellulosic biomass: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010)
14 1591 – 1599.

15 Montagnaro, F., Balsamo, M. Deeper insights into fractal concepts applied to liquid-phase
16 adsorption dynamics. Fuel Processing Technology 128 (2014) 412 – 416.

17 Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon
18 materials. Carbon 42 (2004) 83 – 94.

19 Muranaka, C. T. Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo
20 avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol. Tese de doutorado, 166 f. Escola
21 Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

22 Musa, M., A., A., Yin, C., Y., Savory, R. M., Syntesis and textural characterization of
23 covalente organic framework-1: Comparison of pore size distribution models. Materials
24 Chemistry and Physics 123 (2010) 5 – 8.

25 Mushtaq, M., Bhatti, H. N., Iqbal, M., Noreen, S. *Eriobotrya japonica* seed biocomposite
26 efficiency for copper adsorption: Isotherms, kinetics, thermodynamic and desorption studies.
27 Journal of Environmental Management 176 (2016) 21 – 33.

28 Nabais, M. V., Laginhas, C., Carrott, P. J. M., Carrott, M. Thermal conversion of a novel
29 biomass agricultural residue (vine shoots) into activated carbon using activation with CO₂ .
30 Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 87 (2010) 8–13.

1 Naidu, R., Espana, V. A. A., Liu, Y., Jit, J. Emerging contaminants in the environment Risk-
2 based analysis for better management. *Chemosphere* (2016) 350–357.

3 Ncibi, M. C., Ranguin, R., Pintor, M. J., Jeanne-Rose, V., Sillanpää, M., Gaspard, S.
4 Preparation and characterization of chemically activated carbons derived from
5 Mediterranean *Posidonia oceanica* (L.) fibers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 109
6 (2014) 205 – 214.

7 Nethaji, S., Sivasamy, A. Adsorptive removal of an acid dye by lignocellulosic waste
8 biomass activated carbon: equilibrium and kinetic studies. *Chemosphere* 82 (2011) 1367 – 1372.

9 Neto, A. R. S., Araujo, M. A. M., Souza, F. V. D., Mattoso, L. H. C., Marconcini, J. M.,
10 Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and
11 morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. *Industrial*
12 *Crops and Products* 43 (2013) 529 – 537.

13 Ng, C., Losso, J. N., Marshall, W. E., Rao, R. M. Freundlich adsorption isotherms of
14 agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin water system. *Bioresource*
15 *Technology* 85 (2002) 131 – 135.

16 Noh, J. S.; Schwarz, J. A. Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated
17 carbons. *Carbon* 28 (1990) 675 – 682.

18 Nor, N. M., Lau, L. C., Lee, K. T., Mohamed, A. R. Synthesis of activated carbon from
19 lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control – a review. *Journal of*
20 *Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 658 – 666.

21 Örkün, Y., Karatepe, N., Yavuz, R. Influence of temperature and impregnation ratio of
22 H₃PO₄ on the production of activated carbon from hazelnut shell. *Acta physica polonica A* 121
23 (2012) 1 – 4.

24 Ould-Idriss, A., Stitou, M., Cuerda-Correa, E. M., Fernández-González, C., Macías-García,
25 A., Alexandre-Franco, M. F., Gómez-Serrano, V., Preparation of activated carbons from olive-
26 tree wood revisited. I. Chemical activation with H₃PO₄. *Fuel Processing Technology* 92 (2011)
27 261 – 265.

28 Palmqvist, E., Hahn-Hägerdal, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors
29 and mechanisms of inhibition. *Bioresource Technology* 74 (2000) 25 – 33.

1 Pathak, P. d., Mandavgane, S. A. Preparation and characterization of raw and carbon from
2 banana peel by microwave activation: Application in citric acid adsorption. Journal of
3 Environmental Chemical Engineering 3 (2015) 2435 – 2447.

4 Peranathan, S., Bonso, J. S., Ferraris, J. P. Supercapacitors utilizing electrodes derived
5 from polyacrylonitrile fibers incorporating tetramethylammonium oxalate as a porogen. Carbon
6 106 (2016) 20 – 27.

7 Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B., A review on emerging contaminants in
8 wastewaters and the environment: current knowledge, understudied áreas and recommendations
9 for future monitoring. Water Research 72 (2015) 3 – 27.

10 Peydayesh, M., Rahbar-Kelishami, A. Adsorption of Methylene Blue onto Platanus
11 orientalis Leaf Powder: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies. Journal of Industrial
12 Engineering Chemistry 21 (2015) 1014–1019.

13 Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Souza, L. S., Martins, A. C., Silva, T. L., Santos, O.
14 O., Visentainer, J. V., Almeida, V. C. NaOH-activated carbono of high surfasse área produced
15 from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: kinetic, isotherm and
16 thermodynamic studies. Chemical Engineering Journal 288 (2016) 778 – 788.

17 Pezoti, O., Cazetta, A. L., Souza, I. P. A. F., Bedin, K. C., Martins, A. C., Silva, T. L.,
18 Almeida, V. C. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbono produced
19 from buriti shells (*Mauritia flexuosa L.*). Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20
20 (2014) 4401 – 4407.

21 Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Souza, L. S., Martins, A. C., Silva, T. L., Santos
22 Júnior, O. O., Visentainer, J. V., Almeida, Vitor C. NaOH-activated carbon of high surface area
23 produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic,
24 isotherm and thermodynamic studies. Chemical Engineering Journal (2015) 1-815.

25 Phan, N. H., Rio, S., Faur, C., Coq, L. L., Cloirec, P. L., Nguyen, T. H. Production of
26 fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment
27 applications. Carbon 44 (2006) 2569 – 2577.

28 Poiner, G. E. J., Senanayake, G., Shah, N., Thi-Le, X. N., Parkinson, G. M., Fawcett, D.
29 Adsorption of the aurocyanide, Au(CN)₂ complex on granular activated carbons derived from
30 macadamia nut shells – A preliminar study. Minerals Engineering 24 (2011) 1694 – 1702.

1 Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S. Activated carbon from Jack fruit peel
2 waste by H_3PO_4 chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization.
3 Chemical Engineering Journal 140 (2008) 32–42.

4 Prajapati, Y. N., Bhaduri, B., Joshi, H. C., Srivastava, A., Verma, N. Aqueous phase
5 adsorption of diferente sized molecules on activated carbon fibers: Effect of textural properties.
6 Chemosphere 155 (2016) 62 – 69.

7 Pré, P., Huchet, G., Jeulin, D., Rouzaud, J. N., Sennour, M., Thorel, A. A new approach to
8 characterize the nanostructure of activated carbons from mathematical morphology applied to
9 high resolution transmission electron microscopy images. Carbon 52 (2013) 239 – 258.

10 Prieto-Rodriguez, L., Cuevas-Miralles, S., Oller, I., Agüera, A., Puma, G. L., Malato, S.,
11 Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar
12 photocatalysis using low TiO_2 concentrations. Journal of Hazardous Materials 211 (2012) 131 –
13 137.

14 Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Socha, R. P., Gurgul, J., Wisniewski, M. XPS and NMR
15 studies of phosphoric acid activated carbons. Carbon 46 (2008) 2113 – 2123.

16 Rajoriya, R. K., Prasad, B., Mishra, I. M., Wasewar, K. L. Adsorption of benzaldehyde on
17 granular activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamic. Chemical and Biochemical
18 Engineering Quarterly 21 (2007) 219–226.

19 Rangabhashiyam, S., Selvaraju, N. Efficacy of unmodified and chemically
20 modified *Swietenia mahagoni* shells for the removal of hexavalent chromium from simulated
21 wastewater. Journal of Molecular Liquids 209 (2014) 487 – 497.

22 Rangabhashiyam, S., Selvaraju, N., Evaluation of the biosorption potential of a novel
23 coryota urens inflorescence waste biomass for the removal of hexavalent chromium fro aqueous
24 solutions. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 47 (2010) 59 – 70.

25 Rosas, J. M., Bedia, J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T. HEMP-derived activated carbon
26 fibers by chemical activation with phosphoric acid. Fuel 88 (2009) 19–26.

27 Saini, J. K., Patel, A. K., Adsul, M., Singhanian, R. R., Cellulase adsorption on lignin: A
28 roadblock for economic hydrolysis of biomass. Renewable Energy 98 (2016) 29 – 42.

29 Salman, J. M., Hameed, B. H. Removal of insecticide carbofuran from aqueous solutions by
30 banana stalks activated carbon. Journal of Hazardous Materials 176 (2010) 814 – 819.

1 Santana, J. S. Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na
2 água para consumo humano do Distrito Federal. Dissertação de Mestrado, 101 f. Universidade de
3 Brasília, 2013.

4 Santos, R. M., Neto, W. P. F., Silvério, H. A., Martins, D. F., Dantas, N. O., Pasquini, D.
5 Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste.
6 Industrial Crops and Products 50 (2013) 707 – 714.

7 Schneider, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Dissertação em
8 Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 93 f., 2008.

9 Schneider, P. Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. Applied
10 Catalysis A: General 129 (1995) 157 – 165.

11 Sharma, Y. C., Uma Upadhyay, S. N. Removal of a cationic dye from wastewaters by
12 adsorption on activated carbon developed from coconut coir. Energy Fuels 23 (2009) 2983–
13 2988.

14 Silva, N. C. Remoção Antibióticos da Água Por Meio do Processo de Adsorção em Carvão
15 Ativado. Dissertação de mestrado, 97 f. Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual
16 Paulista (UNESP), 2012.

17 Singh, P., Raizada, P., Pathania, D., Sharma, G., Sharma, P. Microwave induced KOH
18 activation of guava peel carbon as an adsorbent for Congo red dye removal from aqueous phase.
19 Indian Journal of Chemical Technology 20 (2013) 305 – 311.

20 Site, A. D. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems
21 and sorption coefficients for selected pollutants. A review. Journal of Physical and Chemical
22 Reference Data 187 (2001) 187 – 439.

23 Sousa, N., Carlier, J., Santo, T., Leitão, J. An integrated genetic map of pineapple (*Ananas*
24 *comosus* (L.) Merr.). Scientia Horticulturae 157 (2013) 113 – 118.

25 Spahis, N., Addoun, A., Mahmoudi, H., Ghaffour, N. Purification of water by activated
26 carbon prepared from olive stones. Desalination 222 (2008) 519 – 527.

27 Sun, L., Yao, Y., Wang, L., Mao, Y., Huang, Z., Yao, D., Lu, W., Chen, W., Efficient
28 removal of dyes using activated carbon fibers coupled with 8-hydroxyquinoline ferric as
29 a reusable Fenton-like catalyst. Chemical Engineering Journal 240 (2014) 413 – 419.

1 Sun, Y., Li, H., Li, G., Gao, B., Yue, Q., Li, X. Characterization and ciprofloxacin
2 adsorption properties of activated carbons prepared from biomass wastes by H₃PO₄ activation.
3 *Bioresource Technology* (2016),

4 Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Oliver, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol,
5 J., Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area
6 and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemical* (2015).

7 Thorn, C. F., Aklillu, E., McDonagh, E. M., Klein, T. E., Altman, R. B., PharmGKB
8 summary: caffeine pathway. *Pharmacogenetics and Genomics* 22 (2012) 389 – 395.

9 Tonucci, M. C., Gurgel, L. V. A., Aquino, S. F. Activated carbons from agricultural
10 byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal
11 of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies.
12 *Industrial Crops and Products* 74 (2015) 111 – 121.

13 Torrellas, S. A., Lovera, R. G., Escalona, N., Sepúlveda, C., Sotelo, J. L., García, J.,
14 Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in
15 aqueous solutions. *Chem. Eng. J.*, 279 (2015), pp. 788–798.

16 Tran, N. H., Urase, T., Ngo, H. H., Hu, J., Ong, S. L. Insight into metabolic and cometabolic
17 activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging
18 trace organic contaminants, *Bioresource Technology* 146 (2013) 721–731.

19 Tsai, W. T., Chang, C. Y., Wang, S. Y., Chang, C. F., Chien, S. F., Sun, H. F. Preparation of
20 activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with
21 CO₂. *Bioresource Technology* 78 (2001) 203 – 208.

22 Valdivela, V., Kumar, V.K., Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the
23 sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005)
24 90–100.

25 Vukčević, M. M., Kalijadis, A. M., Vasiljević, T. M., Babić, B. M., Laušević, Z. V.,
26 Laušević, M. D. Production of activated carbon derived from waste hemp (*Cannabis sativa*)
27 fibers and its performance in pesticide adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* 24
28 (2015) 156 – 165.

29 Wang, P., Lang, J., Xu, S., Wang, X. Nitrogen-containing activated carbon fibers derived
30 from silk fibers for CO₂ capture. *Materials Letters* 152 (2015) 145 – 147.

1 Webb, P. A., Orr, C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics
2 Instrument Corporation, 1997.

3 Xiang, L. Y., Mohammed, M. A. P., Baharuddin, A. S. Characterisation of microcrystalline
4 cellulose from oil palm fibres for food applications. Carbohydrate Polymers 148 (2016) 11 – 20.

5 Xiao X., Zhang F., Feng Z., Deng S., Wang Y. Adsorptive removal and kinetics of
6 methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite. Physica E 65 (2015) 4–
7 12.

8 Xin, I., Sun, Y., Feng, J., Wang, J., He, D. Degradation of triclosan in aqueous solution by
9 dielectric barrier discharge plasma combined with activated carbon fibers. Chemosphere 144
10 (2016) 855 – 863.

11 Xu, J., Chen, L., Qu, H., Jiao, Y., Xie, J., Xing, G., Preparation and characterization of
12 activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H₃PO₄. Applied Surface
13 Science 320 (2014) 674 – 680.

14 Yagub, M. T., Sem, T. K., Afroze, S., Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous
15 solution by adsorption: a review. Advances in Colloid and Interface Science 209 (2014) 172 –
16 184.

17 Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., Ngah, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential
18 sustainable precursors used for activation production: A review. Renewable and Sustainable
19 Energy Reviews 46 (2015) 218 – 235.

20 Yang, J., Yu, M., Chen, W. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by
21 activated carbon prepared from longan seed: kinetics, equilibrium and thermodynamics. Journal
22 of Industrial and Engineering Chemistry 21 (2015) 414 – 422.

23 Yang, R., Liu, G., Xu, X., Li, M., Zhang, J., Hao, X. Surface texture, chemistry and
24 adsorption properties of acid blue 9 of hemp (*Cannabis sativa* L.) bast-based activated carbon
25 fibers prepared by phosphoric acid activation. Biomass and Bioenergy 35 (2011) 437 – 445.

26 Yang, X., Yang, L., Fan, W., Lin, H. Effect of redox properties of LaCoO₃ perovskite
27 catalyst on production of lactic acid from cellulosic biomass. Catalysis Today 269 (2016) 56 –
28 64.

29 Yorgun, S., Yildiz, D. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia
30 wood by chemical activation with H₃PO₄. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers
31 53 (2015) 122 – 131.

1 Yürüm, Y., Sakintuna, B., Preparation and characterization of mesoporous carbons using a
2 Turkish natural zeolitic template/furfuryl alcohol system. *Microporous and Mesoporous*
3 *Materials* 93 (2006) 304 – 312.

4 Yusof, N., Rana, D., Ismail, A. F., Matsuura, T. Microstructure of polyacrylonitrile-based
5 activated carbon fibers prepared from solvent-free coagulation process. *Journal of Applied*
6 *Research and Technology* (2016).

7 Yusufu, M. I., Ariahu, C. C., Igbabul, B. D. Production and characterization of activated
8 carbon from selected local raw materials. *African Journal of Pure and Applied Chemistry* 6
9 (2012) 123 – 131.

10 Zago, J. F. Influências das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de
11 saxitoxinas. Tese de doutorado, 202 f. Departamento de engenharia civil e ambiental da
12 Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília, 2010.

13 Zeng, S., Duan, S., Tang, R., Li, L., Liu, C., Sun, D. Magnetically separable $\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$
14 nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: Synthesis and study on the kinetic and
15 thermodynamic behaviors for dye adsorption. *Chemical Engineering Journal* 258 (2014) 218 –
16 228.

17 Zhang, H., Liu, X., He, X., Zhang, X., Bao, S., Hu, W., Bioinspired synthesis of
18 nitrogen/sulfur co-doped graphene as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction,
19 *Journal Power Sources* 279 (2015) 252-258.

20 Zhang, L., Chang, X., Li, Z., He, Q. Selective solid-phase extraction using oxidized
21 activated carbon modified with triethylenetetramine for preconcentration of metal ions. *Journal*
22 *of Molecular Structure* 964 (2010) 58 – 62.

23 Zhao, Y., Fang, F., Xiao, H. M., Feng, Q. P., Xions L. Y., Fu, S. Y. Preparation of pore-size
24 controllable activated carbon fibers from bamboo fibers with superior performance for xenon
25 storage. *Chemical Engineering Journal* 270 (2015) 528 – 534.

26 Zhou, F., Lu, C., Yao, Y., Sun, L., Gong, F., Li, D., Pei, K., Lu, W., Chen, W. Activated
27 carbon fibers as an effective metal-free catalyst for peracetic acid activation: implications for
28 the removal organic pollutants. *Chemical Engineering Journal* 281 (2015) 953 – 960.

29 Zhu, G., Deng, X., Hou, M., Sun, K., Zhang, Y., Li, P., Liang, F., Comparative study on
30 characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation

1 from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues. Fuel Processing Technology 144
2 (2016) 255 – 261.

3 Zuim, D. R. Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido
4 acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel. Dissertação de mestrado, 154
5 f. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos do setor de Tecnologia da
6 Universidade Federal do Paraná, 2010.

7 Zyoud, A., Nassar, H. N. I., El-Hamouz, A., Hilal, H. S. Solid olive waste in environmental
8 cleanup: Enhanced nitrite ion removal by ZnCl₂-activated carbon. Journal of Environmental
9 Management 152 (2015) 27 – 35