

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Nathália Favarin da Silva

**SÍNTESE DE COMPÓSITO DE CARBONO A PARTIR DE RESÍDUO
DE VITIVINICULTURA PARA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES
EMERGENTES**

Santa Maria, RS, Brasil

2022

Nathália Favarin da Silva

**SÍNTESE DE COMPÓSITO DE CARBONO A PARTIR DE RESÍDUO DE
VITIVINICULTURA PARA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre** em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto
Co-orientador: Prof. Dr. Evandro Stoffels Mallmann

Santa Maria, RS, Brasil

2022

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Silva, Nathália Favarin da
SÍNTESE DE COMPÓSITO DE CARBONO A PARTIR DE RESÍDUO DE
VITIVINICULTURA PARA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES
EMERGENTES / Nathália Favarin da Silva.- 2022.
93 p.; 30 cm

Orientadora: Guilherme Luiz Dotto
Coorientadora: Evandro Stoffels Mallmann
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2022

1. Adsorção 2. Compósito de Carbono 3. Pirólise 4.
Contaminantes Emergentes 5. Resíduo de vitivinicultura I.
Dotto, Guilherme Luiz II. Stoffels Mallmann, Evandro
III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, NATHÁLIA FAVARIN DA SILVA, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Nathália Favarin da Silva

**SÍNTESE DE COMPÓSITO DE CARBONO A PARTIR DE RESÍDUO DE
VITIVINICULTURA PARA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre** em Engenharia Química.

Aprovado em 25 de Fevereiro de 2022.



Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Prof. Dr. Jivago Schumacher de Oliveira (UFN)



Prof. Dra. Gabriela Carvalho Collazzo (UFSM)

Santa Maria, RS, Brasil

2022

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, sabedoria e proteção em todo esse caminho.

Aos meus pais Ernani Silva e Fatima Favarin da Silva por estar sempre ao meu lado, pela educação, apoio, pelo amor a mim dedicado e incentivo para que eu continuasse em busca de conhecimento.

Ao meu namorado Alexandre Schopf que esteve sempre ao meu lado, pelo amor, paciência, compreensão e incentivo.

A minha irmã Amanda Favarin da Silva por todo apoio no decorrer do mestrado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto, pela oportunidade dada a mim, por toda paciência, disponibilidade em ajudar, grandes ensinamentos, confiança e orientação para construirmos essa dissertação juntos.

Aos meus coorientadores Prof. Dr. Evandro Stoffels Mallmann e Prof. Dr. Luis Felipe Silva Oliveira, pela oportunidade de trabalharmos juntos e pelas contribuições ao longo da realização desta dissertação.

Aos demais professores e funcionários do Curso do PPGEQ que contribuíram para a conquista deste título.

Aos colegas e amigos, os quais muito contribuíram durante os estudos e desenvolvimento desta dissertação, incentivo e amizade diária. Em especial ao Mathias Netto, Angélica Streit e ao Mateus Nazari que muito me ensinaram e contribuíram para a conquista deste título.

À CAPES pelo incentivo financeiro.

Enfim, a todos aqueles que fazem parte da minha vida e que de uma forma ou outra estiveram sempre ao meu lado ao longo de toda jornada acadêmica.

RESUMO

SÍNTESE DE COMPÓSITO DE CARBONO A PARTIR DE RESÍDUO DE VITIVINICULTURA PARA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

AUTORA: Nathália Favarin da Silva
ORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto

Neste trabalho foi proposto a síntese de um compósito de carbono (CC) ativado quimicamente com $ZnCl_2$. Esse CC foi obtido a partir da pirólise de resíduo de vitivinicultura compostado. O compósito de carbono foi caracterizado pelas técnicas de FT-IR (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier), DRX (difração de raios-X), MEV (microscopia eletrônica de varredura), TGA (análise termogravimétrica) e DSC (calorimetria diferencial de varredura), BET/BJH, pH_{pzc} (ponto de carga zero) e titulação de Boehm. Os resultados das caracterizações demonstraram que o material apresenta morfologia com características favoráveis a adsorção, com estrutura formada por poros de diferentes tamanhos. O CC foi testado quanto à sua capacidade de adsorver dois contaminantes emergentes: 2-nitrofenol e cetoprofeno. A remoção máxima obtida foi 81,4% e 94% para o 2-nitrofenol e cetoprofeno respectivamente. Em relação à cinética, o modelo cinético de ordem geral previu as curvas experimentais para ambos. O modelo Sips descreveu melhor os dados de equilíbrio para os dois contaminantes, com capacidades máximas de adsorção de 376,0 e 119,6 mg g⁻¹ para 2-nitrofenol e cetoprofeno, respectivamente. Diante disso, o adsorvente sintetizado a partir de subprodutos do processamento de uva evidencia-se como uma alternativa promissora para a remoção de ambos os contaminantes avaliados de matrizes aquosas.

Palavras-chave: Adsorção. Ativação química. Resíduos agroindustriais.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF CARBON COMPOSITE FROM WINE PRODUCTION RESIDUE FOR ADSORPTION OF EMERGING CONTAMINANTS

AUTHOR: Nathália Favarin da Silva

ADVISOR: Guilherme Luiz Dotto

This work proposed the synthesis of a carbon composite (CC) chemically activated with $ZnCl_2$. This CC was obtained from the pyrolysis of composted viticulture residue. The material was characterized by FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy), XRD (X-ray diffraction), SEM (scanning electron microscopy), TGA (thermogravimetric analysis), and DSC (differential scanning calorimetry) techniques, BET/BJH, pH_{pzc} (zero charge point) and Boehm titration. The characterization results showed that the material has a morphology favorable to the adsorption process, with structure adjusted by pores of different sizes. CC was tested for its ability to adsorb two emerging contaminants: 2-nitrophenol and ketoprofen. The maximum removal obtained was 81.4% and 94% for 2-nitrophenol and ketoprofen, respectively. The general order kinetic model predicted the experimental curves for both regarding the kinetics. Furthermore, the Sips model best described the equilibrium data for the two contaminants, with maximum adsorption capacities of 376.0 and 119.6 mg g⁻¹ for 2-nitrophenol and ketoprofen, respectively. Therefore, the adsorbent synthesized from by-products of grape processing appears as a promising alternative for removing both evaluated contaminants from aqueous matrices.

Keywords: Adsorption. Chemical activation. Agro-industrial residues.

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

FIGURA 1 - Classificação das Isotermas de equilíbrio.....27

ARTIGO

- Fig. 1.** (A) 2-nitrophenol structure and optimized three-dimensional structural formula. Van der Waals surface area 184.37 Å² (pH 7.0); Polar surface area 63.37 Å² (pH 7.0); Van der Waals volume = 113.52 Å³; Dipole Moment 6.97 Debye; LogP 1.79. (B) Ketoprofen structure and optimized three-dimensional structural formula. van der Waals surface area 367.71 Å² (pH 7.0); Polar surface area 54.37 Å² (pH 7.0); van der Waals volume 233.69 Å³; Dipole Moment 7.14 Debye; LogP 3.61. The physical-chemistry properties were calculated using calculator plugins of MarvinSketch version 20.21.0.....49
- Fig. 2.** FT-IR spectra of WR and WRCC.....54
- Fig. 3.** XRD pattern of WR and WRCC.....55
- Fig. 4.** The pH_{pzc} of WRCC.....56
- Fig. 5.** (A) N₂ adsorption-desorption isotherms for WRCC; (B) Pore size distribution for WRCC.....57
- Fig. 6.** Scanning electron microscopy of WR sample, at a magnification of (a) 50x and (b) 500x, and WRCC sample, at (c) 50x and (d) 500x.....58
- Fig. 7.** TGA curves for WRCC and WR.....60
- Fig. 8.** DSC curves for WRCC and WR.60
- Fig. 9.** Effect of pH on the removal of 2-nitrophenol (a) and ketoprofen (b) using WRCC adsorbent. (T = 298 K; 140 rpm; t = 2 h; dosage = 0,75 g L⁻¹; C₀ = 50 mg L62
- Fig. 10.** Effect of adsorbent dosage on the removal of (a) 2-nitrophenol and (b) ketoprofen using WRCC adsorbent. (T = 298 K; 140 rpm; t = 2 h; pH 3,0; C₀, 2- nitrophenol = 56 mg L⁻¹; C₀,ketoprofen = 37 mg L⁻¹)63

Fig. 11. Effect of contact time on adsorption of (a) 2-nitrophenol and (b) ketoprofen using WRCC adsorbent. (T = 298 K; C ₀ = 25–125 mg L ⁻¹ ; 140 rpm; dosage = 1 g L ⁻¹ and pH 3,0)	65
Fig. 12. Equilibrium isotherms of (a) 2-nitrophenol and (b) ketoprofen on WRCC. (T = 298–328 K; C ₀ = 25–125 mg L ⁻¹ ; 140 rpm; dosage = 1 g L ⁻¹ and pH 3,0).....	67

LISTA DE TABELAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

TABELA 1 - Principais diferenças entre fisissorção e quimissorção.....	22
TABELA 2 - Materiais adsorventes para adsorção de cetoprofeno e 2-nitrofenol.....	33
TABELA 3 - Materiais adsorventes derivados de resíduos para adsorção de cetoprofeno e 2-nitrofenol.....	37

ARTIGO

Table 1. Kinetic and equilibrium models, thermodynamic parameters used in the study.....	52
Table 2. Kinetic parameters for the adsorption of the emerging contaminants on WRCC.....	65
Table 3. Equilibrium parameters for the 2-nitrophenol and ketoprofen adsorption on WRCC.....	67
Table 4. Comparison of maximum adsorption capacities (q_{max}) for 2-nitrophenol and ketoprofen on carbon adsorbents derived from different sources.....	69
Table 5. Thermodynamic parameters for the adsorption of 2-nitrophenol and ketoprofen on WRCC.....	71

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES.....	16
3.1.1 Problemática dos contaminantes emergentes.....	16
3.1.2 Cetoprofeno.....	17
3.1.3 2-Nitrofenol.....	18
3.2 TÉCNICAS PARA REMOÇÃO DOS CE _s	19
3.3 ADSORÇÃO.....	20
3.3.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção.....	23
3.3.2 Cinética de adsorção.....	24
3.3.3 Isotermas de adsorção.....	26
3.3.4 Termodinâmica de adsorção.....	30
3.4 ADSORVENTES UTILIZADOS PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES.....	32
3.4.1 Novos adsorventes.....	32
3.4.2 Adsorventes a base de resíduo.....	36
3.5 RESÍDUOS DA VITIVINICULTURA.....	40
4. RESULTADOS.....	41
1. Introduction.....	44
2. Material and methods.....	46
2.1. Adsorbent preparation.....	46
2.2 WR and WRCC characterization.....	47
2.3. Adsorbate.....	48

2.4. Adsorption experiment: mass and pH.....	49
2.5. Kinetic experiments.....	50
2.6. Equilibrium isotherms.....	51
2.7. Thermodynamics.....	51
2.8. Estimation of mathematical models and adsorption parameters.....	52
3. Results and discussion.....	53
3.1. WRCC and WR characterizations.....	53
3.2. Pyrolysis evaluation.....	61
3.3. Evaluation of pH in the adsorption of contaminants.....	61
3.4. Adsorption dosage.....	63
3.5. Kinetic adsorption profiles.....	64
3.6. Adsorption isotherm curves.....	66
3.7. Thermodynamics.....	70
4. Conclusion.....	71
References.....	72
5. CONCLUSÃO.....	82
REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

A urbanização mal planejada das cidades e a crescente demanda por recursos hídricos em função do crescimento populacional acarretaram na redução de reservas de água, assim como no aumento da poluição ambiental (LIN et al., 2020). A problemática relacionada à contaminação dos corpos hídricos, além de outros fatores, está associada à presença de diferentes poluentes orgânicos e inorgânicos nesses ambientes. Nos últimos anos, a comunidade científica tem buscado desenvolver tecnologias para a remoção ou degradação dos denominados contaminantes emergentes (CEs). Os CEs são reportados por apresentarem riscos a diferentes organismos em função das suas características de bioacumulação e biomagnificação através da cadeia alimentar. Regulamentação e valores de referência ainda são escassos para esses contaminantes, o que está relacionado ao pouco conhecimento sobre seus efeitos agudos e/ou crônicos sobre o ecossistema (KHAN et al., 2020; SMILJANIC et al., 2020).

Os CEs contemplam pesticidas, fármacos, produtos químicos industriais, produtos de higiene pessoal, hormônios, entre outros (FARD et al., 2017). Esses compostos apresentam características bioacumulativas e de degradação e, mesmo em concentrações muito baixas, podem causar perturbações toxicológicas os ecossistemas aquáticos e à saúde humana (TEODOSIU et al., 2018). Sua presença deve-se à persistência e à liberação contínua desses no ambiente através do seu amplo uso (YANG; TANG, 2016). Dentre os CEs estudados pela comunidade científica, destaca-se o cetoprofeno, um fármaco pertencente ao grupo dos antiinflamatórios não esteróides (AINEs) amplamente utilizado como analgésico e para controle da dor (YU; BAHASHI; BI, 2019) e o 2-nitrofenol, pertencente à classe de compostos orgânicos usados para sintetizar diferentes produtos químicos, como pesticidas, inseticidas, explosivos, corantes etc... (CHEN et al., 2017; MAJEWSKA et al., 2021). Esses contaminantes foram detectados em concentrações que variam em unidades de ng L^{-1} a mg L^{-1} em vários meios aquosos, como efluentes de estação de tratamento de esgoto (ETEs), águas superficiais e até mesmo em água potável (MORENO-PÉREZ et al., 2021; YANG; TANG, 2016). Isso se deve ao fato de que as ETEs convencionais são normalmente projetadas para reduzir a carga orgânica, nitrogênio, fósforo e patógenos (REMPEL et al., 2021). Dessa forma, os CEs não são eficientemente tratados e acabam retornando aos corpos hídricos, se tornando onipresentes e aumentando sua concentração nesses ambientes e na cadeia trófica (PEÑA-GUZMÁN et al., 2019). Assim, estão se tornando onipresentes nos ambientes devido

às suas amplas aplicações e à ineficiência de remoção pelas estações de tratamento biológico convencional (WANG; WANG, 2016).

Como alternativa a essa problemática, diversos métodos de tratamento vêm sendo desenvolvidos para a remoção ou degradação de CEs de matrizes aquosas tais como processos oxidativos avançados, separação por membranas, abordagens biológicas (microrganismos, plantas e enzimas), floculação, eletrocoagulação, adsorção, entre outros (AL-KHATEEB; HAKAMI; SALAM, 2017; CHERN; CHIEN, 2002; CUERDA-CORREA et al., 2010; KEBEDE; DUBE; NINDI, 2019; YANG; TANG, 2016). Embora muitas dessas técnicas tenham se mostrado eficazes para o tratamento de CEs, elas possuem certas desvantagens e limitações, como altas quantidades de reagentes químicos, altos custos de implementação, geração de compostos mais tóxicos que o inicial (LEITE et al., 2018). A adsorção mostra-se promissora para remoção desses contaminantes devido aos custos operacionais razoáveis e simplicidade de operação, capacidade de regeneração e reutilização, curto tempo de retenção e alta eficiência (AL-KHATEEB; HAKAMI; SALAM, 2017; CUERDA-CORREA et al., 2010; KEBEDE; DUBE; NINDI, 2019; SONG; JHUNG, 2017). Além disso, não há geração de poluentes secundários mais tóxicos que o original (POA's) (MORENO-PÉREZ et al., 2021). Ademais, o desenvolvimento de adsorventes altamente eficientes, com poros bem desenvolvidos e com alta área específica que favorecem a capacidade de adsorção, tende a tornar a adsorção uma das técnicas mais viáveis para a remoção de diversos contaminantes (GEORGIN et al., 2021; LEITE et al., 2018).

Atualmente, há uma busca por novas biomassas para serem utilizadas como precursores de carvão ativado, compósitos de carbono e biochars, visando o tratamento de águas e efluentes (GEORGIN et al., 2021). Dentre estas biomassas, os resíduos de uva despertam atenção, uma vez que Brasil se tornou um dos maiores produtores de uvas do mundo (TONON et al., 2018). No entanto, os resíduos pós-processamento já são utilizados como adsorventes, na extração de bioativos, para ração animal e compostagem (FERRARI et al., 2016). Ocorre que após a compostagem, ainda remanesce um resíduo sólido, este sim, sem nenhum uso e com dificuldade de disposição (FERRARI et al., 2016). Tal resíduo pode vir a ser um precursor ambientalmente aceitável e com baixo custo para a produção de adsorventes carbonáceos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um compósito carbonáceo ativado quimicamente com cloreto de zinco (ZnCl_2) utilizando como precursor o resíduo do processamento de uva após a compostagem, para adsorver cetoprofeno e 2-nitrofenol em meio aquoso.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um compósito carbonáceo via pirólise por ativação química com cloreto de zinco (ZnCl_2), utilizando como precursor o resíduo do processamento de uva após a compostagem;
- Caracterizar o material precursor e o compósito obtido utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC), isotermas de adsorção de N_2 (BET), ponto de carga zero (pH_{pcz}) e titulação de Boehm;
- Estudar o potencial de adsorção do compósito desenvolvido em relação ao cetoprofeno e 2-nitrofenol, verificando a influência de fatores como dosagem de adsorvente e pH, as curvas cinéticas, as isotermas de adsorção e os parâmetros termodinâmicos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

3.1.1 Problemática dos contaminantes emergentes

A água é um recurso natural essencial para a manutenção da vida. Contudo, a gestão ineficaz dos recursos hídricos tem acarretado em uma redução da disponibilidade e da qualidade da água de consumo. Além disso, a demanda de água é crescente em razão do crescimento populacional e da intensificação das atividades industriais (HESSEL et al., 2007; LIN et al., 2020).

As indústrias são consideradas como uns dos principais agentes poluidores do meio ambiente, especialmente aquelas que utilizam ou sintetizam moléculas que não são degradadas com técnicas convencionais de tratamentos (SHALLA; BHAT; YASEEN, 2018). A quantidade de efluente gerada pelas atividades antrópicas aumentou significativamente nos últimos anos e, além de aspectos quantitativos, foram identificadas novas substâncias na sua composição (REMPEL et al., 2021).

Essas novas substâncias não são completamente removidas pelos processos tradicionais de tratamento e, sobretudo, apresentam efeitos tóxicos e bioacumulativos sob o meio ambiente e seres humanos. Entre essas substâncias, pode-se citar hormônios, anticoncepcionais, fármacos de diversas composições, surfactantes, pesticidas, inseticidas, herbicidas, produtos de limpeza e de higiene pessoal, entre outros, os quais são denominados contaminantes emergentes (CEs) (AZAROFF et al., 2021; NORVILL; SHILTON; GUIEYSSE, 2016).

Os CEs são normalmente encontrados em concentrações que variam de $0,15 \text{ ng L}^{-1}$ a $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ nas águas a jusante dos pontos de descarga de água doméstica (NORVILL; SHILTON; GUIEYSSE, 2016; REMPEL et al., 2021). Mesmo nessas concentrações, os CEs são considerados tóxicos por serem prejudiciais aos organismos vivos (LI, Z. et al., 2019). No caso de efluentes que passam por grandes centros urbanos, áreas industriais ou áreas com alto consumo de medicamentos, as concentrações dos CEs nos ambientes aquáticos podem ser maiores (BOLLMANN et al., 2016; ZHAO, H. et al., 2017). Esses contaminantes podem chegar nas águas superficiais por meio da descarga direta de efluentes não tratados adequadamente de indústrias, hospitais, residências e estações de tratamento de águas

residuárias (ETARs) e através do escoamento superficial e subsuperficial no solo pela irrigação com águas contaminadas em terras agrícolas, assim, atingindo as águas subterrâneas (FARD et al., 2017; WANG; WANG, 2016).

A onipresença dos CEs no ambiente é devido a uma combinação de taxas de remoção/degradação lentas e liberação contínua (NORVILL; SHILTON; GUIEYSSE, 2016). A ocorrência dos CEs nas águas superficiais e subterrâneas resultam em riscos que incluem a desregulação endócrina e de sistemas reprodutivos dos organismos aquáticos, ecotoxicidade crônica, incentivo à resistência aos antibióticos, sendo umas das principais características a persistência ambiental, como a bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (LIN et al., 2020; NORVILL; SHILTON; GUIEYSSE, 2016; PEÑA-GUZMÁN et al., 2019; REMPEL et al., 2021).

Dessa forma, a presença dos CEs pode ter um impacto negativo na qualidade da água potável, juntamente com efeitos toxicológicos desconhecidos devido à exposição crônica (HUERTA-FONTELA; TERESA; VENTURA, 2010; UMPIERRES et al., 2018). Sendo assim, ressalta-se a necessidade do desenvolvimento de tecnologias eficientes e o mais sustentável possível para o tratamento desses contaminantes (AL-KHATEEB; HAKAMI; SALAM, 2017; GROS et al., 2010; RIGUETO et al., 2020). Dentre os CEs investigados por pesquisadores ao redor do mundo, optou-se por explorar o cetoprofeno e 2-nitrofenol, os quais vão ser discutidos com maiores detalhes nos subitens a seguir.

3.1.2 Cetoprofeno

O sistema de classificação biofarmacêutica (SCB) reconhece o cetoprofeno como um anti-inflamatório não esteroide (AINEs) de classe II devido à sua baixa solubilidade aquosa. É um fármaco amplamente utilizado e apresenta função de analgésico e para alívio das dores, como também para terapia de artrite reumatoide, osteoartrite e outras doenças (ALOTHMAN et al., 2021; DAS et al., 2021; YU; BAHASHI; BI, 2019). Os AINEs são amplamente utilizados para fins humanos e veterinários, e sua detecção no meio ambiente está atraindo atenção devido aos possíveis efeitos adversos no ecossistema (ZHAO, H. et al., 2016).

A contaminação das águas residuais com cetoprofeno tem como causas principais as indústrias de processamento de produtos farmacêuticos e resíduos fármacos gerados pelos consumidores (GADIPELLY et al., 2014). Além disso, estão de modo crescente presentes nos esgotos domésticos devido a problemas como descarte irregular de medicamentos, como

também por meio de automedicação e alta dosagem medicamentosa (NORVILL; SHILTON; GUIEYSSE, 2016; PEÑA-GUZMÁN et al., 2019; ZHAO, H. et al., 2016). Após a administração desses medicamentos, o corpo humano é capaz de metabolizar apenas 50% da dose ingerida, então a parte não degradada é excretada, principalmente pela urina e fezes, como um composto original inalterado ou na forma de metabólitos, e descartada nas redes de esgoto e águas residuais (GROS et al., 2010; KEBEDE; DUBE; NINDI, 2019; MORENO-PÉREZ et al., 2021; ZHAO, H. et al., 2016).

Como consequência à remoção incompleta e degradação limitada dos produtos farmacêuticos em estações de tratamento de águas residuais (ETARs), devido aos tratamentos convencionais utilizados, há disseminação desses compostos nas águas superficiais, águas residuais, rios e água do mar (TORRINHA et al., 2021; YANG; TANG, 2016; ZULKARNAIN et al., 2020). Sendo assim, representam uma séria ameaça aos ecossistemas aquáticos e à saúde humana, pois a contaminação da fauna aquática pode comprometer a segurança alimentar resultando em impactos negativos às atividades econômicas de subsistência de espécies aquáticas como pesca e agricultura (DEL ROSARIO et al., 2014; TORRINHA et al., 2021). Além disso, as resistências a diferentes tipos de antibióticos em bactérias patogênicas estão relacionadas ao consumo prolongado de água contaminada (REMPEL et al., 2021; ZHAO, H. et al., 2016).

No organismo humano, a ingestão de água contaminada com cetoprofeno pode criar problemas como diarreia, prisão de ventre, gases, azia, cansaço involuntário, inchaço e etc (ALOTHMAN et al., 2021). Diante desse cenário, a incidência desses contaminantes nas águas brutas destinadas à produção de água potável e sua baixa eficiência de remoção pelos tratamentos convencionais nas ETARs, deve-se considerar uma questão importante em termos de segurança sanitária, devido ao seu desempenho tóxico e recalcitrante (DEL ROSARIO et al., 2014; HUERTA-FONTELA; TERESA; VENTURA, 2010; YU; BAHASHI; BI, 2019).

3.1.3 2-Nitrofenol

O nitrofenol é uma matéria-prima importante para diferentes indústrias, o qual é aplicado no meio ambiente na forma de químicos industriais, como pesticidas, inseticidas, refinarias de petróleo, plásticos, tintas, produtos farmacêuticos, explosivos e etc (CHEN et al., 2017; CHERN; CHIEN, 2002; MAJEWSKA et al., 2021; ZHU et al., 2020).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) classifica os isômeros de nitrofenol (NPs) como poluentes ambientais graves, mesmo em concentrações

ultrabaixas, pois apresentam alta toxicidade para seres humanos, animais e diversas plantas e baixa biodegradabilidade (FANG et al., 2021; PAULETTO et al., 2021; UMPIERRES et al., 2018). Devido à sua forte estabilidade química e imunidade à degradação microbiana, a presença desses contaminantes podem danificar gravemente o solo e os ecossistemas aquáticos, especialmente as águas superficiais, causando problemas de saúde humana, fauna e flora (CHEN et al., 2017; ZHU et al., 2020). A partir dessas características, o 2-nitrofenol foi intitulado como poluente prioritário e os níveis máximos de contaminação na água estão na faixa de 0,01 e 2,0 mg L⁻¹ (HUONG et al., 2016).

Estudos relatam que o 2-nitrofenol é um dos isômeros mais tóxicos, pois gera derivados clorados nocivos e estáveis à água devido ao anel aromático em sua estrutura (KUPETA; NAIDOO; OFOMAJA, 2018; PAULETTO et al., 2021). Em razão da sua alta toxicidade e sua baixa biodegradação pode afetar os sistemas nervoso central e respiratório, e em altas doses apresenta potencial carcinogênico, mutagênico e teratogênico em seres humanos (CHEN et al., 2017; PAULETTO et al., 2021; QIU; ZHOU, 2019). Além disso, a exposição a essas substâncias, por inalação, ingestão, contato com os olhos ou pele pode causar queimaduras (CHEN et al., 2017).

Compostos fenólicos são frequentemente detectados em efluentes indústrias, e devido aos seus potenciais efeitos adversos, precisam ser tratados antes de serem lançados no meio ambiente e corpos d'água receptores (CHERN; CHIEN, 2002; HUONG et al., 2016). Nesse sentido, estudos científicos estão sendo realizados com diferentes formas de tratamentos para remoção desses contaminantes em efluentes contaminados.

3.2 TÉCNICAS PARA REMOÇÃO DOS CE_s

Contaminantes emergentes estão sendo detectados em ecossistemas aquáticos, podendo prejudicar uma variedade de organismos vivos. Assim, diferentes tecnologias estão sendo desenvolvidas para tratar essas substâncias, seja para remoção com alta eficiência ou para degrada-las em subprodutos com menor toxicidade (REMPEL et al., 2021). As técnicas convencionais utilizadas em estações de tratamento de efluente (ETE) para purificação da água proveniente das redes de esgoto não apresentam eficiência para remoção ou degradação dos CE_s devido às características hidrofóbicas dos contaminantes (LIN et al., 2020; PEÑA-GUZMÁN et al., 2019). Desse modo, tecnologias mais avançadas para tratamentos com maior eficiência, como processos de separação por membrana (FISCHER et al., 2019),

ultrafiltração (MA et al., 2017), nanofiltração (ABDI et al., 2017), osmose reversa (SAHINKAYA et al., 2018), foto-Fenton (PUNZI et al., 2015) processos oxidativos avançados (OTURAN; AARON, 2014), adsorção (ZHAO, H. et al., 2016), biorremediação (REMPEL et al., 2021) estão sendo pesquisadas (GUO; QI; LIU, 2017; KAUR et al., 2019; SONG; JHUNG, 2017; TEODOSIU et al., 2018).

Essas novas tecnologias, como tantas outras, apresentam vantagens e desvantagens sobre os tratamentos, assim, conforme as características é possível aplicar o tratamento que melhor se ajusta ao processo. Por exemplo, os processos de filtração, como ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa são eficazes na remoção de diferentes contaminantes, no entanto, além do alto consumo de energia devido à alta pressão na filtração tem-se como desvantagens, também, a obstrução dos poros ao longo do processo, levando ao rompimento da membrana (LI, W.; MU; YANG, 2019). Uma desvantagem sobre os processos oxidativos avançados (POAs) é que esses processos são caros, operacionalmente mais complexos, além de que pode ocorrer a formação de subprodutos resultantes da oxidação (SMILJANIC et al., 2020).

Segundo BAËTA et al 2015, os processos biológicos apresentam tecnologia economicamente mais viáveis para degradar os compostos orgânicos industriais, incluindo tratamento aeróbio, anaeróbio e a combinação dos dois. Porém, as principais desvantagens incluem baixa flexibilidade de operação e ocupação de grandes áreas, assim, dificultando a remoção de águas residuais de modo contínuo.

Por fim, apesar de existirem várias tecnologias para remoção de cetoprofeno e de 2-nitrofenol da água, o método de adsorção vem apresentando destaque devido às suas vantagens como design simples, alta eficiência, fácil manuseio, possibilidade de escolha do adsorvente, remoção simultânea de vários poluentes e custo-benefício (AL-KHATEEB; HAKAMI; SALAM, 2017; ALOTHMAN et al., 2021; CHEN et al., 2017; LI, Z. et al., 2019; PAULETTO et al., 2021). Além disso, diversos estudos têm sido realizados com resíduos vegetais para desenvolver novos materiais adsorventes de baixo custo (GEORGIN et al., 2020; MATOS et al., 2021; PAULETTO et al., 2021).

3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é considerada uma operação unitária, na qual ocorre a transferência de massa, de forma espontânea, de uma fase fluida (líquida ou gasosa) para uma superfície sólida

(RUTHVEN, 1984). A substância que se acumula na interface é chamada de adsorbato, enquanto o sólido é chamado de adsorvente (YAGUB et al., 2014). Nesse processo, o adsorbato é acumulado na superfície do adsorvente por meio de interações físico-químicas (REMPEL et al., 2021).

Nas últimas décadas, a tecnologia de adsorção tem sido amplamente aplicada para o tratamento de água e efluentes, visando a remoção de contaminantes, em vista do seu baixo custo, eficiência, simplicidade e ser considerado ecologicamente correto (WANG; GUO, 2020). A capacidade de remover esses contaminantes está diretamente relacionada às características do adsorvente, como densidade, porosidade, área superficial e parâmetros operacionais do processo (ZHAO et al., 2018). Além disso, também apresenta vantagens do ponto de vista ambiental, uma vez que podem ser utilizados resíduos agrícolas e industriais como material precursor para produzir novos adsorventes (DOTTO; PINTO, 2011). Por fim, podem ser utilizados em diferentes aplicações, como remoção de metais pesados (ALHOKBANY et al., 2019; KEBEDE et al., 2018), corantes (ABDI et al., 2017; STREIT et al., 2019), sais (NETTO et al., 2019) e contaminantes emergentes (AHMED, 2017; KERKHOFF et al., 2021; YAZIDI et al., 2020).

O conhecimento dos mecanismos de adsorção é de grande importância para o desempenho dos adsorventes e dos sistemas de adsorção (WANG; GUO, 2020). A adsorção, dependendo da força das ligações entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente, pode ser descrita como sendo de natureza química (quimissorção) ou natureza física (fisissorção) (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; RUTHVEN, 1984). Conforme a Tabela 1 estão apresentadas as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção.

Tabela 1- Principais diferenças entre fisissorção e quimissorção

Fisissorção	Quimissorção
<ul style="list-style-type: none"> • Ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals e interação dipolo-dipolo. • Interações mais fracas • Formação de mono ou multicamadas • Baixa energia de adsorção (ΔH^0 abaixo de 80 kJ mol^{-1}). • Reversível • Sensível a temperaturas elevadas • Dessorção é facilitada 	<ul style="list-style-type: none"> • Ligações iônicas ou covalentes. • Interações mais fortes • Formação de monocamada • Alta energia de adsorção (ΔH^0 acima de 80 kJ mol^{-1}). • Irreversível • Viável em ampla faixa de temperatura • Dessorção é muito difícil

Fonte: Adaptado (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; RUTHVEN, 1984).

A adsorção pode ocorrer de forma descontínua (batelada), aplicada nesse estudo, ou de forma contínua (leito fixo). Assim, é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente, em batelada, a partir de um balanço de massa conforme representado na Equação 1 (GEANLKOPLIS, 1998):

$$C_0V_0 + q_0m = C_eV_f + q_em \quad (1)$$

Onde C_0 e C_e (mg L^{-1}) representam as concentrações de soluto no início da adsorção ($t=0$) e no equilíbrio, respectivamente. V_0 e V_f (L) representam o volume de solução ($t=0$) e no final do processo, respectivamente. m é a massa do adsorvente (g), e q_0 e q_e representam as capacidades de adsorção (mg g^{-1}) quando $t=0$ e no equilíbrio de adsorção, respectivamente. Ao considerar que não ocorreu adsorção no início do processo ($q_0=0$) e que no transcorrer da adsorção, a retirada da alíquota do montante para determinação da concentração residual é muito pequena, ao comparar com o volume de solução inicial ($V_0=V_f=V$), então, a capacidade de adsorção no equilíbrio é reduzida à Equação 2.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m}V \quad (2)$$

3.3.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção

A adsorção é influenciada por diversos fatores durante seu processo, como pH, dosagem de adsorvente, tempo, temperatura, concentração do adsorbato, taxa de agitação etc. Além disso, como fator de grande importância, as propriedades do adsorvente, como porosidade, área superficial e grupos funcionais estão ligadas, intrinsecamente, à sua capacidade de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

O pH da solução influencia de forma significativa no processo de adsorção, de modo que interfere na química do analito, carga superficial dos materiais, no grau de ionização do adsorvente e dissociação de grupos funcionais (KEBEDE; DUBE; NINDI, 2019; NASCIMENTO et al., 2014). A atração eletrostática entre a superfície do adsorvente e da molécula a ser adsorvida pode ser favorecida conforme ajuste do pH devido ao efeito de protonação e desprotonação do adsorvente (ABDI et al., 2017; SONG; JHUNG, 2017). Logo, a importância desse parâmetro está relacionada às cargas do adsorbato e do adsorvente, as quais devem ser de caráter oposto para que ocorra maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, haverá repulsão e a adsorção será prejudicada (NASCIMENTO et al., 2014).

A dosagem do adsorvente é de grande importância para avaliar a capacidade de adsorção dos contaminantes. O aumento na capacidade de adsorção pode ser favorecido à medida que se aumenta a dosagem do adsorvente, uma vez que ocorre um aumento no número de sítios ativos disponíveis, além do aumento na área de superfície adsortiva (KEBEDE; DUBE; NINDI, 2019; OFOMAJA, 2007). No entanto, a capacidade pode diminuir com o aumento da dosagem devido ao fato da competição entre as moléculas adsorventes e o gradiente de concentração após clivagem (ABDI et al., 2017).

O tempo de contato também desempenha papel significativo, uma vez que indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente em uma específica concentração inicial do adsorbato (NASCIMENTO et al., 2014). A temperatura é outro fator determinante nos processos de adsorção, uma vez que a variação da temperatura impacta na capacidade de adsorção do material. À medida que a temperatura aumenta, além do nível ótimo, ocorre um aumento na solubilidade dos analitos, fazendo com que as forças de interação entre o soluto/solvente tornam-se mais fortes do que aquelas do soluto/adsorvente, tornando, assim, a adsorção mais difícil (KEBEDE; DUBE; NINDI, 2019).

Em processos endotérmicos, o aumento de temperatura provoca um aumento na mobilidade do adsorbato em direção à superfície do adsorvente devido ao aumento da energia

cinética, e ainda leva a um aumento no número de sítios ativos, o que resulta em uma melhoria na capacidade de adsorção do material (ABDI et al., 2017). De maneira oposta, a redução da capacidade com o aumento da temperatura indica um processo exotérmico de adsorção, ocorrendo uma diminuição das forças de adsorção entre as moléculas e os sítios ativos na superfície do adsorvente (SALLEH et al., 2011).

A concentração inicial de adsorbato também possui influência na capacidade de adsorção. O aumento da concentração inicial de adsorbato faz com que aumente o número de colisões entre os íons do adsorbato e o adsorvente, aumentando a força motriz do gradiente de concentração, favorecendo, assim, a adsorção (ABDI et al., 2017; NASCIMENTO et al., 2014). No entanto, quando ocorre a saturação dos sítios ativos, a capacidade tende a diminuir com o aumento da concentração do adsorbato e o limite é estabelecido na superfície do adsorvente (EREN; ACAR, 2006). Por fim, a taxa de agitação também influencia o processo de adsorção devido a redução da camada de resistência ao redor do adsorvente, conforme aumento da agitação (NASCIMENTO et al., 2014).

3.3.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção permite conhecer a taxa de transferência do soluto, originalmente presente na fase líquida, para a fase sólida adsorvente. Além disso, a curva cinética resultante permite inferir o mecanismo de transferência envolvido e obter o tempo de residência necessário para promover a transferência de massa esperada (RUTHVEN, 1984).

Os parâmetros cinéticos permitem estimar a velocidade de adsorção, além de descrever o tempo necessário para remoção do adsorbato, a quantidade adsorvida e o tempo de residência do contaminante na interface sólido-líquido (AZIZIAN, 2004). Logo, a determinação dos dados cinéticos, em um sistema batelada, ocorre a partir de experimentos realizados em condições controladas de pH, temperatura, agitação, volume e dosagem de adsorvente conhecidos. Conforme tempos pré-determinados, a concentração residual de adsorbato é determinada, o que permite a obtenção dos parâmetros de transferência de massa e de equilíbrio (BORBA et al., 2011).

A cinética em um sistema de batelada é representada por curvas C_t versus t , ou ainda, qt versus t , onde C_t e qt são a concentração de soluto e a capacidade de adsorção no tempo t , respectivamente. Em sistemas contínuos, as curvas são plotadas com C/C_0 versus t , ou C versus t , onde C é a concentração do soluto na saída da coluna e C_0 é a concentração da solução que entra (DOTTO et al., 2017; PICCIN et al., 2017).

Modelos matemáticos são empregados nas curvas cinéticas, a fim de ajustar os dados experimentais, com a finalidade de descrever o mecanismo, as características e a aplicabilidade do processo de adsorção (RUTHVEN, 1984). Os modelos podem ser difusionais ou reacionais. Os modelos difusionais são baseados em três etapas consecutivas de transferência de massa: (I) a transferência de massa externa, onde as moléculas da fase líquida são transferidas para a superfície externa do adsorvente, envolta pela fase líquida; (II) a difusão intra-partícula, corresponde ao movimento do adsorbato no interior da partícula adsorvente; e (III) a adsorção nos sítios ativos é relativa à interação entre o adsorbato e os sítios ativos do adsorvente, promovendo a adsorção da molécula de interesse. Os modelos reacionais têm origem na cinética de reações químicas e são fundamentados em todo o processo de adsorção, sem considerar as etapas de difusão. Esses modelos são os de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo- segunda ordem (PSO), normalmente utilizados na adsorção (DOTTO et al., 2017).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 3) tem como base a capacidade de adsorção em sistemas sólido/líquido e, normalmente, descreve processos que atingem rapidamente o equilíbrio (HO, 2004; LAGERGREN, 1898).

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

Onde q_t e q_e (mg g^{-1}) são as capacidades de adsorção no tempo t (min) e no equilíbrio, respectivamente e k_1 (min^{-1}) é a constante cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem.

O modelo de pseudo-segunda ordem, Equação 4, é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida, sendo utilizado para relatar o comportamento da adsorção em todo tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato (ABDI et al., 2017). Este modelo assume que a velocidade de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado dos sítios ativos disponíveis (DOTTO et al., 2017; HO; MCKAY, 1998).

$$q_t = \frac{t}{(1/h_0) + (t/q_e)} \quad (4)$$

Onde:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

Onde q_e e q_t são as capacidades de adsorção (mg g^{-1}) no equilíbrio e no instante t (min), respectivamente, h_0 ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$) é a taxa de adsorção inicial, e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de taxa de pseudo-segunda ordem.

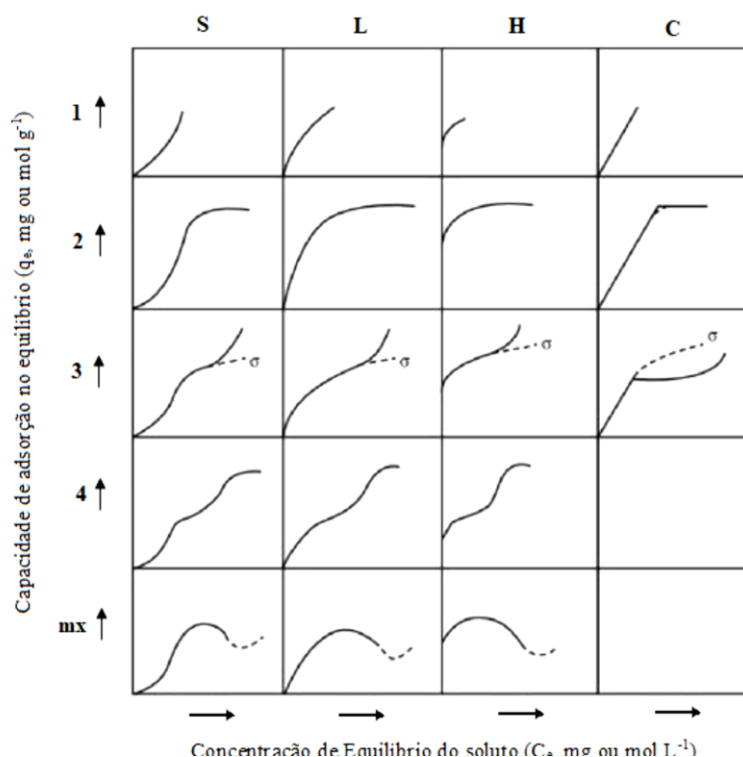
3.3.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção referem-se à relação entre a capacidade máxima de adsorção (q_e , mg g^{-1}) em relação à concentração de equilíbrio de adsorvato presente na fase fluida (C_e , mg L^{-1}) a uma determinada temperatura, o que é significativo na avaliação do desempenho do adsorvente (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1998). A partir dos modelos de isotermas é possível investigar as informações sobre o mecanismo e a capacidade máxima de adsorção, bem como as propriedades de superfície e tendência dos adsorventes, além de estimar os parâmetros termodinâmicos (MAJD et al., 2021; WANG; GUO, 2020; WONG et al., 2004).

Os modelos teóricos podem ser de caráter químico, físico e de troca iônica com significados físicos específicos. As isotermas químicas reproduzem o processo de adsorção em monocamada, onde as moléculas de adsorvato são adsorvidas nos sítios ativos do adsorvente. As isotermas físicas representam a adsorção multicamadas, sendo a força de van Der Waals a principal força motriz da adsorção. Já as isotermas de troca iônica podem modelar o processo de adsorção através da troca iônica. Desse modo, pode-se observar que os diferentes modelos de isotermas representam diferentes mecanismos de adsorção (WANG; GUO, 2020).

A construção das isotermas, a partir de dados experimentais, podem apresentar diferentes formas gráficas, onde relaciona a capacidade de adsorção no equilíbrio do adsorvente (q_e) pela concentração residual do adsorbato presente no equilíbrio (c_e). As isotermas são divididas em quatro classes principais (S, L, H e C) e subdivididas em subclasses (1, 2, 3 e 4), conforme inclinação inicial e formato superior das curvas, respectivamente (Figura 1) (GILES et al., 1960).

Figura 1- Classificação das isotermas de equilíbrio



Fonte: (Adaptado de GILES et al, 1960).

A isoterma do tipo “S” apresenta uma curvatura inicial voltada para cima, com orientação vertical. Isso ocorre devido ao aumento da concentração do adsorbato, o que leva à exposição de mais sítios ativos para a adsorção das moléculas até que seja alcançado um limite, o platô. A curva “S” geralmente é satisfeita nas condições em que a molécula de soluto é monofuncional (GILES et al., 1960).

Na isoterma do tipo “L”, conforme o aumento da concentração de soluto ocorre um aumento na capacidade de adsorção, até que o número de locais de adsorção seja limitado, ocorrendo uma competição entre as moléculas pelos sítios disponíveis. Isso implica que a molécula de soluto adsorvida não está orientada verticalmente ou que não há competição forte do solvente. A isoterma tipo “L” é a mais conhecida, ocorrendo na maioria dos casos de adsorção de solução diluída (GILES et al., 1960).

Isotermas do tipo “H” são chamadas de isotermas de alta afinidade. Elas representam um caso especial da curva “L”, pois o início da curva de equilíbrio difere da origem mesmo quando a concentração do adsorbato tende a valores próximos de zero. Isso significa que o soluto tem afinidade tão alta que em soluções diluídas é completamente adsorvido, ou não há quantidade mensurável restante na solução (GILES et al., 1960)

A isoterma do tipo C, última classe da classificação, é caracterizada por um comportamento linear dos dados de equilíbrio, sugerindo que a capacidade de adsorção é proporcional à concentração de soluto até a máxima adsorção possível, onde ocorre um platô horizontal de forma repentina. Especialmente, a linearidade mostra que o número de sítios para adsorção permanece constante; ou seja, quanto mais soluto é adsorvido, mais sítios devem ser criados. Essa condição sugere que o soluto tem maior atração com as moléculas do adsorvente do que do solvente (GILES et al., 1960).

Com relação às subclasses das isotermas, a subclasse do tipo 1 é caracterizada por uma adsorção em que os sítios ativos não estão totalmente ocupados, representando um comportamento vertical. A subclasse do tipo 2 indica que não há interação molecular entre o soluto, desse modo, provocando uma saturação da monocamada adsorvente. A subclasse do tipo 3, ao contrário do tipo 2, indica alguma interação intermolecular, levando à formação de multicamadas de adsorção. A subclasse do tipo 4 é caracterizada pela formação de uma nova superfície, onde pode ocorrer o processo de adsorção (GILES et al., 1960).

Diversos modelos de isotermas de adsorção são encontrados na literatura para descrever os processos de adsorção, os quais estimam a máxima capacidade de adsorção de um adsorvente e tentam esclarecer os mecanismos de interação entre a molécula a ser adsorvida e o sólido adsorvente. Os modelos de Langmuir, Freundlich, Toth e Sips são alguns exemplos de modelos que foram adotados neste estudo.

O modelo de isoterma de Langmuir, uma das primeiras isotermas propostas, descreve o equilíbrio entre a superfície do adsorvente e a solução na forma de equilíbrio químico reversível (ABDI et al., 2017). Esse modelo é implantado para superfícies homogêneas em monocamada, no qual todos os sítios possuem afinidade igual para o adsorbato (DOTTO, G. L. et al., 2016; LANGMUIR, 1918; MAJD et al., 2021). A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 6:

$$q_e = \frac{q_m k_l C_e}{1 + k_l C_e} \quad (6)$$

Onde q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_m (mg g^{-1}) representa a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, k_l (L mg^{-1}) é a constante do modelo de Langmuir que está relacionada à capacidade de adsorção, e C_e (mg L^{-1}) representa a concentração residual de adsorbato no equilíbrio de adsorção (LANGMUIR, 1918).

Outro modelo é a isoterma de Freundlich, um dos primeiros modelos que descreveram a adsorção em superfícies heterogêneas e que considera que a quantidade adsorvida aumenta infinitesimalmente com o aumento da concentração do soluto (FREUNDLICH, 1906). Além disso, o modelo descreve o processo de adsorção reversível e não ideal, ao contrário do modelo de Langmuir, como também não se restringe à formação de monocamada, pois sua aplicação à adsorção multicamada é possível (ABDI et al., 2017). A expressão do modelo (Equação 7) define a heterogeneidade da superfície, bem como a distribuição exponencial dos sítios ativos e das energias dos sítios ativos (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; MAJD et al., 2021).

$$q_e = K_f C_e^{n_F} \quad (7)$$

Onde q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, k_f ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg}^{-1} \text{L}^{-1})^n$) é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção, e n (adimensional) é a constante relacionada ao grau de heterogeneidade do sistema, ou seja, as superfícies homogêneas possuem $n_F = 1$, o que representa que a adsorção é proporcional ao percentual de sítios ocupados (MAJD et al., 2021).

O modelo isotérmico Toth foi introduzido como um modelo empírico baseado na teoria de distribuição de energia quase gaussiana (TÓTH, 1995, 2002). Esse modelo foi desenvolvido para ampliar a aplicação do modelo de Langmuir em sistemas heterogêneos (TÓTH, 2000). Ele assume que as energias de adsorção da maioria dos locais de adsorção são menores do que a energia média (HO; PORTER; MCKAY, 2002; MAJD *et al.*, 2021). O modelo de Toth é descrito pela Equação 8:

$$q_e = \frac{q_m C_e}{(k_T + C_e^{zT})^{1/zT}} \quad (8)$$

Onde k_T ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg}^{-1} \text{L}^{-1})^n$) é a constante de Toth, z (adimensional) é um parâmetro adimensional que representa a não homogeneidade da superfície adsorvente e, geralmente, tem um valor menor que 1. Se o valor de z é igual a 1, ocorreu a transformação do modelo de Toth para o modelo de Langmuir, que mostra uma adsorção homogênea (MAJD et al., 2021). O maior desvio de z de 1 indica que o sistema de adsorção é mais heterogêneo (WANG; GUO, 2020).

O modelo de isoterma Sips, que é obtido pela combinação das isotermas de Freundlich e Langmuir, é considerado um modelo híbrido capaz de descrever sistemas homogêneos ou heterogêneos (MAJD et al., 2021; WANG; GUO, 2020). A isoterma de Sips em concentrações baixas reduz-se à isoterma de Freundlich, e em altas concentrações prevê uma capacidade de adsorção em monocamada, característica da isoterma de Langmuir. Geralmente, as condições operacionais do sistema, como pH, concentração e temperatura governam os parâmetros do modelo (RUTHVEN, 1984; SIPS, 1948). O modelo é representado pela Equação 9:

$$q_e = \frac{q_m k_s C_e^{ns}}{1 + k_s C_e^{ns}} \quad (9)$$

Onde k_s ($\text{mg}^{-1} \text{L}^{-1}$) é a constante de Sips, q_s a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e n a constante exponencial do modelo de Sips.

3.3.4 Termodinâmica de adsorção

Em sistemas de adsorção sólido-líquido, a definição dos parâmetros termodinâmicos é essencial para avaliação dos possíveis mecanismos do processo de adsorção. Os parâmetros estão relacionados às características de adsorção do material e podem ser expressos através da variação da energia Livre de Gibbs padrão (ΔG^0 , kJ mol^{-1}), variação da entalpia padrão (ΔH^0 , kJ mol^{-1}) e a variação da entropia padrão (ΔS^0 , $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$). A partir desses parâmetros é possível verificar se a adsorção é favorável, espontânea, endotérmica ou exotérmica, como também inferir sobre a natureza do processo de adsorção, como sendo fisiossorção ou quimiossorção, além de verificar se a operação é controlada pela entalpia ou entropia (CRINI; BADOT, 2008; DOTTO et al., 2016; RUTHVEN, 1984).

Primeiramente, com o efeito da temperatura no processo de adsorção é possível determinar o parâmetro da variação da energia Livre de Gibbs padrão (ΔG^0), conforme a Equação 10, confirmando a espontaneidade do processo. Valores positivos para ΔG^0 indicam que há absorção de energia no processo e as reações não são espontâneas. Para valores negativos de ΔG^0 , o processo é considerado espontâneo e favorável, além de que, a espontaneidade é favorecida com o aumento da magnitude do ΔG^0 , tornando o processo viável (CRINI; BADOT, 2008)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (10)$$

Onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura do sistema em Kelvin e K_c é a constante de equilíbrio termodinâmico (LIMA et al., 2019; TRAN et al., 2017).

A constante de equilíbrio termodinâmico (K_c) deve ser estimada a partir da constante de equilíbrio de acordo com o modelo utilizado na adsorção, sendo um valor adimensional. Logo, é possível estimar o valor de K_c a partir da constante de equilíbrio do modelo de Langmuir (k_l), conforme a Equação 11.

$$K_c = q_m k_l \rho_{sol} \quad (11)$$

Onde k_l (L mg^{-1}) é a constante do modelo de Langmuir, q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e ρ_{sol} é a massa específica da solução.

A partir do modelo de Sips, o processo de adimensionalização se dá pela Equação 12.

$$K_c = K_s \rho_{sol} \quad (12)$$

Onde K_s é a constante do modelo de Sips (L g^{-1}) e ρ_{sol} é a massa específica da solução.

A partir da determinação da variação da energia livre de Gibbs padrão, em sua respectiva temperatura, é possível estimar os parâmetros de entalpia padrão (ΔH^0 , kJ mol^{-1}) e entropia padrão (ΔS^0 , $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), conforme Equação 13 (LIMA et al., 2019).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (13)$$

A entalpia (ΔH^0) do processo quando apresenta valores negativos indica um processo exotérmico, enquanto valores positivos de ΔH^0 indicam um processo endotérmico. Além disso, a partir da magnitude de ΔH^0 é possível saber sobre as interações que ocorrem entre o adsorvente e o adsorbato, podendo ser fisiossorção ou quimiossorção. Na fisiossorção, as interações têm valores de ΔH^0 geralmente inferiores a 80 kJ mol^{-1} , enquanto que na quimiossorção os valores de ΔH^0 podem ser de 80 a 800 kJ mol^{-1} . Em relação ao parâmetro ΔS^0 , valores negativos mostram que a aleatoriedade diminui na interface da solução sólida durante a adsorção, e valores positivos sugerem que a aleatoriedade aumenta a possibilidade de mudanças estruturais ou reajustes no complexo adsorbato-adsorvente. Por fim, se ΔH^0

contribui mais do que $T\Delta S^0$ para encontrar valores negativos de ΔG^0 , a adsorção é um processo controlado por entalpia, caso contrário, se $T\Delta S^0$ contribui com mais do que ΔH^0 , a adsorção é um processo controlado pela entropia (ADRIÁN; ILEANA; ELIZABETH, 2017; ANASTOPOULOS; KYZAS, 2016; CRINI; BADOT, 2008).

3.4 ADSORVENTES UTILIZADOS PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

3.4.1 Novos adsorventes

Na literatura, diversos artigos científicos focam na síntese de novos adsorventes para remoção de efluentes contaminados com fármacos e outros poluentes. Esses novos adsorventes são materiais alternativos como *biochar*, zeólitas, estruturas metal-orgânicas (MOF), nanomateriais, materiais carbonáceos, carvões ativados e outros. A Tabela 2 apresenta diferentes materiais adsorventes desenvolvidos para remoção de cetoprofeno e 2-nitrofenol, expondo a síntese, preparo e eficiência no processo de adsorção.

Tabela 2- Materiais adsorventes para adsorção de cetoprofeno de 2-nitrofenol

Material adsorvente	Dosagem (g L ⁻¹)	T(K)	pH	Tempo (h)	C ₀ (mg L ⁻¹)	qm (mg g ⁻¹)	Referência
Cetoprofeno							
Nanotubos de carbono de parede única	*	298	6,5	*	2,5– 50	91,5	LIU et al., 2014
Nanotubos de carbono com paredes múltiplas	*	298	6,5	*	2,5– 50	25,3	LIU et al., 2014
Zeólita:Cloreto de Clinoptilolita-Cetilpiridínio-Bicamada (CCB)	0,5	298	6,5	1	2–100	13,6	SMILJANIC et al., 2020
Nanofibras de proteína / PVA	2,3	300	5,5	1	0,25	111,11	KEBEDE; DUBE; NINDI, 2019
Nanoplasmas de grafeno de alta área de superfície (HSANGs)	0,05	296	2	1	20	16,6	AL-KHATEEB; HAKAMI; SALAM, 2017
Nanopartículas de magnetita revestidas com PVP	0,001	318	7,5	0,3	0,025-0,25	83,33	FARD et al., 2017
Estrutura metal-orgânica (MIL-101- (OH) ₃)	0,2	298	5	12	50	80	SONG; JHUNG, 2017
2- nitrofenol							
Zeólita mesoporoso Fe-nano	5	293	5	3	10-500	193,9	HUONG <i>et al.</i> , 2016
Cr-BDC (estrutura metal-orgânica MOF ₅)	0,2	308	6	24	100-500	310	CHEN <i>et al.</i> , 2017
Organobentonitas	4	303	6	2	50-1400	189,04	KOYUNCU <i>et al.</i> , 2011
Zn-Al-LDH	*	328	3	3	40-150	710	SELLAOUI <i>et al.</i> , 2020
Mg-Fe-LDH	*	328	3	3	40-150	650	SELLAOUI <i>et al.</i> , 2020
Algas marinhas <i>Lessonia nigrescens</i> Bory	1,25	298	4	24	50-200	65,3	NAVARRO; CUIZANO; ROSARIO, 2008
Algas marinhas <i>Macrocystis integrifolia</i> Bory	3,75	298	4	24	50-200	65,3	NAVARRO; CUIZANO; ROSARIO, 2008
Resinas hiper-reticuladas modificadas	2	298	*	1	131-657	369,2	SHAO; HUANG, 2017

Fonte: (O AUTOR).

Kebede, Dube e Nindi (2019) desenvolveram nanofibras a base de proteína solúvel em água extraída do pó da semente de *Moringa stenopetala*. As nanofibras foram fabricadas a partir da mistura do precursor com álcool polivinílico (PVA) e submetidas à eletrofiação sob condições ideais. Esse material foi sintetizado para remoção adsortiva de fármacos ácidos (cetoprofeno, fenoprofeno, diclofenaco e ibuprofeno) e carbamazepina de águas residuárias. Em condições ideais, a porcentagem de remoção foi encontrada na faixa de 84,5-97,4% para a solução de mistura padrão e de 70,5-92,5% e 77,8-96,1% para afluente e efluente (ou seja, águas residuais reais), respectivamente. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem e o modelo de isoterma de Freundlich foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais para todos os grupos de fármacos estudados, obtendo capacidade máxima de adsorção entre 31,25 a 333,33 mg g⁻¹, sendo de 111,11 mg g⁻¹ para o cetoprofeno. A partir desses resultados, foi sugerido que a interação entre os poluentes e nanofibras é governada por adsorção físico-química multicamadas em superfícies heterogêneas e a interação foi majoritariamente de natureza química.

Smiljanic et al., (2020) utilizaram compósitos de zeólitas naturais e dois surfactantes catiônicos de cloreto de cetilpiridínio (CPyCl) e Arquad® (ARQ) para remoção de diclofenaco de sódio e cetoprofeno. As zeólitas naturais modificadas por superfície (SMNZs) foram tratadas com CPyCl e ARQ em quantidades necessárias para obter as formas de monocamada e bicamada, para fins de tratamento de água. Os resultados da análise térmica indicaram que os SMNZs começam a degradar em torno de 200 °C. Conforme aumento das concentrações iniciais dos contaminantes e da quantidade de cada surfactante nas superfícies da zeólita, houve aumento na adsorção. Além disso, mesmo que o ARQ produza carga positiva nas superfícies e possa adsorver ambos os medicamentos, a adsorção foi melhor nas zeólitas modificados com CPyCl, indicando, assim, que a estrutura do surfactante tem grande influência na adsorção dos fármacos. O modelo de Langmuir apresentou boa concordância com os dados experimentais, e conforme o modelo, a capacidade máxima de adsorção ocorreu para forma de CCB (Cloreto de Clinoptilolita-Cetilpiridínio-Bicamada) apresentando capacidade de 13,6 mg g⁻¹ para o cetoprofeno. Com base nas isotermas, os compósitos formando bicamadas apresentaram a maior capacidade de adsorção, concluindo que a troca iônica é o principal mecanismo de adsorção. Entre os dois surfactantes, compósitos com CPyCl apresentaram melhores resultados.

Fard et al. (2017) sintetizaram nanopartículas (NPs) de magnetita revestidas com polivinilpirrolidona (PVP), usando um método hidrotérmico, para adsorver contaminantes emergentes (tonalide, bisfenol-A, triclosan, metolacoloro, cetoprofeno e estriol) a partir de

soluções aquosas. O modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste aos dados com capacidade máxima de adsorção de cetoprofeno de 83,33 $\mu\text{g}/\text{mg}$ e remoção de 95%, apresentando um bom desempenho de adsorção. Estudos cinéticos foram realizados usando o modelo de pseudo-segunda ordem para comparar o desempenho de NPs revestidos com PVP com carvão ativado granular (GAC), mencionando a superioridade dos NPs. Os parâmetros termodinâmicos indicaram um processo de adsorção endotérmico e espontâneo. E os estudos de regeneração do adsorbato com metanol mostraram que NPs podem ser reciclados e utilizados por, no mínimo, cinco ciclos.

Chen et al. (2017) prepararam uma estrutura metal-orgânica (ácido tereftálico) (Cr-BDC) como adsorvente para adsorção de *o*-nitrofenol (ONP) e *p*-nitrofenol (PNP) de soluções aquosas. Os resultados apresentados mostraram que o Cr-BDC tem uma grande área de superfície específica de 4128 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e os tamanhos dos poros estão concentrados em 1 nm. Os experimentos de cinética indicaram que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou a melhor correlação com a cinética de adsorção e os dados de equilíbrio foram pela equação do modelo de Freundlich, com capacidade de 310 mg g^{-1} para ONP. Os resultados da adsorção em lote indicaram que a taxa de adsorção para os contaminantes no Cr-BDC ocorreu de forma rápida. Esses resultados podem ser atribuídos ao fato de que o ONP pode formar as ligações de hidrogênio intramoleculares, enquanto o PNP pode formar apenas as ligações de hidrogênio intermoleculares. Por fim, conforme a termodinâmica, o processo de adsorção é espontâneo, endotérmico e com uma aleatoriedade crescente na interface sólido/solução durante o processo de adsorção.

Huong *et al.*, (2016) sintetizaram um Fe-nano zeólito para remoção de orto, meta e para-nitrofenóis e avaliar seu potencial como um adsorvente eficaz para tratamento de águas. O Fe-nano zeólito apresentou área superficial de 987,8 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e tamanho de poros de 2,9 nm, valores que facilitam o processo de adsorção devido aos altos valores. Conforme o aumento do pH da solução de 2,0 para 5,0, as eficiências de remoção aumentaram 23,7 para 95,6% para *o*-nitrofenol. O modelo de isoterma de Langmuir fornece o melhor ajuste aos dados experimentais em relação à adsorção de nitrofenóis, com uma capacidade máxima de adsorção de 193,9 mg g^{-1} para o *o*-nitrofenol. Os estudos cinéticos demonstram que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais para todos os nitrofenóis. O processo de regeneração envolveu 15 ciclos de adsorção-dessorção de *p*-nitrofenol em águas residuais e a eficiências de dessorção do *p*-nitrofenol foi 78,6%.

Sellaoui et al. (2020) sintetizou hidróxidos duplos em camadas de Zn-Al e Mg-Fe preparados via método de co-precipitação para adsorção do poluente 2-nitrofenol. Os

resultados experimentais indicaram que ambos os adsorventes exibiram altas capacidades de adsorção e que a temperatura tem um papel significativo para melhorar a remoção de 2-nitrofenol. O modelo de adsorção de camada dupla apresentou valores de parâmetros plausíveis para a interpretação da adsorção, com capacidades de adsorção na saturação de 710 e 650 mg g⁻¹ para Zn-Al-LDH e Mg-Fe-LDH a 328 K, respectivamente. Deduz-se que o Zn-Al-LDH adsorve uma quantidade maior de moléculas 2-NP devido, provavelmente, à afinidade do adsorvente Zn-Al-LDH com o adsorvato 2-NP. Além disso, o adsorvente Zn-Al-LDH apresenta melhores características do que o Mg-Fe-LDH, como maiores valores de área superficial, volume e diâmetro dos poros. Por fim, a adsorção de remoção foi endotérmica envolvendo interações de natureza física.

3.4.2 Adsorventes a base de resíduo

Carvão ativado é um dos materiais mais utilizados em processos de adsorção, uma vez que apresenta uma ótima capacidade de adsorção para os mais diferentes contaminantes, como corantes, metais, fármacos e pesticidas (RUTHVEN, 1984). No entanto, devido a seu alto custo, seu uso se torna limitado. Dessa forma, cresce o número de estudos envolvendo o uso de resíduos de indústrias de alimentos e de atividades agrícolas para a síntese de novos materiais para o tratamento de efluentes contaminados. Resíduos como sementes, folhas, cascas, madeiras e orgânicos são biodegradáveis, possuem baixo custo, tem potencial de renovação e modificação, mas, geralmente, estão associados a baixas capacidades de adsorção, quando utilizados de forma natural, sem tratamentos.

Para melhorar a capacidade de adsorção desses resíduos, diversas metodologias vêm sendo estudadas, como a produção de nanofibras, *biochar*, compósitos carbonáceos, *hydrochar*, carvão ativado, etc, com o objetivo de aumentar a área superficial e a porosidade desses materiais, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3- Materiais adsorventes derivados de resíduos para adsorção de cetoprofeno e 2-nitrofenol

Material adsorvente	Dosagem (g L ⁻¹)	T(K)	pH	Tempo (h)	C ₀ (mgL ⁻¹)	qm (mg g ⁻¹)	Referência
Cetoprofeno							
Carvão ativado a base de <i>Jacaranda mimosifolia</i>	0,72	298	2	2	100–500	303,9	GEORGIN <i>et al.</i> , 2021
Negro de fumo (BP-2000)	0,1	293	3	*	50-100	400	CUERDA-CORREA <i>et al.</i> , 2010
Compósito ZnAl / biochar de ossos bovinos	0,1	298	5	*	25-125	1081,35	MORENO-PÉREZ <i>et al.</i> , 2021
Carvão ativado granular (CAG)	0,02	294	*	24	*	62,11	NGUYEN <i>et al.</i> , 2013
Compósito carbonáceo dopado com fósforo (CScPA)	2	295	6	3	1-50	19,67	SEKULIC <i>et al.</i> , 2019
Carvão ativado derivado de <i>Butia capitata</i>	0,8	328	6	2	0-300	108,79	KERKHOFF <i>et al.</i> , 2021
Casca de <i>Campomanesia guazumifolia</i> ativada com H ₂ SO ₄	1	298	2	1	0-500	158,3	PREIGSCHADT <i>et al.</i> , 2021
2- nitrofenol							
Compósito HDL / biochar de ossos bovinos	0,1	298	5	2,5	25-125	761	PAULETTO <i>et al.</i> , 2021
Hidrocarvão de sementes de abacate	0,1	298	5	1,5	25-125	562	PAULETTO <i>et al.</i> , 2021
Biochar a partir do biopolímero de quitina de camarão	1	298	5	12	0-600	206,06	LI <i>et al.</i> , 2019
Carvão ativado derivado de semente de abacate	1,5	298	7	2	0-500	307,43	LEITE <i>et al.</i> , 2018
Carvão ativado derivado de sementes de Tucumã	1,5	323	7	0,5	150-2200	1382	UMPIERRES <i>et al.</i> , 2018
Carvão ativado derivado de aguapé	10	301	*	3	20-160	47,62	ISICHEI; OKIEIMEN, 2014

Fonte: (O AUTOR).

Georgin *et al.* (2021) sintetizaram um carvão ativado a partir de resíduo de semente de *Jacaranda mimosifolia* via pirólise com ativação química de cloreto de zinco (ZnCl_2). O rendimento do material foi em torno de 31% com o objetivo de adsorver cetoprofeno. O tratamento térmico com a ativação causou uma diminuição na heterogeneidade do material, resultando em perdas de biomassa e criando espaços relacionados ao aumento da porosidade das partículas. Após esse processo, o material apresentou altos valores de área de superfície ($928 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume de poro ($0,521 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). O equilíbrio de adsorção foi descrito pelo modelo linear de força motriz e as isotermas revelaram que a capacidade de adsorção diminuiu com a temperatura e seguiram o modelo de Langmuir, com capacidade máxima de adsorção de $303,9 \text{ mg g}^{-1}$ e uma remoção de 96%. Os valores termodinâmicos indicaram que o sistema de adsorção é espontâneo e exotérmico, com interações físicas. Os testes de regeneração mostraram uma porcentagem decrescente de remoção de 7,86% após 5 ciclos e apresentou eficiência de remoção de 71,43% no tratamento de um efluente simulado contendo fármacos e sais inorgânicos.

Preigschadt *et al.* (2021) utilizaram a casca da espécie florestal *Campomanesia guazumifolia* ativada quimicamente com H_2SO_4 para adsorver cetoprofeno de soluções aquosas. Micrografias confirmaram que a superfície passou a conter uma nova forma textural após a ativação ácida, apresentando novos poros e cavidades. As curvas cinéticas seguiram o modelo de Elovich e os estudos de isoterma indicaram que o aumento da temperatura afetou negativamente a adsorção do cetoprofeno. O modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste aos dados, com a capacidade máxima de adsorção de $158,3 \text{ mg g}^{-1}$. Os parâmetros termodinâmicos confirmaram a natureza exotérmica do sistema e para tratamento de um efluente simulado obteve-se o valor máximo de remoção de 80% em mistura de poluentes e sais.

A partir do endocarpo da espécie *Butia capitata*, Kerkhoff *et al.* (2021) desenvolveram um novo carvão ativado por processo de pirólise usando ZnCl_2 como agente ativador para remover cetoprofeno e paracetamol da água. O carvão ativado apresentou uma estrutura predominantemente microporosa, com uma área superficial de $820 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, diâmetro de poro médio de 1,23 nm e um volume total de poro de $0,449 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste para cinética e o modelo de Freundlich apresentou os melhores ajustes estatísticos para a adsorção com uma capacidade máxima de adsorção de $108,79 \text{ mg g}^{-1}$ para o cetoprofeno. A análise termodinâmica confirmou um processo endotérmico, e o material apresentou uma remoção de 84,82% para tratar uma mistura sintética contendo diversos compostos farmacêuticos e sais.

Leite *et al.* (2018) utilizaram semente de abacate para a produção de carvão ativado usando $ZnCl_2$ por pirólise a partir de um planejamento fatorial completo, variando a temperatura e o tempo de processo. Os dois fatores avaliados tiveram um efeito negativo sobre área de superfície, volumes dos poros e grupos funcionais, levando à diminuição dessas respostas com o aumento dos valores dos parâmetros. De maneira oposta, a razão hidrofobicidade-hidrofilicidade para ambos os fatores causaram um efeito positivo. A caracterização mostrou que os carvões ativados apresentaram superfícies hidrofílicas e grupos predominantemente ácidos em suas superfícies, com áreas na faixa de $1122-1584 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Observou-se que o carvão ativado (ASAC4) preparado na temperatura de pirólise de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (maior temperatura) foi o carvão ativado com maior capacidade de sorção para absorção dos contaminantes orgânicos emergentes.

Umpierres *et al.* (2018) prepararam, a partir da semente de tucumã (*Astrocaryum aculeatum*), novos carvões ativados por meio de um processo de aquecimento por micro-ondas e o uso de diferentes proporções de $ZnCl_2$ como agente de ativação para a remoção do 2-nitrofenol de soluções aquosas. Os carvões apresentaram superfícies hidrofílicas, áreas superficiais específicas elevadas de até $1318 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e grupos predominantemente ácidos em suas superfícies. O modelo cinético de ordem geral e o modelo isotérmico de Liu foram os modelos que melhor se ajustaram aos dados de adsorção cinética e de equilíbrio. Os valores de q_{max} a 323 K são 1191 , 1355 e 1382 mg g^{-1} para os carvões ativados TMAC-1.0, TMAC-1.5 e TMAC-2.0, respectivamente. O efeito da temperatura mostrou que o valor da capacidade aumenta com o aumento da temperatura, e os parâmetros termodinâmicos confirmaram a viabilidade e espontaneidade do processo de adsorção.

Li *et al.* (2019) sintetizaram um biochar derivado do biopolímero de quitina de camarão em um reator de pirólise que apresentou um rendimento de aproximadamente 28% para a adsorção de fenol e 2-nitrofenol. As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 mostraram que o material é micro-mesoporoso com uma área de superfície de $280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume total de poro $0,180 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e um tamanho médio de poro de 14 \AA . Além disso, os resultados mostraram que o 2-nitrofenol foi o mais favorecido pela superfície adsorvente. Os modelos de monocamada e monocamada competitiva indicaram que ambos os adsorbatos são ancorados com uma orientação paralela, principalmente, em sistemas únicos em baixa temperatura e com uma orientação inclinada em alta temperatura. Em sistemas binários, esses adsorvatos foram encaixados com uma orientação paralela em todas as temperaturas de adsorção testadas. A análise do número de moléculas capturadas por sítio ativo levantou que o grupo funcional NO_2 é o principal fator para a dominância da adsorção do 2-nitrofenol em ambos os

sistemas. Por fim, a energia de adsorção indicou que ambos os sistemas são exotérmicos e de natureza física.

Conforme os estudos mencionados acima, percebe-se a importância de novos materiais precursores, de menor custo e altas eficiências, e ao mesmo tempo como alternativa de destino com valor agregado para esses resíduos, com a intenção de sintetizar novos materiais adsorventes para tratamento de efluentes contaminados.

3.5 RESÍDUOS DA VITIVINICULTURA

O Brasil se tornou um dos maiores produtores de uvas do mundo, tornando a viticultura de grande importância socioeconômica para o país. Nos últimos anos, o crescimento levou à expansão das áreas de cultivo de uvas viníferas, o que ampliou o agronegócio de vinhos finos e espumantes (BONATO, 2020; TONON et al., 2018). Segundo dados da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAOSTAT, 2020), a produção mundial de uvas em 2018 foi de cerca de 79 milhões de toneladas, das quais o Brasil é o décimo quarto maior produtor, representando cerca de 2 % da produção mundial, um total de 1,6 milhões de toneladas por ano.

As áreas produtoras de uvas no Brasil estão concentradas principalmente nas regiões sul, sudeste e nordeste do país. Em 2019, o Rio Grande do Sul foi responsável por cerca de 90% da produção de uva do país, produzindo 1.445.705 toneladas de uvas, sendo que 48,3% representam a produção de uvas processadas para vinho e suco (PEREIRA et al., 2020). A Serra Gaúcha é a região com maior produção nacional de uva e vinho, correspondendo a 85% da produção nacional de vinho (IBRAVIN, 2020).

O aumento na produção e processamento da uva levou a uma maior quantidade geração de resíduos (TONON et al., 2018). O bagaço de uva é o principal resíduo gerado no processo de produção do vinho, formado por polpa residual, casca, sementes e caules (FERRARI, 2015; TONON et al., 2018). Segundo Ferrari 2010, a proporção de resíduos gerados nessa indústria equivale a 21,92% da uva.

Independentemente da espécie da uva ou modo de processamento, os mesmos tipos de moléculas, incluindo fibra alimentar, metabólitos secundários e minerais, foram encontrados em partes do resíduo, em diferentes concentrações (TONON et al., 2018). Desse modo, essa condição é um fator positivo para a oportunidade de utilização desses resíduos para agregar valor a novos produtos.

Grande parte desses resíduos é depositada em aterros e/ou queimada a céu aberto, o que representa um problema ambiental crescente (XU et al., 2011). Além disso, se não forem tratados adequadamente, uma série de riscos ambientais pode ocorrer, desde odores desagradáveis até a contaminação de águas superficiais e subterrâneas (FERRARI et al., 2019). Desse modo, é necessária a busca por novas tecnologias para solucionar a problemática dos resíduos, bem como para a obtenção de produtos com valor agregado (FERRARI et al., 2019; TONON et al., 2018; XU et al., 2009). Uma das formas de atingir esse objetivo é por meio da compostagem, que é um processo de conversão de matéria orgânica que pode gerar produtos potenciais para o setor agrícola (FERRARI, 2015). Outra forma de aproveitamento desses resíduos é através de tratamento térmico, como a pirólise, para a produção de materiais ricos em carbono para a adsorção de poluentes (MATOS et al., 2021; XU et al., 2011). Diante desse contexto, justifica-se o foco do presente estudo em explorar os resíduos de uva gerados pela região da Serra Gaúcha, região de maior processamento de uvas do país, visando a obtenção de um material de valor agregado e com a aplicação no tratamento de contaminantes emergentes.

4. RESULTADOS

Os principais resultados obtidos neste estudo serão apresentados na forma artigo. O artigo intitulado “*Composite carbon materials from winery composted waste for the treatment of effluents contaminated with ketoprofen and 2-nitrophenol*” foi publicado na revista *Journal of Environmental Chemical Engineering* (ISSN: 2213-3437) com fator de impacto de 5.909, classificada com Qualis A1 na área Engenharias II sob DOI: 10.1016/j.jece.2021.105421

Composite Carbon Materials from Winery Composted Waste for the treatment of effluents contaminated with ketoprofen and 2-nitrophenol

Nathália F. Silva¹, Matias S. Netto¹, Luis F. O. Silva^{2,3}, Evandro S. Mallmann¹, Eder C. Lima⁴,
Valdecir Ferrari⁵, Guilherme L. Dotto^{1*}

¹ Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS, Brazil.

² Universidad de La Costa, Department of Civil and Environmental Engineering, Barranquilla, Colombia.

³ Universidad de Lima, Avenida Javier Prado Este 4600 - Santiago de Surco 1503, Peru.

⁴ Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brazil.

⁵ Beigrupo, Br 470 Km 223.3, Integração, Garibaldi, RS, 95720-000, Brazil.

Nathália F. Silva: nathfavarin@hotmail.com

Matias S. Netto: matias_s_netto@hotmail.com

Luis F. O. Silva: lsilva8@cuc.edu.co

Evandro S. Mallmann: evandro.mallmann@ufsm.br

Eder C. Lima: profederlima@gmail.com

Valdecir Ferrari: beigrupo@beigrupo.com

Guilherme Luiz Dotto*: guilherme_dotto@yahoo.com.br

*Corresponding author: UFSM, 1000, Roraima Avenue, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil. E-mail address: guilherme_dotto@yahoo.com.br

Abstract

The present work consisted of preparing and characterizing composite carbon materials (WRCC) from raw winery residues (WR) activated with zinc chloride to produce a carbon adsorbent. The WRCC was used for the adsorption of emerging contaminants in aqueous media. The WRCC presented a morphology with favorable characteristics for the adsorption process, giving an abundant porous structure with pores of different sizes. The results show the WRCC's effectiveness, presenting surface area values ($227 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and total pore volume ($0.175 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). The general order kinetic model predicted the experimental curves sufficiently. The Sips model better described the two adsorbates' equilibrium data, with maximum adsorption capacities of 376.0 and 119.6 mg g^{-1} for 2-nitrophenol and ketoprofen, respectively. The WRCC carbon material was also highly efficient, with maximum removal of 81.4% and 94% in 1000 mg L^{-1} of the compounds 2-nitrophenol and ketoprofen. Finally, the prepared material has essential characteristics that make it an efficient adsorbent in treating effluents with emerging contaminants.

Keywords: Adsorption, Emerging contaminants, 2-nitrophenol, Ketoprofen, Composite carbono

1. Introduction

Emerging contaminants are compounds present in different environmental compartments that may present some risk to the ecosystem and are not yet legislated [1]. Ketoprofen is a widely used non-steroidal and anti-inflammatory drug. It has been found in wastewater in concentrations as high as 2–10 $\mu\text{g L}^{-1}$ to 2 mg L^{-1} in the case of effluents from pharmaceutical production facilities [2]. The frequent detection of ketoprofen in wastewater treatment plant (WWTP) effluents, surface, groundwater, and drinking water increases the risk of antibiotic-resistant bacteria emergence [3]. The entry of drugs into water bodies occurs mainly through sewage treatment plants due to insufficient and ineffective removal of those contaminants during the regular treatment process. This scenario happens because part of the release of drugs in the effluent comes from the human body, which eliminates, through the toilet, the majority of them unaltered. Water contamination by those pollutants arises because most of them, within the environmental system, are bioaccumulative, persistent, and endocrine disrupters, leading to extensive water pollution [4]. They have an enormous potential to develop toxic effects in wild animals and humans by exposure to small dosages throughout the life cycle. These molecules are difficult to remove due to their non-degradable structure [5]. Organic compounds, such as phenol and its derivatives, are present in wastewater and industrial flows from a broad spectrum of industries such as petrochemicals, pharmaceuticals, olive oil factories, oil refining, plastics, leather, and paints [6], [7]. These pollutants have bioaccumulative, toxic, and persistent properties that can affect aquatic and human lives [8]. 2-nitrophenol is more toxic than other isomeric forms of nitrophenol and is of great concern due to its high stability and water solubility [9]. Because of the aromatic ring in its structures, treatment using chlorination generates chlorinated by-products stable and poisonous [10]. Micropollutants are also known to escape undetected in traditional and wastewater treatment plants and are found to increase surface and groundwater [11]. Comas, seizures, cyanosis, and death can result from overexposure to it. Internally, phenol affects the liver, kidneys, lungs, and vascular system [12]. For 2-nitrophenol, the limit allowed in natural waters is 2.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ [13]. For these reasons, the search for technologies capable of removing emerging compounds is a matter of relevance to health and the environment.

Several works are found in the literature for the treatment of aqueous solutions contaminated with ketoprofen and 2-nitrophenol, where the main techniques for removing these pollutants involve reverse osmosis [14],[15], membrane ultrafiltration [2],[16], electrochemicaloxidation [3], [17], ozonation [18], [19] and adsorption

[5],[7],[9],[20],[21],[22],[23]. Adsorption is a technique whose driving force is the difference in concentration of the liquid medium and the adsorbent's surface, which involves mass transfer from the fluid to the material's active sites [24]. Concerning other treatment processes, adsorption can be considered superior, as it is simple to use, low cost, and high efficiency [25], [26], [27]. Activated carbon is considered one of the primary materials used as pollutant adsorbents in gaseous and liquid media due to its properties as high surface area, high adsorption capacity, thermochemical stability; however, it presents a low possibility of being reutilized [5], [23], a fact that lead the extensive use of activated carbon is expensive [28]. Activated carbon can be prepared using physical and chemical activation and, occasionally, by combining both methods [29]. In the process of physical activation, the precursor is carbonized under an inert atmosphere and activated using steam or CO₂. As for the preparation by chemical activation, the precursor is mixed with chemical compounds such as ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, H₂SO₄, or NaOH and carbonized-activated in the same step at various temperatures [30]. Among the numerous dehydrating agents, zinc chloride is the chemical agent widely used to prepare activated carbon. This impregnation causes degradation of the cellulosic material and, in carbonization, dehydration. Thus, resulting in the carbon skeleton's carbonization and aromatization and creating the pore structure [31]. Therefore, it is necessary to find alternatives to obtain less expensive adsorbents from agro-industrial residues [32], [33].

An alternative is the use of waste as precursors to the synthesis of biochars [20], activated carbons [34], [35], and carbon composite materials [32], [33], since these materials have practically no cost, are available in large quantities, and are renewable, in addition to having a high carbon content together with a low content of inorganic matter [35]. According to the Brazilian Agricultural Research Corporation- EMBRAPA (2018) [36], the South region is the largest producer of grapes, and in 2018 it represented 58.91% of the national production. In this region, the largest producer is Rio Grande do Sul, which produced 822,689 t, holding 90% of the national wine production, standing out as the largest producer in this industrial segment [36], [37]. The wine industry's production results in tons of processed vegetable material, which impacts the environment. Estimated data indicate that currently, only 3% of the wine industry's waste goes through a process of recovery. Pomace is the main type of waste, representing between 20% and 30% of all processed grapes' weight, and is still treated as a product of low economic value [38]. However, processing companies do not benefit from this waste. Most of them have an additional cost to dispose of it, sending the grape pomace to composting companies or animal feed [39]. The valorization of the by-

products of winemaking has involved numerous approaches. A less complex alternative is composting, which allows the recovery of organic matter and nutrients added as a fertilizer or soil conditioner, replacing mineral fertilizers in agricultural activities. In contrast to the environmental benefits derived from substitution, there are environmental impacts related to composting. It increases the concentration of some control elements such as copper and chromium, making them a limiting factor for the manufacture of solid inputs for certifiable organic agriculture [37], [40].

The feedstock in the composting process is composed of grape pomace (82.6%), organic waste from aviaries (13.1%), and ash from eucalyptus and acacia wood (4.3%). Once in the composting area, the feedstock is mechanically stacked in piles, and almost 300 L per tonne feedstock of water is added. The composting process is completed, the compost is taken to the maturation zone, where it can be stored for up to 3 years. When the maturation time is over, the compost piles are collected and taken to the packaging and distribution area [40]. At the end of the composting process, it was formed a residue that was chosen as a raw material. In this work, the residue obtained from the composting process, regardless of its composition and carbon percentage, was chosen to make it a product with added value, such as synthesis of biochars, activated carbons and carbon composite materials.”The objective of this work was to develop, for the first time in the literature, a carbon composite material treated with zinc chloride (WRCC), using the raw waste from winery composting (WR) as a carbon precursor to treat effluents contaminated with ketoprofen and 2-nitrophenol. WR was used as a carbon source to produce the carbon adsorbent to treat contaminated wastewater. This paper obtains two goals: the use of raw WR and the treatment of contaminated effluents, which allows this research to be classified as environmentally correct.

2. Material and methods

2.1. Adsorbent preparation

In this study, the biomass used comes from a residue obtained from a three-year composting process (Beigrupo, Garibaldi-RS, Brazil). It was dried at 60 °C for 24 h. After drying, the WR material was comminuted in a Vertical Rotor Mill - Hammers and Fixed Shoes (MA880, Brazil), up to a particle size of 0.6 mm. The ZnCl₂ used as a chemical

activator was purchased from Dinâmica (Brazil), Ethanol 99.8%, and HCl 37% were purchased from Neon (Brazil). For the preparation of WRCC, the raw winery compost residue was a carbonaceous precursor. As early reported [32], [33], inorganic salts can be used for carbon materials, and in this research, we use ZnCl_2 as a chemical activator. First, biomass and zinc chloride were physically mixed at a fixed mass ratio (biomass/ ZnCl_2) of 1/1, with distilled water. After mixing, the material was dried at 100 °C for 24 h. The mixture was then placed in a quartz reactor coupled to a high-temperature tube oven (Sanchis industrial ovens, Brazil) employing a heating rate of 10 °C/min and maintained at 700 °C for 120 min under a nitrogen flow rate of 8 NL h⁻¹ [34]. After cooling, the carbon composite material was washed with a 10 M HCl solution to remove residual ZnCl_2 . Subsequently, the material was washed with distilled water until a neutral pH was obtained. Finally, the carbon material was dried in a conventional oven at 60 °C for 24 h. Then, the WRCC adsorbent was collected in a sealed bottle for later use.

2.2 WR and WRCC characterization

Raw compost wastes (WR) and carbon composite material (WRCC) were characterized by FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy), XRD (X-ray diffraction), SEM (scanning electron microscopy), TGA (thermogravimetric analysis), and DSC (differential scanning calorimetry) techniques. In addition to these, WRCC was also characterized by BET (Brunauer Emmett-Teller), pH_{pzc} (point of zero-charge), and Boehm titration. The adsorbent's main functional groups were FT-IR, using Shimadzu spectrophotometer equipment, IR Prestige 21 model, with KBr pellet method and reading range of 4500 and 450 cm⁻¹. The crystallinity of the material was analyzed via XRD in a Rigaku diffractometer type model, Miniflex 300 model, under the conditions of radiation analysis Cu K α ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) and power source with 30 kV and 10 mA, with a step size of 0.03° and a count time of 0.5 s per Step. The adsorbent surface was visualized using an SEM, using a Zeiss model Sigma 300 VP microscope (Germany), attached to secondary electron detectors (SE) to obtain the images. For these analyzes, the samples were covered with gold (metallization process via sputtering, using a current of 20 mA for 90 s) and supported on carbon tapes. Magnifications of 50x and 500x were used with a 10 kV energy beam. The adsorbent's thermal stability was evaluated using TGA/DSC, under the ramp rate conditions of 5 and 10 °C/min, under nitrogen atmosphere at a flow rate of 50 and 100 mL min⁻¹. N₂ adsorption/desorption isotherms were determined to estimate the specific surface and pore

size distribution with the BET and Barret-Joyner-Halenda (BJH) methods, respectively. Surface area analysis (BET) was performed on a Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption analyzer (Quantachrome Instruments version 11.0, Nova Station A model, USA). For this analysis, the samples were degassed for 20 h at a temperature of 573.15 K, and 35 points were used to obtain the adsorption and desorption isotherms. The pH_{pzc} [41] was determined by adding 20 mg of the adsorbent in 20 mL of an aqueous NaCl 0.1 mol L^{-1} , under nine solutions with different initial pH (2.0–10.0). After 24 h of equilibration in a thermostatic bath under the agitation of 100 rpm, at 25 °C, the solutions had the final pH determined. An acid-base titration was performed to quantify the functional groups' activated carbon surface using the modified Boehm method [42]. Therefore, 0.5 g of WRCC adsorbent was placed in contact with 25 mL of NaOH (0.1 mol L^{-1}), NaHCO_3 (0.1 mol L^{-1}), Na_2CO_3 (0.05 mol L^{-1}) and HCl (0.1 mol L^{-1}) for each test, at room temperature for 48 h. Finally, 10 mL of each solution was filtered, and the excess base or acid was titrated with HCl (0.1 mol L^{-1}) or NaOH (0.1 mol L^{-1}), respectively. NaOH reacts with carboxylic, lactonic, and phenolic groups to quantify the number of acidic groups; Na_2CO_3 reacts with carboxylic and lactonic groups. The number of basic and acidic sites was calculated according to the amount of HCl and NaOH that reacted, respectively.

2.3. Adsorbate

For carrying out the adsorption experiments, the emerging contaminants used in this study were ketoprofen (> 98% purity, CAS number 22071-15-4, chemical formula $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$, molar mass $254.2806 \text{ g mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$) and 2-nitrophenol (> 98% purity, CAS number 88-75-5, chemical formula $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$, molar mass $139.11 \text{ g mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 279 \text{ nm}$) both purchased from Sigma Aldrich (USA). Their chemical structures are shown in Fig. 1(a) and (b). The 2-nitrophenol solutions were made with deionized water and the ketoprofen solutions in aqueous mixtures of deionized water (90%) and ethanol (10%).

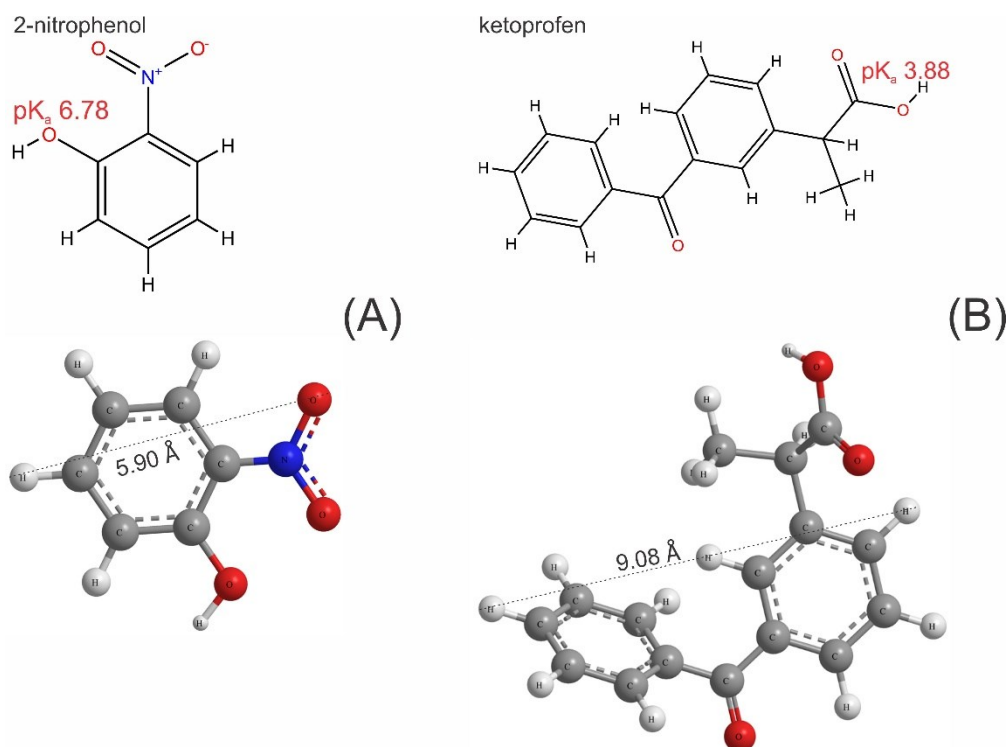


Fig. 1. (A) 2-nitrophenol structure and optimized three-dimensional structural formula. Van der Waals surface area 184.37 \AA^2 (pH 7.0); Polar surface area 63.37 \AA^2 (pH 7.0); Van der Waals volume = 113.52 \AA^3 ; Dipole Moment 6.97 Debye; LogP 1.79. (B) Ketoprofen structure and optimized three-dimensional structural formula. van der Waals surface area 367.71 \AA^2 (pH 7.0); Polar surface area 54.37 \AA^2 (pH 7.0); van der Waals volume 233.69 \AA^3 ; Dipole Moment 7.14 Debye; LogP 3.61. The physical-chemistry properties were calculated using calculator plugins of MarvinSketch version 20.21.0.

2.4. Adsorption experiment: mass and pH

Preliminary tests were done to determine the experimental adsorption conditions. To determine the best pH conditions for kinetic, isothermal, and thermodynamic experiments, for the adsorption of ketoprofen and 2-nitrophenol using WRCC, 50 mg L^{-1} initial concentration solutions of both contaminants were adjusted to different pH 2–10, where they were put in contact for 2 h at 298 K in a stirring of 150 rpm, with a WRCC dosage of 0.75 g L^{-1} . At the end of each experiment, an aliquot was removed. The final concentration of ketoprofen and 2-nitrophenol was determined by spectrophotometry to evaluate each of the adsorbates' removal using Eq. (1).

The dosage of adsorbent used in the rest of the experiments was determined utilizing a mass test. Different masses of 0.5, 0.75, 1, 1.25, and 1.5 g L⁻¹ were placed in initial concentration solutions around 40 and 50 mg L⁻¹ of ketoprofen and 2-nitrophenol. The solutions had their pH adjusted to 3 and were left under agitation at 150 rpm for 2 h at a temperature of 298 K. In the end, the residual concentration of ketoprofen and 2-nitrophenol was determined by spectrophotometry, and the responses pollutant to removal (%R), and adsorption capacity were determined by (1), (2), respectively.

$$R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{w} V \quad (2)$$

Where w is the mass of WRCC (g), V (L) is the solution volume, C_0 and C_e are the initial and equilibrium concentrations of the adsorbate solution (mg L⁻¹).

2.5. Kinetic experiments

Preliminary tests were done to determine the experimental adsorption conditions. In the kinetic study, the experiments were carried out in batch method, in a shaker with temperature control (Dubnoff SL – 157 model), and performed in triplicate, at 140 rpm, 298 K for 300 min. According to the previous experiments, the kinetic curves were constructed from optimal experimental conditions, using pH 3.0 and an adsorbent dosage of 1.0 g L⁻¹ with a solution volume of 20 mL. The 2-nitrophenol and ketoprofen solutions were prepared by diluting a 1000 mg L⁻¹ stock solution and a 500 mg L⁻¹ solution prepared using 10% wt of ethanol to aid solubility, both prepared with deionized water, respectively. The WRCC was placed in contact with the ketoprofen and 2-nitrophenol solutions separately, and the samples were collected at different time intervals, from 0 to 300 min. After stirring, the adsorbents were separated from the solution by centrifugation (LGI Scientific, DLC802B, Brazil) for 10 min at 4000 rpm. The concentrations were determined by a spectrophotometer (Shimadzu, UV-Mini 1240, Japan) at each contaminant's maximum wavelengths.

2.6. Equilibrium isotherms

Preliminary tests were done to determine the experimental adsorption conditions. The adsorption isotherms of ketoprofen and 2-nitrophenol in WRCC were determined at temperatures of 298, 308, 318, and 328 K. The adsorption experiments were carried out in batch method, in a shaker with temperature control (Dubnoff SL – 157 model) and performed in triplicate, at 140 rpm and duration of 180 min, until equilibrium. The 2-nitrophenol and ketoprofen solutions were prepared, as previously mentioned, in the kinetic experiment. The concentrations used in both contaminants' isotherms were 25, 50, 75, 100, and 125 mg L⁻¹. The curves were constructed from optimal experimental conditions, using pH 3.0 and a dosage of 1.0 g L⁻¹ adsorbent with a 20 mL solution volume. After the adsorption experiments, the solutions were filtered and centrifuged (LGI Scientific, DLC802B, Brazil) for solid-liquid separation. The ketoprofen and 2-nitrophenol concentrations were determined by spectrophotometry, as previously described.

The adsorption isotherms of ketoprofen and 2-nitrophenol in WRCC were determined at temperatures of 298, 308, 318, and 328 K. The adsorption experiments were carried out in batch method, in a shaker with temperature control (Dubnoff SL – 157 model) and performed in triplicate, at 140 rpm and duration of 180 min, until equilibrium. The 2-nitrophenol and ketoprofen solutions were prepared, as previously mentioned, in the kinetic experiment. The concentrations used in both contaminants' isotherms were 25, 50, 75, 100, and 125 mg L⁻¹. The curves were constructed from optimal experimental conditions, using pH 3.0 and a dosage of 1.0 g L⁻¹ adsorbent with a 20 mL solution volume. After the adsorption experiments, the solutions were filtered and centrifuged (LGI Scientific, DLC802B, Brazil) for solid-liquid separation. The ketoprofen and 2-nitrophenol concentrations were determined by spectrophotometry, as previously described.

2.7. Thermodynamics

The thermodynamic adsorption parameters were evaluated according to Dotto et al. [43] by the variation in Gibbs free energy (ΔG^0 , kJ mol⁻¹), entropy variation (ΔS^0 , kJ mol⁻¹ K⁻¹), and enthalpy variation (ΔH^0 , kJ mol⁻¹).

2.8. Estimation of mathematical models and adsorption parameters

The equilibrium and kinetics data were analyzed using the models presented in Table 1. The respective mathematical relationships of these models, the references, and the thermodynamic parameters are represented.

The kinetic and equilibrium parameters were calculated using the software Statistica 9.1 (StatSoft, USA), adjusted according to the experimental data models, using non-linear regression. The determination coefficient (R_2), the adjusted determination coefficient (R_{2adj}), the average relative error (ARE), the sum of the square error (SSE), and the Akaike information criterion (AIC) were used to verify the optimal model adjustment to data [56].

Table 1. Kinetic and equilibrium models, thermodynamic parameters used in the study.

Models	Name/Reference	Parameters
Kinetics Equations		
$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1t))$ (3)	Pseudo-first order (PFO) [44]	k_1 (min^{-1}) rate constant of PFO; q_1 (mgg^{-1}) theoretical adsorption capacity.
$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)}$ (4)	Pseudo-second order (PSO) [45]	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) rate constant PSO; q_2 (mgg^{-1}) theoretical adsorption capacity.
$q_t = q_{AV}(1 - \exp(-k_{AV}t)^n)$ (5)	Avrami [46]	k_{AV} (min^{-1}) kinetic constant of Avrami; q_{AV} (mg g^{-1}) theoretical biosorption capacity; n fractional biosorption mechanism.
$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_N(q_e)^{n-1}t(n-1) + 1]^{1/(n-1)}}$ (6)	General Order [47]	k_N [$\text{min}^{-1}(\text{g mg}^{-1}) n^{-1}$] rate constants of general order; n is the order of adsorption in relation to the number of available sites;
$h_0 = k_n(q_e)^n$ (7)		q_e (mg g^{-1}) theoretical adsorption capacity; h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) the initial sorption rate.
Equilibrium Equations		
$q_e = k_F C_e^{1/nf}$ (8)	[48]	k_F (mg g^{-1}) (mg L^{-1}) $^{-1/n}$ Freundlich constant; $1/nf$ heterogeneity factor.
$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$ (9)	[49]	q_m (mg g^{-1}) maximum adsorption capacity; k_L (L mg^{-1}) Langmuir constant.

$$q_e = \frac{q_m(k_s C_e)^m}{1 + (k_s C_e)^m} \quad (10) \quad [50]$$

k_s (L mg⁻¹) Sips constant;
m heterogeneity factor.

$$q_e = \frac{q_{mT} C_e}{\left(\frac{1}{k_T} + C_e^{mT}\right)^{mT}} \quad (11) \quad [51]$$

q_{mT} (mgg⁻¹)maximum biosorption capacity;
 k_T (mg L⁻¹) Toth constant;
mT Toth exponent.

Thermodynamic Equations

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\rho K_e) \quad (12) \quad [52]$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (13) \quad [53]$$

$$\ln(\rho K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (14) \quad [54]$$

$$K_e = \rho q_m k_s \quad (15) \quad [55]$$

ρ (g L⁻¹) solution density.
 K_e (Lg⁻¹) equilibrium constant.
T (K) temperature.
R = 8.314 J mol⁻¹ K⁻¹.
 k_s (L mg⁻¹) Sips constant.
 q_m (mgg⁻¹) maximum adsorption capacity.

3. Results and discussion

3.1. WRCC and WR characterizations

Infrared spectrophotometry with Fourier transform of the WRCC and the WR are shown in Fig. 2. The original material has a complex composition, containing a series of inorganic oxides such as iron, aluminum, calcium, magnesium, and others. The carbonic fraction and silicon are also part of its constitution. Thus, a good part of its matrix is maintained during the pyrolysis process, which converts mainly the sample's organic part [37]. Both in WR and WRCC, bands around 3400 and 1640 cm⁻¹ are due to the flexion vibration of the O-H connection, the bands at 790 cm⁻¹ are due to the stretching vibrations of the Al-O connection [57]. The band around 690 cm⁻¹ is the symmetrical and asymmetric vibrations of the Si-O-T groups (T = Si or Al), and the band at 470 cm⁻¹ may be due to the flexion vibration of the Al-O/Si-O connections [58].

The band around at 2920 cm⁻¹ that appears on the WR sample is the elongation vibration of the CH₂, which was removed in the pyrolysis process, the band at 1080 cm⁻¹ is attributed to the elongation of the C-O (adsorption salts) and the band around 1035 cm⁻¹ can be attributed to the elongation of the C=C and C-C-O present in organic matter, the latter two being replaced by a strong band around 1100 cm⁻¹ in the activated carbon, which may be due to vibration flexion of the C-C-C connection [59].

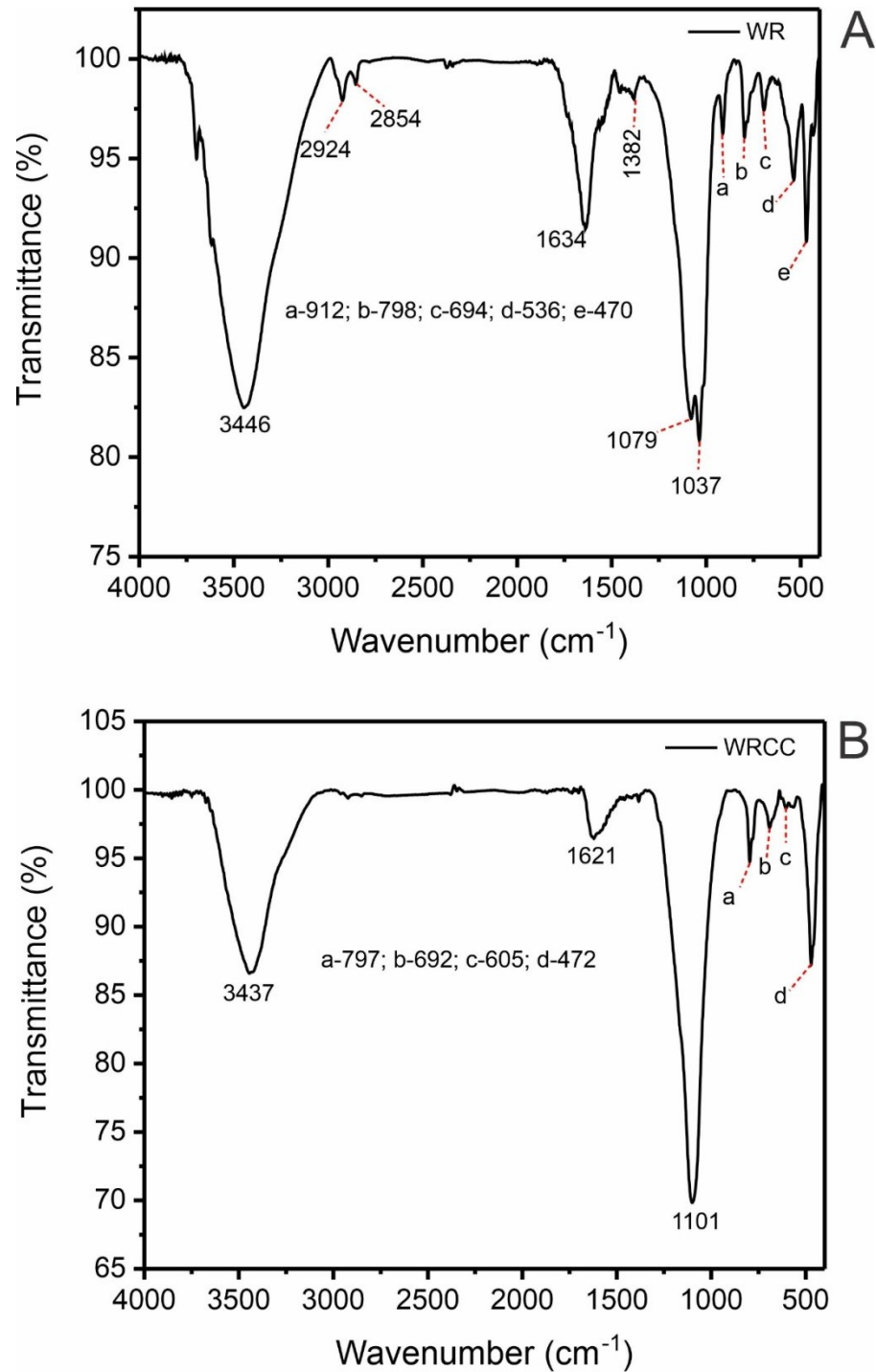


Fig. 2. FT-IR spectra of WR and WRCC.

The X-ray diffraction spectra for the WR and WRCC are shown in Fig. 3. Both materials have a semicrystalline structure; this morphological profile is related to the amorphous region between 15 and 30° (2θ), corresponding to the carbonic fraction of the activated carbon; a region with crystalline peaks between 20° , 26° , and 50° (2θ), corresponding to the crystalline Si [57], [60], was also verified. The peak at 37° may be due to Al_2O_3 and Fe_2O_3 in WRCC [61].

The spectrum shows the complex matrix of the materials, where the compost residue presents a carbon fraction, a series of oxides such as aluminum, silicon, and iron. These components do not directly affect the adsorption capacity of Ketoprofen and 2-nitrophenol by the WRCC, which is described by the carbon fraction present in the material, which with the pyrolysis process resulted in a material with a surface area of $227 \text{ mg}^2 \text{ g}^{-1}$.

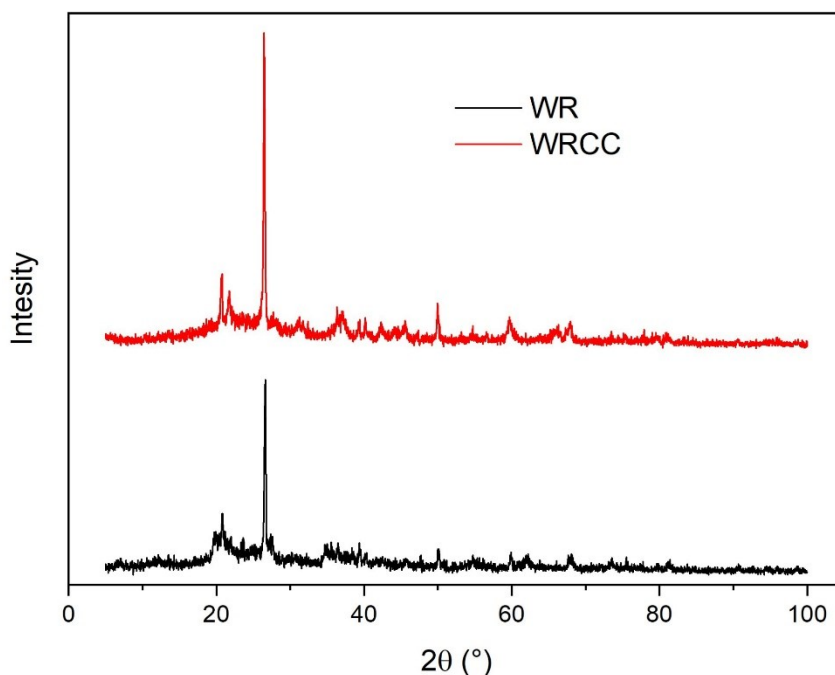


Fig. 3. XRD pattern of WR and WRCC.

The pH_{pzc} represents the pH value where the net charge on the adsorbent's total surface is equal to zero; that is, it balances positive and negative ions on the material surface [62]. If the solution has $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, the adsorbent surface's functional groups are protonated, making the adsorbent surface positively charged. If the solution has $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, some functional groups on the adsorbent surface release H^+ making the adsorbent surface negatively charged. Thus, for $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, the adsorption of anionic species is favored, while for $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, the adsorption of cationic species is favored [13]. The point of zero-charge found for WRCC, as shown in Fig. 4, was 6.74. Such value is decisive in adsorptive processes where electrostatic interactions between adsorbate/adsorbent can occur [62].

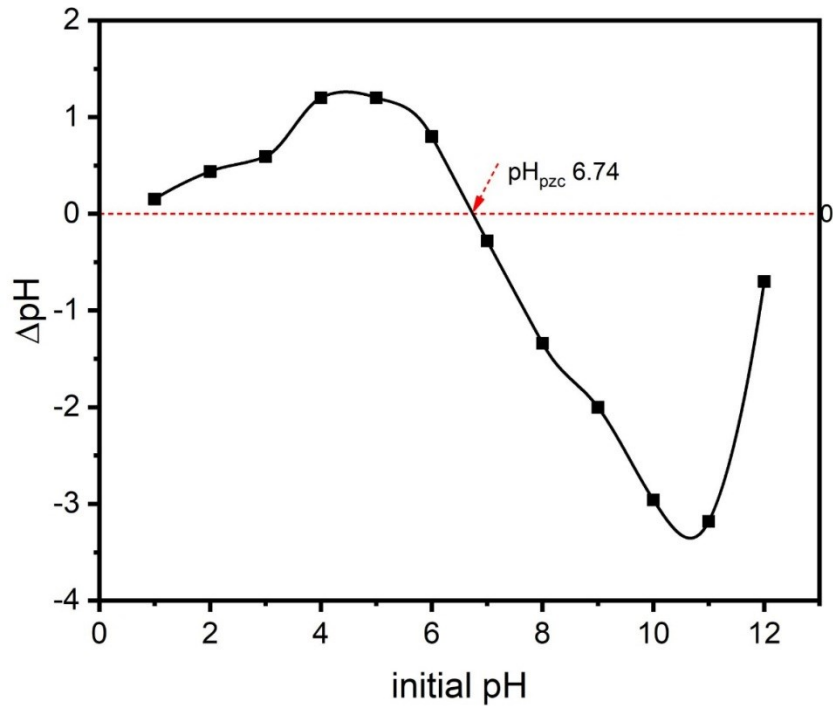


Fig. 4. The pH_{pzc} of WRCC.

The N_2 adsorption/desorption isotherm and the pore size distribution of the WRCC are shown in Fig. 5(a) and (b), respectively. It is crucial information to define the adsorbent profile. Fig. 5(a) shows a type IV isotherm according to the IUPAC classification, where the hysteresis loop between P/P_0 of 0.41–0.99, classified as type IV. Fig. 5(b) shows the pore size distribution, indicating the presence of a significant part as a microporous region with several maxima at 0.59, 0.77, 0.92, 1.32, and 1.81 nm, and a small fraction of mesopores. The maximum pore volume obtained from the desorption isotherm was $0.175 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, compatible with a carbon composite material [32], [33].

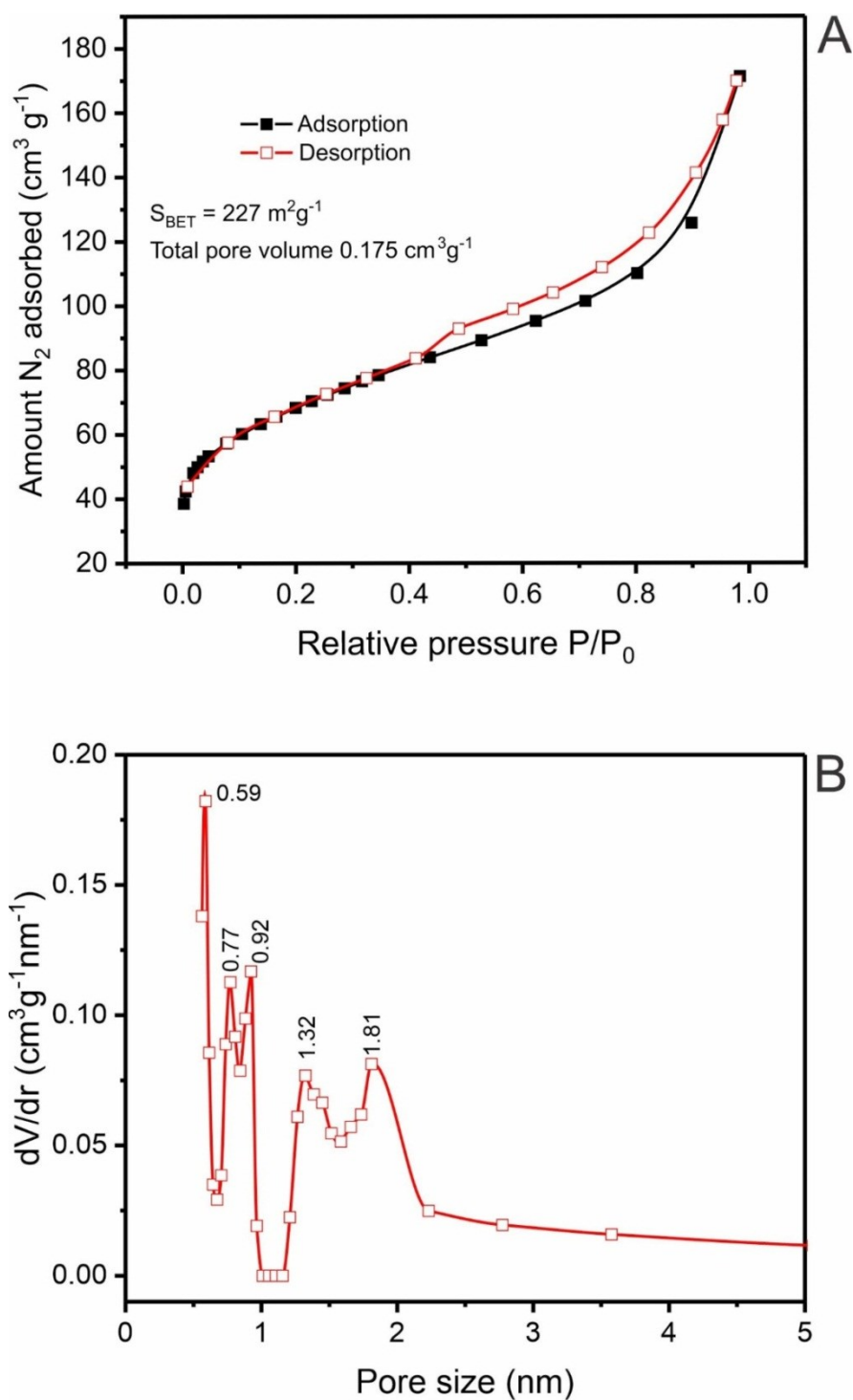


Fig. 5. (A) N_2 adsorption-desorption isotherms for WRCC; (B) Pore size distribution for WRCC.

The BET analysis results showed that the surface area of the WRCC was $227 m^2 g^{-1}$. The zinc chloride activation effectively increases porosity, surface area, and pore volume in the formation of adsorbent materials [31]. Tejada et al. [63] obtained surface areas of $287.5 m^2 g^{-1}$ and $205.4 m^2 g^{-1}$ for carbon materials derived from the cocoa hull with

different ZnCl_2 impregnation ratios. Lütke et al. [64] obtained a surface area for carbon materials with $414 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ from residues of black wattle bark using zinc chloride as an activator.

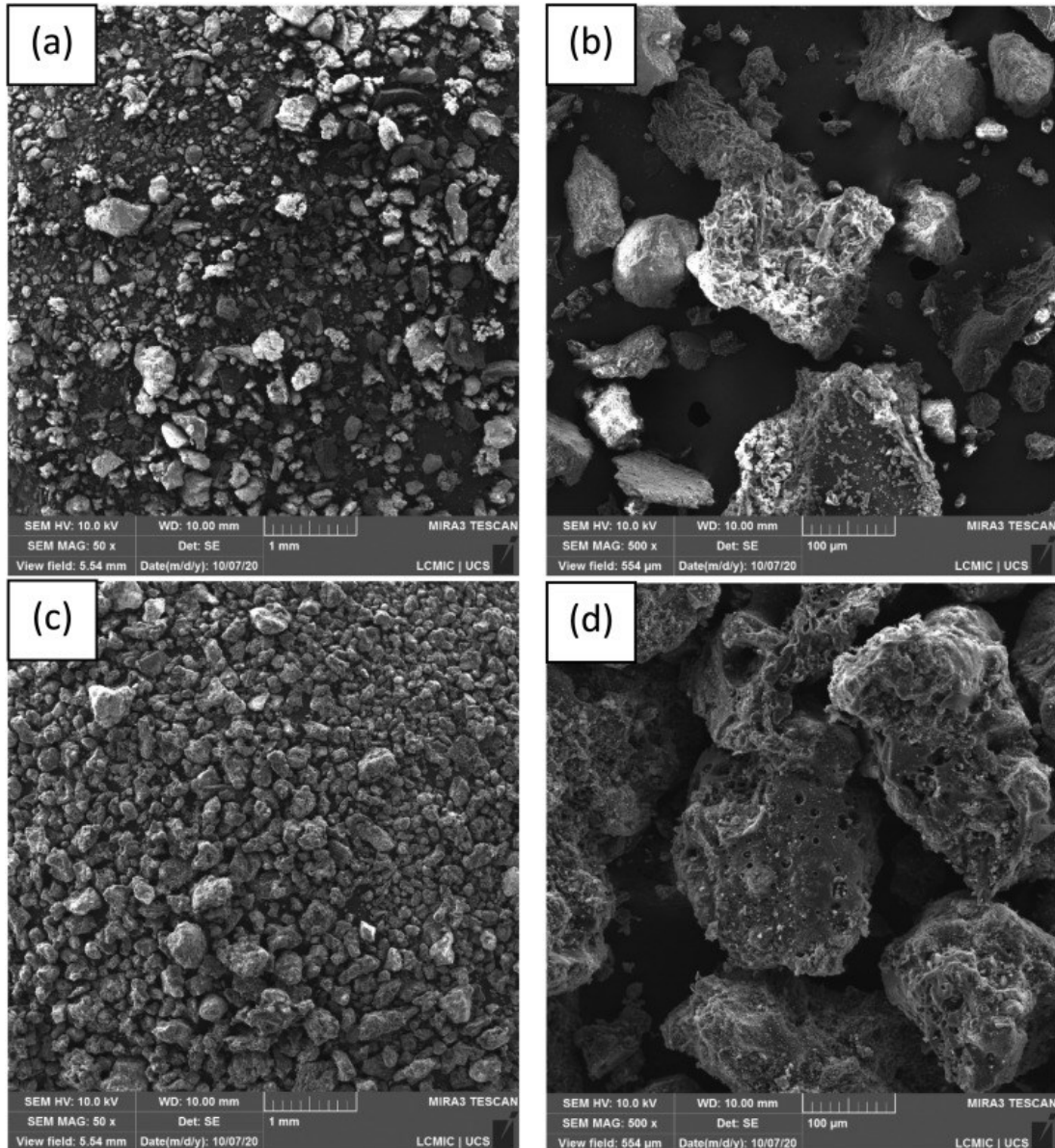


Fig. 6. Scanning electron microscopy of WR sample, at a magnification of (a) 50x and (b) 500x, and WRCC sample, at (c) 50x and (d) 500x.

The surface morphologies of the WR and WRCC by SEM analysis are shown in Fig. 6. The compost residue (Fig. 6(a) and (b)) presents a characteristic surface of precursor materials where the structures are irregular and not very porous [59]. Also, the surface shows the formation of some agglomerated structures, particles of different shapes and sizes, which are arranged overlapping each other [21]. The surface of the WRCC shown (Fig. 6(c) and (d)), in comparison with that of the WR, presents a characteristic surface with agglomeration

of particles of different sizes that leads to a porous structure with a rough surface [5]. Also, cavities and protuberances, typical of activated carbon, can be observed in the material [65]. These characteristics are favorable to accommodate molecules, giving properties suitable for application as an adsorbent [66].

According to the modified Boehm titration [42], it was possible to quantify the presence of 2.0 mmol/g of total acidic groups; however, it was not detected appreciable amounts of basic WRCC groups. This behavior is probably due to the acid treatment carried out to remove the residues resulting from the preparation of the WRCC [64], [67]. This observation agrees with the study results of Streit et al. [22], who used a similar methodology, noting that there was no presence of basic groups. Finally, when comparing the amount of acidic and basic functional groups to the FTIR bands, the results are corroborated (Fig. 2).

According to the TGA performed on the WR and WRCC samples (Fig. 7), both curves were divided into three stages. For WRCC, the first stage (25–520 °C) presents a loss of mass of 2.15%, compatible with the loss of water and the crystallization of inorganic compounds used in the WRCC preparation [68]. The second stage (520–887 °C) obtained an 18.4% mass loss related to carbonaceous decomposition. The final stage from 887 °C to 909 °C, with a weight loss of only 0.04%, corresponds to the carbon material's stabilization. The WR presented a different profile than the WRCC, with the same three stages. In the first stage (25–228 °C), a loss of mass of 8.2% occurs due to the water present. In the second stage (228–755 °C), there is a 33.7% loss of mass due to the decomposition of the carbonaceous matrix and the partial decomposition of the carbonaceous skeleton [32], [69]. Moreover, in the third stage, from 755 °C to 910 °C, a small mass winning of 1.0% could be the destroyed WR sample's recombination with some gas (oxygen, nitrogen, etc.). Besides, it is of great importance to note that at 910 °C, the residual mass of the WR sample was 59% compared to the WRCC mass, which was 79%, which demonstrates the thermal stability of WRCC in comparison to WR biomass, where the removal of inorganic compounds occurred efficiently through chemical treatment with HCl [70]. It is also noticed that the WRCC mass loss is starting to stabilize at 887 °C, while the WR has stabilized at 755 °C.

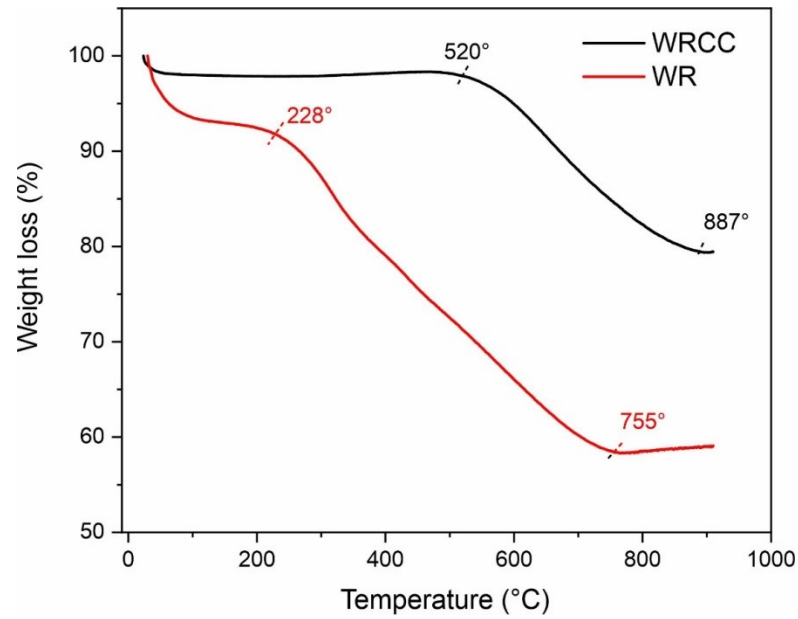


Fig. 7. TGA curves for WRCC and WR.

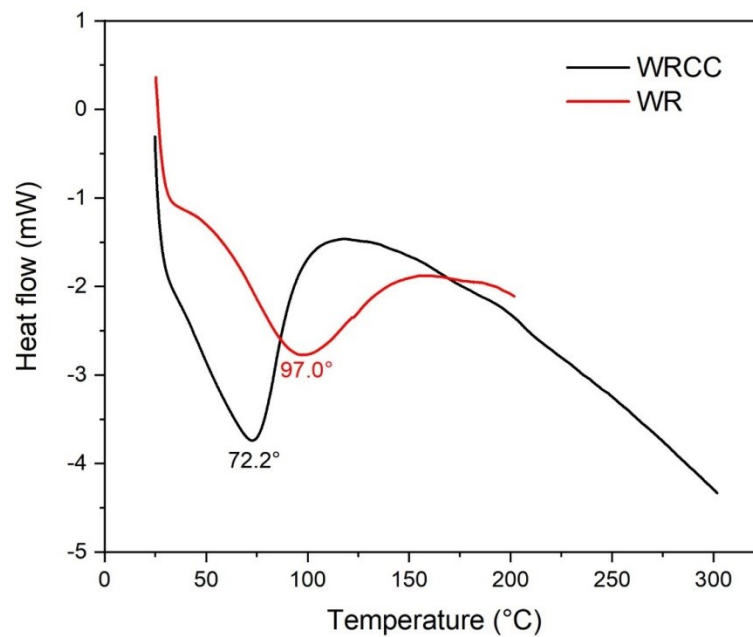


Fig. 8. DSC curves for WRCC and WR.

The WR precursor's DSC curves and the WRCC composite carbon confirm these results (Fig. 8). The first weight loss may be related to humidity for both samples, and this fact can be confirmed in the endothermic peak shown in the DSC curves at 97 °C for WR and 72.2 °C for WRCC. For WRCC and WR, the second rate of mass loss shown on the curve may [22]. Finally, it is concluded from the thermal study that the WRCC presented thermal

stability superior to the WR, demonstrating that the production process of WRCC with ZnCl_2 was quite promising concerning the precursor material.

3.2. Pyrolysis evaluation

In the carbonization process, the increase in pyrolysis temperature and particle size reduction is responsible for decreasing the yield of the carbon compound formed. The effect caused by the increase in the heating rate favors the formation of the liquid fraction [71]. In addition to that, biomass generally has a volatile matter content of approximately 70% [72], corroborating the result obtained in the pyrolysis process, which yielded around 28% of carbon composite formation. Under similar conditions, Zarzycki et al. [66] found a 29% yield.

3.3. Evaluation of pH in the adsorption of contaminants

The pH was evaluated in a range ranging from 2 to 10 in solutions of ketoprofen and 2-nitrophenol, considered to be an essential parameter in the adsorption process. It can be seen through the results presented in Fig. 9 that the behavior for both contaminants was similar, and it was favored at pH 3, with 74.5% and 83.8% of maximum removal for 2-nitrophenol and ketoprofen in a dosage of 0.75 g L^{-1} , respectively.

For 2-nitrophenol, considering a pK_a of 6.78 according to Fig. 1, it is understood that in a solution of $\text{pH} > \text{pK}_a$, the molecule will be negatively charged, while in solution with $\text{pH} < \text{pK}_a$, it exists in molecular form [12]. When the solution pH is raised above 7 (pH_{PZC} of 6.74), the adsorbent surface acquires a negative charge, and the 2-nitrophenol molecule is ionized in an anionic form. Thus, the electrostatic repulsion between the adsorbent surface and 2-nitrophenol can reduce the adsorption capacity [73]. In contrast, in a low pH solution, 2-nitrophenol is not positively charged due to the electron-removing nature of the nitro group in the ring, and the adsorbent will accumulate H^+ ions on its surface, making it positively charged, favoring the adsorption of negative molecules due to electrostatic attraction [73], [74].

For ketoprofen, OH^- ions in the solution compete with the negatively charged drug to occupy the adsorption sites at high pH values. At low pH values, this competition is reduced, and, consequently, the adsorption of ketoprofen is greater [4]. In other words, when the pH decreases, the adsorbent functional groups become protonated and cause a synergistic and

favorable effect to adsorption, which facilitates the transfer of non-ionized ketoprofen to the adsorbent [75]. This behavior can also be explained by the fact that the WRCC and the ketoprofen solution acquire negative charges when the solution of $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ (6.74) of the adsorbent and the solution of $\text{pH} > \text{pKa}$ of ketoprofen (3.88). Thus, a repulsion occurs between the adsorbate and the adsorbent and, therefore, the adsorption process is not favored [22].

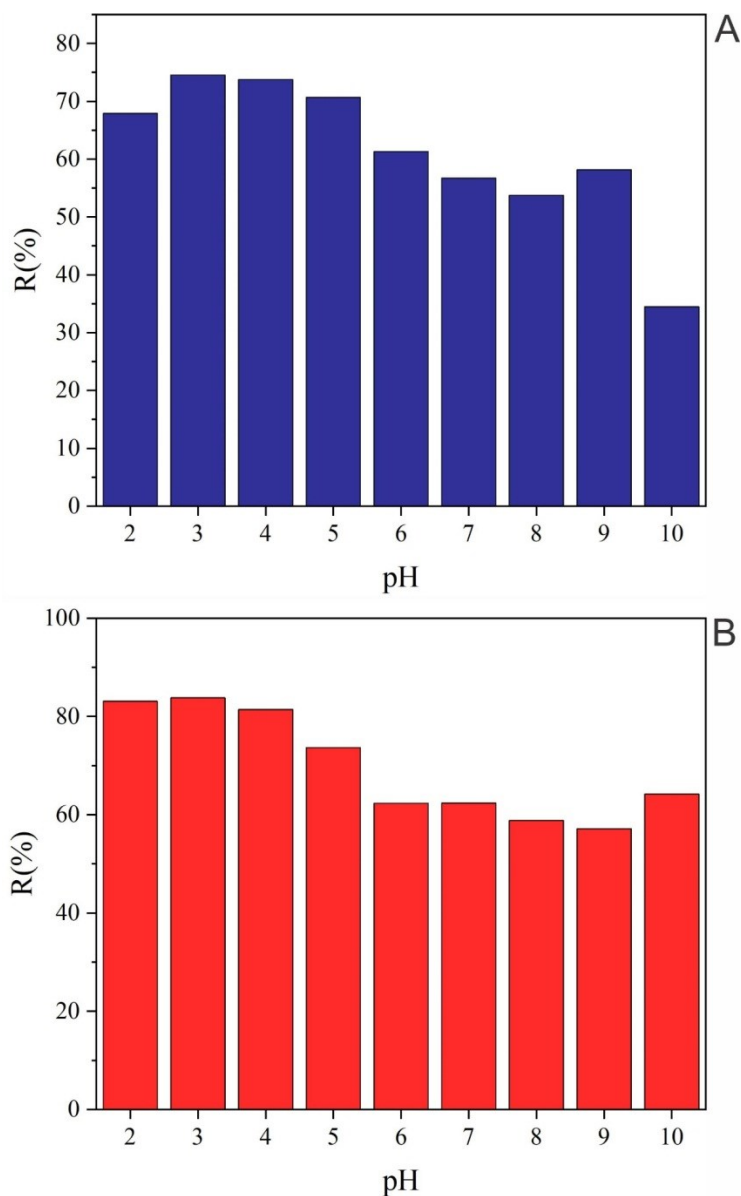


Fig. 9. Effect of pH on the removal of 2-nitrophenol (a) and ketoprofen (b) using WRCC adsorbent. ($T = 298 \text{ K}$; 140 rpm ; $t = 2 \text{ h}$; dosage = $0,75 \text{ g L}^{-1}$; $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$).

These results are following pH_{pzc} results, and similar results were already reported in the literature under acidic conditions [76], [77]. Based on the experiment, subsequent tests were performed at a pH of 3.

3.4. Adsorption dosage

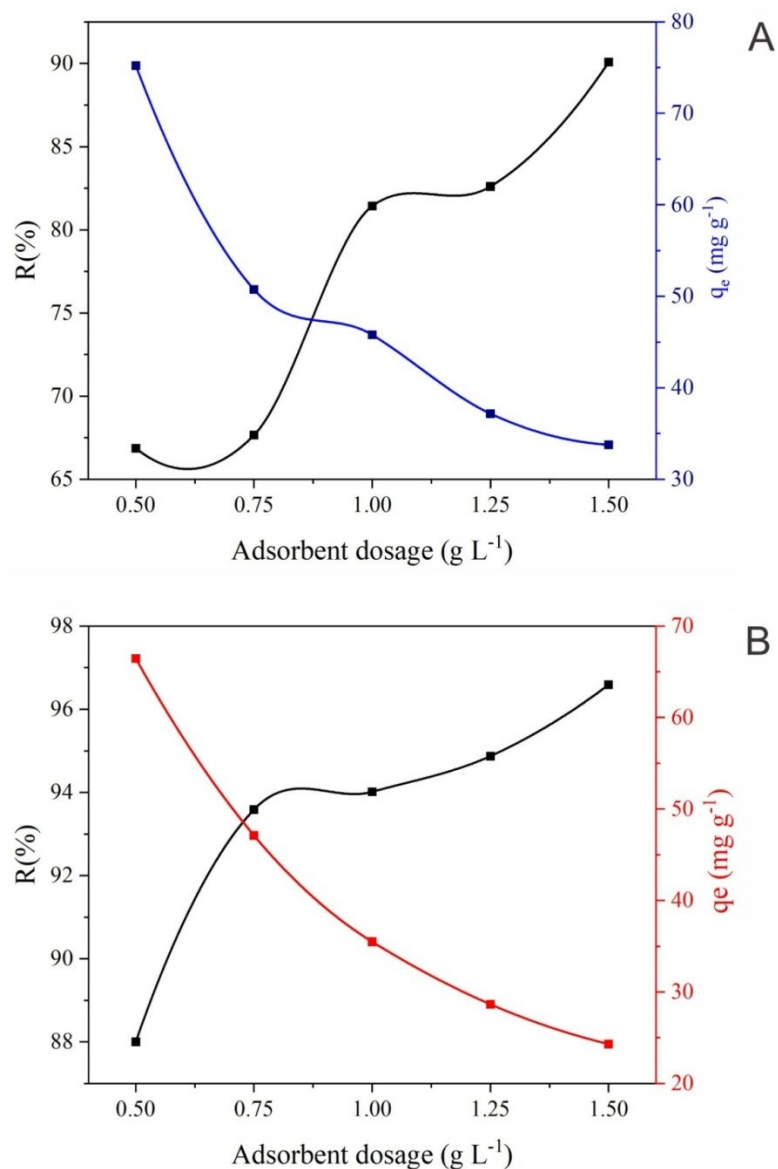


Fig. 10. Effect of adsorbent dosage on the removal of (a) 2-nitrophenol and (b) ketoprofen using WRCC adsorbent. ($T = 298 \text{ K}$; 140 rpm ; $t = 2 \text{ h}$; $\text{pH } 3.0$; $C_{0, 2\text{-nitrophenol}} = 56 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{0, \text{ketoprofen}} = 37 \text{ mg L}^{-1}$).

The results for mass testing of ketoprofen and 2-nitrophenol adsorption are shown in Fig. 10 (a) and (b). The graphs indicate that the removal of adsorbates increases as the dosage of adsorbent increases in the liquid medium, which may be due to the greater availability of active sites available for the adsorption of pollutants as the mass of WRCC increases in the medium. For both ketoprofen and 2-nitrophenol, large removals are obtained

even at the lowest dosage of 0.5 g L^{-1} adsorbent, 88% for ketoprofen, and about 70% for 2-nitrophenol. The adsorption capacity has an inverse effect since, according to Eq. 2, the adsorbent mass has an inverse behavior to q_e . Therefore, higher capacity values are obtained at the lowest mass, being 66 mg g^{-1} for ketoprofen and 75 mg g^{-1} for 2-nitrophenol. Thus, the adsorbent's dosage value that indicates a high removal associated with a high adsorption capacity is shown in the graph of the curves (Fig. 10). Therefore, for the experiments' sequence, a mass of 1 g L^{-1} was chosen for the adsorption of ketoprofen and 2-nitrophenol.

3.5. Kinetic adsorption profiles

The kinetic curves' profiles for the adsorption of 2-nitrophenol and ketoprofen by WRCC are shown in Fig. 11 (a) and (b). The kinetic data were adjusted in the models of pseudo-first-order [44], pseudo-second-order [45], Avrami [46], and general order [47], according to shown in Table 2. According to Fig. 11, both contaminants had a similar profile. Initially, a rapid rate of adsorption was observed and, subsequently, the rate decreased so that equilibrium was reached in 180 min. As expected, the adsorption capacity increased with the contaminants' initial concentration since adsorption is a mass transfer technique and has a driving force on the adsorbate/adsorbent concentration gradient [24]. This trend is attributed to the better occupation of the adsorption sites. The general order model demonstrated a better adjustment for all WRCC kinetics data, according to the high values of the R^2 and the R^2_{adj} and the low values of the ARE, the SSE, and the AIC in comparison with the other adjusted models, it is possible to conclude that the adjustment of the experimental data for the general order model was the most satisfactory (Table 2). Besides, the theoretical adsorption capacities (q_n) were in good agreement with the experimental values (q_{exp}). Taking into account that the general order kinetic equation presents different orders (n) when the adsorbate concentration is changed (Table 2), it isn't easy to compare the model's kinetic parameters. Therefore, it is useful to use the initial sorption rate h_0 to assess the model's kinetics. Regarding the initial adsorption rate (h_0), it was found that h_0 increased with the initial concentration. This trend indicates faster adsorption in the initial stages when higher concentrations of 2-nitrophenol are used [37]. However, for ketoprofen, it was found that the increase in concentration did not influence the h_0 value. Concerning the adsorption rate, the values obtained for k_N were close for both contaminants. There was no significant variation in the process for both adsorbates, and the parameter did not vary significantly with increasing concentration [21].

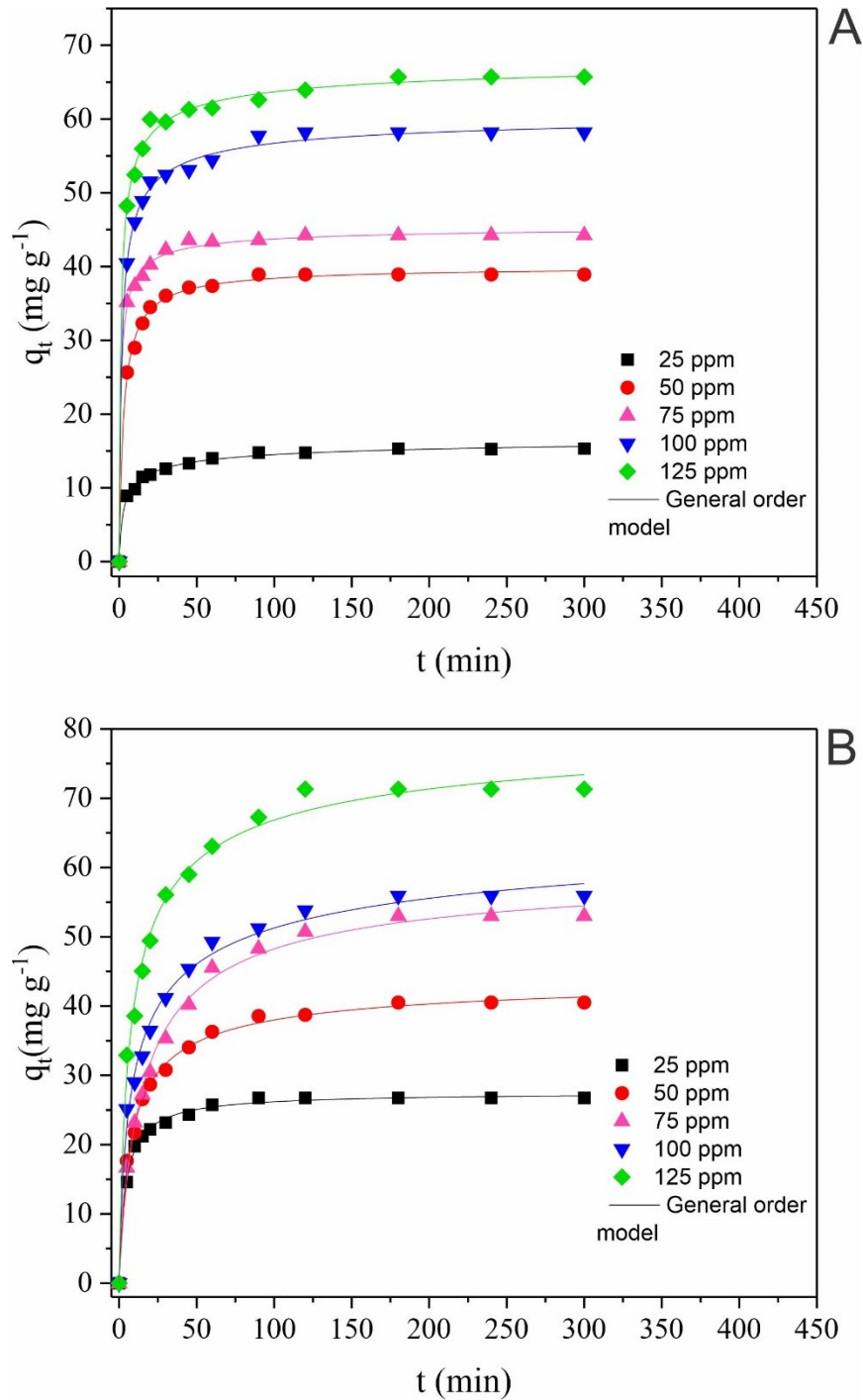


Fig. 11. Effect of contact time on adsorption of (a) 2-nitrophenol and (b) ketoprofen using WRCC adsorbent. ($T = 298$ K; $C_0 = 25$ – 125 mg L⁻¹; 140 rpm; dosage = 1 g L⁻¹ and pH 3,0)

Table 2. Kinetic parameters for the adsorption of the emerging contaminants on WRCC.

	2-Nitrophenol					Ketoprofen				
	Concentration (mg L ⁻¹)									
	25	50	75	100	125	25	50	75	100	125
PFO										
q_1 (mg g ⁻¹)	14.35	37.71	42.80	55.43	62.29	25.74	38.35	51.05	52.84	67.74
k_1 (min ⁻¹)	0.124	0.173	0.295	0.213	0.246	0.137	0.077	0.075	0.043	0.076

R^2	0.967	0.985	0.987	0.982	0.984	0.985	0.977	0.976	0.982	0.972
R^2_{adj}	0.935	0.971	0.974	0.964	0.970	0.970	0.956	0.952	0.963	0.945
ARE (%)	7.060	4.451	3.772	5.069	4.222	4.859	6.513	6.923	8.732	7.506
SSE	13.71	39.61	43.56	103.7	110.3	20.12	73.51	139.2	133.0	283.4
AIC	2.614	16.40	17.64	28.91	29.77	7.603	24.44	32.75	32.16	41.98
PSO										
q_2 (mg g ⁻¹)	15.29	39.57	44.36	58.09	64.90	27.32	41.55	55.08	59.11	73.34
k_2 (g mg ⁻¹ min)	0.013	0.008	0.014	0.006	0.007	0.008	0.003	0.002	0.001	0.001
h_0 (mg g ⁻¹ min)	3.158	12.88	28.29	23.41	32.27	6.351	4.870	6.457	3.389	8.562
R^2	0.993	0.998	0.998	0.997	0.997	0.998	0.996	0.994	0.997	0.994
R^2_{adj}	0.986	0.997	0.996	0.994	0.994	0.996	0.993	0.987	0.993	0.988
ARE (%)	3.117	1.250	1.304	1.841	1.866	1.329	2.399	3.482	3.481	3.283
SSE	2.809	4.085	6.614	15.79	19.14	2.151	10.54	35.61	23.21	60.91
AIC	-17.9	-13.1	-6.86	4.458	6.958	-21.4	-0.79	15.02	9.459	22.00
General order										
q_n (mg g ⁻¹)	17.07	40.06	45.79	61.37	67.19	27.58	43.00	56.92	59.05	75.27
k_N (min ⁻¹)	0.001	0.004	0.001	0.001	0.001	0.005	0.001	0.001	0.001	0.001
n	3.284	2.196	2.710	2.890	2.667	2.127	2.319	2.089	2.272	2.254
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	5.607	14.72	53.75	42.48	54.11	6.814	5.428	3.738	6.462	9.506
R^2	0.997	0.998	0.998	0.998	0.998	0.998	0.997	0.997	0.994	0.995
R^2_{adj}	0.995	0.997	0.997	0.997	0.997	0.996	0.996	0.994	0.987	0.991
ARE (%)	1.784	1.291	1.091	1.004	1.129	1.405	2.029	3.366	3.506	2.981
SSE	0.907	3.682	3.869	6.357	8.99	2.051	7.021	19.49	40.60	47.55
AIC	-30.7	-14.4	-11.9	-5.45	-0.93	-22.1	-6.08	7.193	16.73	18.78
q_{exp} (mg g ⁻¹)	15.33	38.94	44.25	58.19	65.71	26.74	40.52	53.00	55.92	71.31
Avrami										
q_{AV} (mg g ⁻¹)	14.35	37.71	42.80	55.46	62.29	25.74	38.35	51.05	52.84	67.74
K_{AV} (g mg ⁻¹ min)	0.352	0.432	0.540	0.194	0.058	0.233	0.275	0.275	0.208	0.276
n	0.352	0.400	0.547	1.098	4.186	0.587	0.284	0.274	0.208	0.277
R^2	0.967	0.985	0.987	0.982	0.984	0.985	0.977	0.976	0.981	0.972
R^2_{adj}	0.935	0.971	0.974	0.964	0.970	0.970	0.956	0.975	0.963	0.945
ARE (%)	7.060	7.060	7.060	5.069	4.222	4.859	6.513	6.923	8.732	7.506
SSE	13.71	13.71	13.71	103.7	110.3	20.12	73.51	139.2	133.1	283.4
AIC	4.537	4.537	4.537	30.84	31.65	9.53	26.36	34.67	9.526	9.526

3.6. Adsorption isotherm curves

The profiles of the equilibrium isotherms are shown in Fig. 12 (a) and (b). The data obtained in the adsorption of the contaminants were adjusted to the Freundlich [48], Langmuir [49], Sips [50], and Toth [51] models, as shown in Table 3.

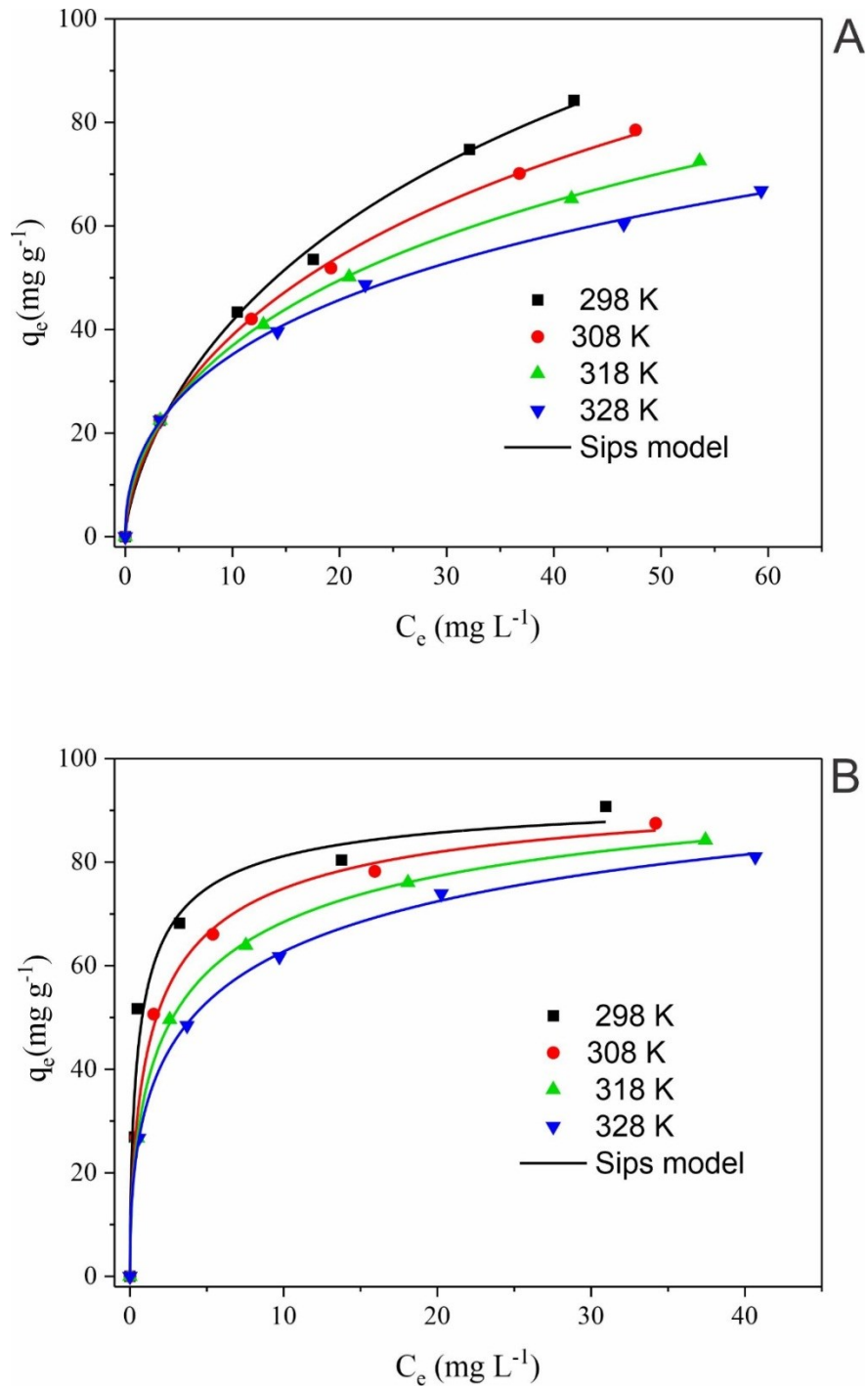


Fig. 12. Equilibrium isotherms of (a) 2-nitrophenol and (b) ketoprofen on WRCC. ($T = 298\text{--}328\text{ K}$; $C_0 = 25\text{--}125\text{ mg L}^{-1}$; 140 rpm; dosage = 1 g L^{-1} and pH 3,0).

Table 3. Equilibrium parameters for the 2-nitrophenol and ketoprofen adsorption on WRCC.

	2-Nitrophenol				Ketoprofen			
	Temperature (K)							
	298	308	318	328	298	308	318	328
Freundlich								
$k_F(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$	12.83	13.40	14.29	15.12	49.75	42.39	37.83	34.44

1/n	0.505	0.458	0.409	0.364	0.224	0.216	0.232	0.241
R ²	0.999	0.999	0.999	0.999	0.975	0.989	0.994	0.996
R ² _{adj}	0.999	0.999	0.999	0.998	0.951	0.978	0.987	0.992
ARE (%)	1.630	0.674	1.001	1.568	12.77	8.411	6.201	4.432
SSE	4.078	0.592	1.214	4.568	26.18	20.84	17.08	13.71
AIC	0.684	-10.89	-6.58	1.364	26.18	20.85	17.08	13.70
Langmuir								
q _m (mg g ⁻¹)	118.1	102.0	87.39	75.85	85.81	84.99	82.69	79.78
k _L (L mg ⁻¹)	0.055	0.062	0.074	0.090	2.096	0.959	0.655	0.532
R ²	0.995	0.994	0.993	0.992	0.983	0.994	0.991	0.986
R ² _{adj}	0.991	0.988	0.986	0.984	0.965	0.988	0.981	0.972
ARE (%)	5.521	6.205	6.559	6.709	9.929	4.734	7.124	9.096
SSE	45.13	49.00	49.41	48.51	203.4	65.64	94.69	133.4
AIC	15.11	15.60	15.65	15.54	24.14	17.35	19.55	21.61
Sips								
q _{ms} (mg g ⁻¹)	376.0	317.2	249.8	190.7	94.70	98.31	107.0	119.6
m _s	0.593	0.548	0.509	0.481	0.662	0.643	0.552	0.476
k _S (L mg ⁻¹)	0.003	0.003	0.004	0.005	1.497	0.610	0.283	0.123
R ²	0.999	0.999	0.999	0.999	0.984	0.998	0.999	0.999
R ² _{adj}	0.999	0.999	0.999	0.999	0.969	0.997	0.999	0.999
ARE (%)	1.168	0.658	0.431	1.114	9.759	2.493	0.605	0.842
SSE	3.862	-6.138	-9.31	0.957	179.7	13.06	0.969	2.624
AIC	3.862	-6.138	-9.31	0.957	26.39	10.67	-4.93	1.039
Toth								
q _{ms} (mg g ⁻¹)	14.56	14.74	16.48	18.27	68.79	60.23	50.28	42.47
m _s	0.724	0.751	0.790	0.824	0.960	0.944	0.923	0.905
k _S (L mg ⁻¹)	2.480	3.301	2.118	1.543	3.739	2.245	2.436	3.166
R ²	0.999	0.999	0.999	0.999	0.987	0.999	0.999	0.999
R ² _{adj}	0.999	0.999	0.999	0.999	0.974	0.999	0.999	0.998
ARE (%)	1.423	1.423	0.301	1.303	10.55	1.377	0.723	1.594
SSE	2.823	-14.19	-13.8	1.093	149.2	2.684	1.298	6.994
AIC	2.823	2.823	-13.8	1.093	25.28	1.174	-3.18	6.919

According to Table 3, based on the same kinetics results criteria, that is, assessing the same accuracy and adjustment quality standards, the Sips model was the most convenient to represent the equilibrium data, with the high values of the R² and R²_{adj} and the low values of the ARE, the SSE and the AIC in comparison with the other models, showed that this was the optimal model of adjustment to the equilibrium data for both emerging contaminants. The Sips model [50] is also known as the Langmuir-Freundlich isotherm. It considers the case of a molecule occupying two sites. This trend suggests a hybrid mechanism of adsorption [5]

According to Fig. 12 (a) and (b), the isotherms of 2-nitrophenol and ketoprofen did not reach a constant value (plateau), this being a typical behavior of an L1-type isotherm [78]. Thus, it is possible to say that the 2-nitrophenol and ketoprofen molecules progressively

occupied the adsorption sites on the carbon composite surface, but some sites remained empty. Regarding the effect of temperature, for 2-nitrophenol, there was an exothermic behavior, inversely proportional behavior between temperature and adsorption capacity, characteristic of physical adsorption processes [24]. Abaide et al. [9] also reported similar exothermic behavior for adsorption of 2-nitrophenol using rice straw and rice husks hydrolyzed by subcritical water, obtaining maximum capacities of 92.97 and 91.23 mg g⁻¹, respectively. For ketoprofen, the adsorption capacity was little affected by temperature, with the highest values found at 298 K. The maximum adsorption capacities determined from the Sips model were 376.0 and 119.6 mg g⁻¹ for 2-nitrophenol and ketoprofen, respectively. It can be noticed that q_{ms} values for 2-nitrophenol were higher than q_{ms} values for ketoprofen. The adsorption capacity trend can also be related to the chemical structure (Fig. 1) and the contaminants' molecular weight [64], [65], [79]. 2-nitrophenol has only one aromatic ring in its chemical structure and lower molecular weight. In comparison, ketoprofen has two aromatic rings and a higher molecular weight, which allows a larger quantity of the 2-nitrophenol molecules to be adsorbed to an adsorbent unit [22].

The k_s values were much higher for ketoprofen, indicating that it has more affinity with the WRCC. Finally, other studies have investigated different adsorbents' efficiency in removing 2-nitrophenol and ketoprofen (Table 4). Besides, in works found in the literature, adsorption of both 2-nitrophenol and ketoprofen was favored under acidic conditions. Dalla Nora et al. [13] reported a dosage of 0.5 g L⁻¹ of adsorbent with a maximum capacity of 290 mg g⁻¹ for 2-nitrophenol. Also, Streit et al. [22] a maximum adsorption capacity of 57.66 mg g⁻¹ in 1 g L⁻¹ for ketoprofen at 298 K. Thus, observing the values presented in Table 5, it is possible to affirm that WRCC presents an excellent performance to treat effluents containing 2-nitrophenol and ketoprofen, besides being derived from a residue. It also can be considered an alternative adsorbent.

Table 4. Comparison of maximum adsorption capacities (q_{max}) for 2-nitrophenol and ketoprofen on carbon adsorbents derived from different sources.

Emerging contaminants	Adsorbent	Operational conditions	C_0 (mg L ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	Ref.
2-Nitrophenol	Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al LDH.	1 g L ⁻¹ , 5 h, 298 K, pH 5	0-150	135.1, 122.1 and 130.3	[21]
	Rice straw and Rice husks	0.5 g L ⁻¹ , 453 K, pH 7	0-100	92.97 and 91.23	[9]

Zn-Al and Mg-Fe LDH.	0.5 g L ⁻¹ , 3 h, 328 K, pH 3	0-150	290 and 165	[13]
Multi-wall carbon nanotubes	298 K	0-310	476.19 and 256.41	[12]
Pine cone powder, Fenton pre-treated pine and Fenton pre-treated cross-linked pine	299 K	100-400	41.17, 65.75 and 78.03	[73]
Aminopropyl-Modified (NH ₂ -MCM-48)	0.5 g L ⁻¹ , 45 min, 293 K, pH 7	25-80	72.9	[81]
NiFe ₂ O ₄ nanoparticles	2 g L ⁻¹ , 2 h, 298 K	25-100	49.1	[82]
Granular activated carbon (CAG) and pelleted activated carbon (CAP)	16 g L ⁻¹ , 10 h,	400	35.2 e 33.8	[83]
Composite carbon materials with ZnCl ₂ prepared from composting by-products of a winery.	1 g L ⁻¹ , 3 h, 298 K, pH 3	0-125	376.04	This work
Ketoprofen				
NiFe ₂ O ₄ /activated carbon composite.	0.5 g L ⁻¹ , 4 h, 328 K, pH 2	0-100	97.75	[5]
Single walled carbon nanotubes.	pH 6.5	2.5-50	91.5	[23]
Sonicated activated carbon and activated carbon	0.5 g L ⁻¹ , 5 h, 328 K, pH 2	0-100	89.2 and 79.1	[4]
Treated beverage sludge activated carbon	1 g L ⁻¹ , 3 h, 298 K, pH 6	0-100	57,66	[22]
Commercial carbon nanotubes	0.66 g L ⁻¹ , 24 h, 293 K, pH 2	50	98.9	[84]
Activated carbon prepared by olive-waste cakes	0.2 - 0.9 g L ⁻¹ , 26 h, 298 K, pH 4.1	19.28	24,7	[85]
Commercial granular activated carbon	0.2 g L ⁻¹ , 12 h, 293 K, pH 7	10-50	59	[86]
Powdered activated carbon (PAC)	0.2 g L ⁻¹ , 24 h, pH 7	20-50	120	[87]
Composite carbon materials with ZnCl ₂ prepared from composting by-products of a winery.	1 g L ⁻¹ , 3 h, 328 K, pH 3	0-125	119.63	This work

3.7. Thermodynamics

The thermodynamic study of adsorption is an indispensable part of estimating the adsorption mechanism, physical or chemical. Isotherms at different temperatures (Fig. 12) were used to trace and determine thermodynamic parameters. Considering that the Sips model was the adequate one to represent both adsorption systems, the Sips constants were added to Eq. (15), and the thermodynamic equilibrium constant was estimated (Eq. 15) [55], [56]. The thermodynamic results were described by ΔG^0 , ΔH^0 , and ΔS^0 , according to Table 1, from the

equilibrium model that best fit. The results of the thermodynamic parameters are presented in Table 5. According to Table 5, the negative Gibbs free energy indicates that the adsorption process was spontaneous and favorable for both contaminants. For ketoprofen, more negative values of ΔG^0 were found at 298 K, implying that adsorption was favored under these conditions. For 2-nitrophenol, the variation of ΔG^0 was not clear, resulting in little ΔH^0 value. The negative enthalpy values confirm the exothermic nature of the adsorption process for both contaminants. Finally, $\Delta S^0 > 0$ for 2-nitrophenol indicates an increase in disorder at the solid/liquid interface during adsorption [79] instead of ketoprofen, which presented $\Delta S^0 < 0$, indicating that the disorder at the solid-liquid interface decreased during the adsorption process. Comparing the values of ΔH^0 with their respective ΔS^0 , it can be inferred that enthalpy contributes more than entropy to obtain negative ΔG^0 values. This trend shows that the adsorption of contaminants by the WRCC was a process controlled by enthalpy [80].

Table 5. Thermodynamic parameters for the adsorption of 2-nitrophenol and ketoprofen on WRCC.

Adsorbate	T (K)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
<u>2-Nitrophenol</u>				
	298	-17.35	-5.53	0.03
	308	-17.32		
	318	-18.04		
	328	-18.41		
<u>Ketoprofen</u>				
	298	-29.38	-61.18	-0.10
	308	-28.16		
	318	-27.26		
	328	-26.12		

4. Conclusion

Raw composting waste, a waste generated in large quantities from winery waste, was transformed into an efficient carbon composite material, capable of treating effluents contaminated with 2-nitrophenol and ketoprofen. The WRCC carbon composite had a surface area of 227 m² g⁻¹; an average pore volume of 0.175 cm³ g⁻¹. SEM characteristics favorable to the adsorption process. The adsorption for both contaminants was favored under acidic conditions and with a dosage of 1 g L⁻¹. The general order and Sips models were the optimal models representing the kinetic profile and equilibrium curves. The process occurred spontaneously and favorably and of an exothermic nature for both contaminants. The

maximum adsorption capacities were 376.0 and 119.6 mg g⁻¹ for 2-nitrophenol and ketoprofen, respectively. Besides, a removal percentage of 81.4% for 2-nitrophenol and 94% for ketoprofen was presented. Finally, WRCC can be considered an efficient adsorbent to treat effluents with emerging contaminants. It was also possible to convert a solid waste with no added value and produced in large quantities into an adsorbent material with great potential to treat effluents with 2-nitrophenol and ketoprofen. Thus, turning a problem into a low-cost environmental solution.

References

- [1] C. Rodrigues, C. Alves, A.J. Santos-neto, C. Fernandes, F.M. Lan. Analysis of tricyclic antidepressant drugs in plasma by means of solid-phase microextraction-liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* (2007), pp. 1342-1347, 10.1002/jms
- [2] R. Castagna, S. Donini, P. Colnago, A. Serafini, E. Parisini, C. Bertarelli. Biohybrid electrospun membrane for the filtration of ketoprofen drug from water. *ACS Omega*, 4 (2019), pp. 13270-13278, 10.1021/acsomega.9b01442
- [3] J. Fan, G. Zhao, H. Zhao, S. Chai, T. Cao. Fabrication and application of mesoporous Sb-doped SnO₂ electrode with high specific surface in electrochemical degradation of ketoprofen. *Electrochim. Acta*, 94 (2013), pp. 21-29, 10.1016/j.electacta.2013.01.129
- [4] A.C. Fröhlich, G.S. dos Reis, F.A. Pavan, É.C. Lima, E.L. Foletto, G.L. Dotto. Improvement of activated carbon characteristics by sonication and its application for pharmaceutical contaminant adsorption. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25 (2018), pp. 24713-24725, 10.1007/s11356-018-2525-x
- [5] A.C. Fröhlich, E.L. Foletto, G.L. Dotto. Preparation and characterization of NiFe₂O₄/activated carbon composite as potential magnetic adsorbent for removal of ibuprofen and ketoprofen pharmaceuticals from aqueous solutions. *J. Clean. Prod.*, 229 (2019), pp. 828-837, 10.1016/j.jclepro.2019.05.037
- [6] C. Schummer, C. Groff, J. Al Chami, F. Jaber, M. Millet. Analysis of phenols and nitrophenols in rainwater collected simultaneously on an urban and rural site in east of France. *Sci. Total Environ.*, 407 (2009), pp. 5637-5643, 10.1016/j.scitotenv.2009.06.051

- [7] A.E. Navarro, N.A. Cuizano, R.F. Portales, B.P. Llanos. Adsorptive removal of 2-nitrophenol and 2-chlorophenol by cross-linked algae from aqueous solutions. *Sep. Sci. Technol.*, 43 (2008), pp. 3183-3199, 10.1080/01496390802221642
- [8] J. He, Y. Li, X. Cai, K. Chen, H. Zheng, C. Wang, K. Zhang, D. Lin, L. Kong, J. Liu. Study on the removal of organic micropollutants from aqueous and ethanol solutions by HAP membranes with tunable hydrophilicity and hydrophobicity. *Chemosphere*, 174 (2017), pp. 380-389, 10.1016/j.chemosphere.2017.02.008
- [9] E.R. Abaide, G.L. Dotto, M.V. Tres, G.L. Zabet, M.A. Mazutti. Adsorption of 2-nitrophenol using rice straw and rice husks hydrolyzed by subcritical water. *Bioresour. Technol.* 284 (2019), pp. 25-35, 10.1016/j.biortech.2019.03.110
- [10] A.H.C. Chan, C.K. Chan, J.P. Barford, J.F. Porter. Solar photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of benzoic acid containing wastewater. *Water Res.*, 37 (2003), pp. 1125-1135, 10.1016/S0043-1354(02)00465-7
- [11] Y. Cui, X.Y. Liu, T.S. Chung, M. Weber, C. Staudt, C. Maletzko. Removal of organic micro-pollutants (phenol, aniline and nitrobenzene) via forward osmosis (FO) process: evaluation of FO as an alternative method to reverse osmosis (RO). *Water Res.*, 91 (2016), pp. 104-114, 10.1016/j.watres.2016.01.001
- [12] R. Arasteh, M. Masoumi, A.M. Rashidi, L. Moradi, V. Samimi, S.T. Mostafavi. Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions. *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010), pp. 4447-4455, 10.1016/j.apsusc.2010.01.057
- [13] F.B. Dalla Nora, V.V.C. Lima, M.L.S. Oliveira, A. Hosseini-Bandegharai, T.A. De Lima Burgo, L. Meili, G.L. Dotto. Adsorptive potential of Zn-Al and Mg-Fe layered double hydroxides for the removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions. *J. Environ. Chem. Eng.*, 8 (2020), Article 103913, 10.1016/j.jece.2020.103913
- [14] J. Radjenović, M. Petrović, F. Ventura, D. Barceló. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Res.*, 42 (2008), pp. 3601-3610, 10.1016/j.watres.2008.05.020

- [15] H. Li, H. Xia, Y. Mei. Modeling organic fouling of reverse osmosis membrane: from adsorption to fouling layer formation. *Desalination*, 386 (2016), pp. 25-31, 10.1016/j.desal.2016.02.037
- [16] S. Gul, Z.A. Rehan, S.A. Khan, K. Akhtar, M.A. Khan, M.I. Khan, M.I. Rashid, A.M. Asiri, S.B. Khan. Antibacterial PES-CA-Ag₂O nanocomposite supported Cu nanoparticles membrane toward ultrafiltration, BSA rejection and reduction of nitrofenol. *J. Mol. Liq.*, 230 (2017), pp. 616-624, 10.1016/j.molliq.2016.12.093
- [17] M. Tian, L. Bakovic, A. Chen. Kinetics of the electrochemical oxidation of 2-nitrophenol and 4-nitrophenol studied by in situ UV spectroscopy and chemometrics. *Electrochim. Acta*, 52 (2007), pp. 6517-6524, 10.1016/j.electacta.2007.04.080
- [18] Z. Sun, L. Zhao, C. Liu, Y. Zhen, J. Ma. Catalytic ozonation of ketoprofen with in situ n-doped carbon: a novel synergetic mechanism of hydroxyl radical oxidation and an intra-electron-transfer nonradical reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 53 (2019), pp. 10342-10351, 10.1021/acs.est.9b02745
- [19] A. Shokri. Degradation of 2-nitrophenol from petrochemical wastewater by ozone. *Russ. J. Appl. Chem.*, 88 (2015), pp. 2038-2043, 10.1134/S10704272150120216
- [20] Z. Li, L. Sellaoui, G. Luiz Dotto, A. Bonilla-Petriciolet, A. Ben Lamine. Understanding the adsorption mechanism of phenol and 2-nitrophenol on a biopolymer-based biochar in single and binary systems via advanced modeling analysis. *Chem. Eng. J.*, 371 (2019), pp. 1-6, 10.1016/j.cej.2019.04.035
- [21] B.S. Marques, K. Dalmagro, K.S. Moreira, M.L.S. Oliveira, S.L. Jahn, T.A. de Lima Burgo, G.L. Dotto. Ca-Al, Ni-Al and Zn-Al LDH powders as efficient materials to treat synthetic effluents containing o-nitrophenol. *J. Alloy. Compd.*, 838 (2020), Article 155628, 10.1016/j.jallcom.2020.155628
- [22] A.F.M. Streit, G.C. Collazzo, S.P. Druzian, R.S. Verdi, E.L. Foletto, L.F.S. Oliveira, G.L. Dotto. Adsorption of ibuprofen, ketoprofen, and paracetamol onto activated carbon prepared from effluent treatment plant sludge of the beverage industry. *Chemosphere* (2020), 10.1016/j.chemosphere.2020.128322

- [23] F.F. Liu, J. Zhao, S. Wang, P. Du, B. Xing. Effects of solution chemistry on adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) by graphenes and carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.*, 48 (2014), pp. 13197-13206, 10.1021/es5034684
- [24] D.M. Ruthven. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, Hoboken (1984), p. 433
- [25] J. Akhtar, N.A.S. Amin, K. Shahzad. A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. *Desalin. Water Treat.*, 57 (2016), pp. 12842-12860, 10.1080/19443994.2015.1051121
- [26] G. Kyriakopoulos, D. Doulia. Adsorption of pesticides on carbonaceous and polymeric materials from aqueous solutions: a review. *Sep. Purif. Rev.*, 35 (2006), pp. 97-191, 10.1080/15422110600822733
- [27] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Res.*, 72 (2015), pp. 3-27, 10.1016/j.watres.2014.08.053
- [28] C. Sophia A, E.C. Lima. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 150 (2018), pp. 1-17, 10.1016/j.ecoenv.2017.12.026
- [29] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂. *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006), pp. 5967-5971, 10.1016/j.apsusc.2005.11.008
- [30] F. Karacan, U. Ozden, S. Karacan. Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation using response surface methodology. *Appl. Therm. Eng.*, 27 (2007), pp. 1212-1218, 10.1016/j.applthermaleng.2006.02.046
- [31] D. Angin. Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride. *Fuel*, 115 (2014), pp. 804-811, 10.1016/j.fuel.2013.04.060
- [32] D.C. Dos Santos, M.A. Adebayo, E.C. Lima, S.F.P. Pereira, R. Cataluña, C. Saucier, P.S. Thue, F.M. Machado. Application of carbon composite adsorbents prepared from coffee

waste and clay for the removal of reactive dyes from aqueous solutions. *J. Braz. Chem. Soc.*, 26 (2015), pp. 924-938, 10.5935/0103-5053.20150053

[33] D.C. dos Santos, M.A. Adebayo, S. de Fátima Pinheiro Pereira, L.D.T. Prola, R. Cataluña, E.C. Lima, C. Saucier, C.R. Gally, F.M. Machado. New carbon composite adsorbents for the removal of textile dyes from aqueous solutions: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Korean J. Chem. Eng.*, 31 (2014), pp. 1470-1479, 10.1007/s11814-014-0086-3

[34] A. Yazidi, M. Atrous, F. Edi Soetaredjo, L. Sellaoui, S. Ismadji, A. Erto, A. Bonilla-Petriciolet, G. Luiz Dotto, A. Ben Lamine. Adsorption of amoxicillin and tetracycline on activated carbon prepared from durian shell in single and binary systems: experimental study and modeling analysis. *Chem. Eng. J.*, 379 (2020), Article 122320, 10.1016/j.cej.2019.122320

[35] M.A. Yahya, Z. Al-Qodah, C.W.Z. Ngah. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 46 (2015), pp. 218-235, 10.1016/j.rser.2015.02.051

[36] L.M.R. de Mello, *Vitivinicultura brasileira: Panorama 2018*, Mello-CampoNegocio-V22-N142-P54-56-2017.Pdf, 2019, embrapa.br (accessed December 3, 2020).

[37] V. Ferrari, S.R. Taffarel, E. Espinosa-Fuentes, M.L.S. Oliveira, B.K. Saikia, L.F.O. Silva. Chemical evaluation of by-products of the grape industry as potential agricultural fertilizers. *J. Clean. Prod.*, 208 (2019), pp. 297-306, 10.1016/j.jclepro.2018.10.032

[38] B. Aline, intro, *Embrapa Agroindústria de Alimentos*, 2018, embrapa.br (accessed January 25, 2021).

[39] L.M.R. Mello, G.A. Silva. *Disponibilidade e Características de Resíduos Provenientes da Agroindústria de Processamento de Uva do Rio Grande do Sul*. Embrapa (2014), pp. 1-6. Comunicado Técnico 155

[40] A. Cortés, L.F.S. Oliveira, V. Ferrari, S.R. Taffarel, G. Feijoo, M.T. Moreira. Environmental assessment of viticulture waste valorisation through composting as a biofertilisation strategy for cereal and fruit crops. *Environ. Pollut.*, 264 (2020), pp. 1-8, 10.1016/j.envpol.2020.114794

- [41] M.H. da S. Deolin, H.M.C. Fagnani, P.A. Arroyo, M.A.S.D. de Barros, Obtenção do Ponto de Carga zero de Materiais Adsorventes, VIII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar, 2013, 2–5.
http://www.cesumar.br/prppge/pesquisa/epcc2013/oit_mostra/Mara_Helen_daSilva_Deolin.pdf.
- [42] S.L. Goertzen, K.D. Thériault, A.M. Oickle, A.C. Tarasuk, H.A. Andreas. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48 (2010), pp. 1252-1261, 10.1016/j.carbon.2009.11.050
- [43] G.L. Dotto, J.M.N. Santos, E.H. Tanabe, D.A. Bertuol, E.L. Foletto, E.C. Lima, F.A. Pavan. Chitosan/polyamide nanofibers prepared by Forcespinning® technology: a new adsorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions. *J. Clean. Prod.*, 144 (2017), pp. 120-129, 10.1016/j.jclepro.2017.01.004
- [44] S. Lagergren. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetensk.*, 24 (1898), pp. 1-39
- [45] Y.S. Ho, G. McKay. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Saf. Environ. Prot.*, 76 (1998), pp. 183-191, 10.1205/095758298529326
- [46] E.C.N. Lopes, F.S.C. Dos Anjos, E.F.S. Vieira, A.R. Cestari. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *J. Colloid Interface Sci.*, 263 (2003), pp. 542-547, 10.1016/S0021-9797(03)00326-6
- [47] W.S. Alencar, E.C. Lima, B. Royer, B.D. dos Santos, T. Calvete, E.A. da Silva, C.N. Alves. Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dye procion blue MX-R from aqueous solution. *Sep. Sci. Technol.*, 47 (2012), pp. 513-526, 10.1080/01496395.2011.616568
- [48] H.M. Freundlich. Over the adsorption in solution. *J. Chem. Phys.*, 57 (1906), p. 385 e 470
- [49] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918), pp. 1361-1403

- [50] R. Sips. On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.*, 16 (1948), pp. 490-495, 10.1063/1.1746922
- [51] J. Tóth. Calculation of the BET-compatible surface area from any Type I isotherms measured above the critical temperature. *J. Colloid Interface Sci.*, 225 (2000), pp. 378-383, 10.1006/jcis.2000.6723
- [52] Y. Liu. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? *J. Chem. Eng. Data*, 54 (2009), pp. 1981-1985, 10.1021/je800661q
- [53] J.H. Xueyong Zhou, Huifen Liu. How to calculate the thermodynamic equilibrium constant using the langmuir equation. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 30 (2012), pp. 647-649, 10.32380/alrj.v0i0.829
- [54] I. Anastopoulos, G.Z. Kyzas. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? *J. Mol. Liq.*, 218 (2016), pp. 174-185, 10.1016/j.molliq.2016.02.059
- [55] T. Chen, T. Da, Y. Ma. Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant. *J. Mol. Liq.*, 322 (2021), Article 114980, 10.1016/j.molliq.2020.114980
- [56] B.-P. Adrián, M.-C.D. Ileana, R.-Á.H. Elizabeth. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification* (2017), 10.1007/978-3-319-58136-1
- [57] R.S. Pigatto, D.S.P. Franco, M.S. Netto, É. Carissimi, L.F.S. Oliveira, S.L. Jahn, G.L. Dotto. An eco-friendly and low-cost strategy for groundwater defluorination: adsorption of fluoride onto calcinated sludge. *J. Environ. Chem. Eng.*, 8 (2020), Article 104546, 10.1016/j.jece.2020.104546
- [58] M. Schadeck Netto, N.F. da Silva, E.S. Mallmann, G.L. Dotto, E.L. Foletto. Effect of salinity on the adsorption behavior of methylene blue onto comminuted raw avocado residue: CCD-RSM design. *Water Air Soil Pollut.*, 230 (2019), p. 187, 10.1007/s11270-019-4230-x
- [59] Z. Li, H. Hanafy, L. Zhang, L. Sellaoui, M. Schadeck Netto, M.L.S. Oliveira, M.K. Seliem, G. Luiz Dotto, A. Bonilla-Petriciolet, Q. Li. Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous

solutions: experiments, characterization and physical interpretations. *Chem. Eng. J.*, 388 (2020), Article 124263, 10.1016/j.cej.2020.124263

[60] C. Suksiripattanapong, S. Horpibulsuk, P. Chanprasert, P. Sukmak, A. Arulrajah. Compressive strength development in fly ash geopolymer masonry units manufactured from water treatment sludge. *Constr. Build. Mater.*, 82 (2015), pp. 20-30, 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.040

[61] M. Muruganandham, S.H. Chen, J.J. Wu. Evaluation of water treatment sludge as a catalyst for aqueous ozone decomposition. *Catal. Commun.*, 8 (2007), pp. 1609-1614, 10.1016/j.catcom.2007.01.018

[62] M.A.M. Salleh, D.K. Mahmoud, W.A.W.A. Karim, A. Idris. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*, 280 (2011), pp. 1-13, 10.1016/j.desal.2011.07.019

[63] C.N. Tejada, D. Almanza, A. Villabona, F. Colpas, C. Granados. Caracterización de carbón activado sintetizado a baja temperatura a partir de cáscara de cacao (*Theobroma cacao*) para la adsorción de amoxicilina. *Ing. Compet.*, 19 (2017), pp. 45-54, 10.25100/iyc.v19i2.5292

[64] S.F. Lütke, A.V. Igansi, L. Pegoraro, G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, T.R.S. Cadaval. Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. *J. Environ. Chem. Eng.*, 7 (2019), Article 103396, 10.1016/j.jece.2019.103396

[65] L. Shao, Z. Ren, G. Zhang, L. Chen. Facile synthesis, characterization of a MnFe 2O₄/activated carbon magnetic composite and its effectiveness in tetracycline removal. *Mater. Chem. Phys.*, 135 (2012), pp. 16-24, 10.1016/j.matchemphys.2012.03.035

[66] M.A. Zazycki, D. Perondi, M. Godinho, M.L.S. Oliveira, G.C. Collazzo, G.L. Dotto. Conversion of MDF wastes into a char with remarkable potential to remove Food Red 17 dye from aqueous effluents. *Chemosphere*, 250 (2020), Article 126248, 10.1016/j.chemosphere.2020.126248

[67] C. Saucier, M.A. Adebayo, E.C. Lima, R. Cataluña, P.S. Thue, L.D.T. Prola, M.J. Puchana-Rosero, F.M. Machado, F.A. Pavan, G.L. Dotto. Microwave-assisted activated

carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *J. Hazard. Mater.*, 289 (2015), pp. 18-27, 10.1016/j.jhazmat.2015.02.026

[68] M.J. Puchana-Rosero, M.A. Adebayo, E.C. Lima, F.M. Machado, P.S. Thue, J.C.P. Vaghetti, C.S. Umpierres, M. Gutterres. Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 504 (2016), pp. 105-115, 10.1016/j.colsurfa.2016.05.059

[69] M.C. Ribas, M.A. Adebayo, L.D.T. Prola, E.C. Lima, R. Cataluña, L.A. Feris, M.J. Puchana-Rosero, F.M. Machado, F.A. Pavan, T. Calvete. Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.*, 248 (2014), pp. 315-326, 10.1016/j.cej.2014.03.054

[70] C. Saucier, M.A. Adebayo, E.C. Lima, L.D.T. Prola, P.S. Thue, C.S. Umpierres, M.J. Puchana-Rosero, F.M. Machado. Comparison of a homemade bacuri shell activated carbon with carbon nanotubes for food dye removal. *Clean. Soil Air Water*, 43 (2015), pp. 1389-1400, 10.1002/clen.201400669

[71] R. Portinho, O. Zanella, L.A. Féris. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. *J. Environ. Manag.*, 202 (2017), pp. 178-187, 10.1016/j.jenvman.2017.07.033

[72] A.F.M. Streit, L.N. Côrtes, S.P. Druzian, M. Godinho, G.C. Collazzo, D. Perondi, G.L. Dotto. Development of high quality activated carbon from biological sludge and its application for dyes removal from aqueous solutions. *Sci. Total Environ.*, 660 (2019), pp. 277-287, 10.1016/j.scitotenv.2019.01.027

[73] A.J.K. Kupeta, E.B. Naidoo, A.E. Ofomaja. Kinetics and equilibrium study of 2-nitrophenol adsorption onto polyurethane cross-linked pine cone biomass. *J. Clean. Prod.*, 179 (2018), pp. 191-209, 10.1016/j.jclepro.2018.01.034

[74] H. Zheng, W. Guo, S. Li, Y. Chen, Q. Wu, X. Feng, R. Yin, S.H. Ho, N. Ren, J.S. Chang. Adsorption of p-nitrophenols (PNP) on microalgal biochar: analysis of high adsorption capacity and mechanism. *Bioresour. Technol.*, 244 (2017), pp. 1456-1464, 10.1016/j.biortech.2017.05.025

- [75] P. Iovino, S. Canzano, S. Capasso, A. Erto, D. Musmarra. A modeling analysis for the assessment of ibuprofen adsorption mechanism onto activated carbons. *Chem. Eng. J.*, 277 (2015), pp. 360-367, 10.1016/j.cej.2015.04.097
- [76] J.S. Piccin, G.L. Dotto, M.L.G. Vieira, L.A.A. Pinto. Kinetics and mechanism of the food dye FD&C Red 40 adsorption onto chitosan. *J. Chem. Eng. Data*, 56 (2011), pp. 3759-3765, 10.1021/je200388s
- [77] R. da Rosa Schio, B.C. da Rosa, J.O. Gonçalves, L.A.A. Pinto, E.S. Mallmann, G.L. Dotto. Synthesis of a bio-based polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid for the adsorption of Food Red 17 dye. *Int. J. Biol. Macromol.*, 121 (2019), pp. 373-380, 10.1016/j.ijbiomac.2018.09.186
- [78] J. Van Der Stap, S. Klaasse. Labwaarden: acute nierinsufficiëntie. *Nursing*, 22 (2016), pp. 36-38, 10.1007/s41193-016-0111-5
- [79] L. Sellaoui, G.L. Dotto, J.O. Gonçalves, L.A.A. Pinto, S. Knani, A. Ben Lamine. Equilibrium modeling of single and binary adsorption of Food Yellow 4 and Food Blue 2 on modified chitosan using a statistical physics theory: new microscopic interpretations. *J. Mol. Liq.*, 222 (2016), pp. 151-158, 10.1016/j.molliq.2016.07.005
- [80] M.F. Elkady, A.M. Ibrahim, M.M.A. El-Latif. Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. *Desalination*, 278 (2011), pp. 412-423, 10.1016/j.desal.2011.05.063
- [81] X. Gu, H. Kang, H. Li, X. Liu, F. Dong, M. Fu, J. Chen. Adsorption removal of various nitrophenols in aqueous solution by aminopropyl-modified mesoporous MCM-48. *J. Chem. Eng. Data*, 63 (2018), pp. 3606-3614, 10.1021/acs.jced.8b00477
- [82] M. Darwish, Q. Sadr Manuchehri, A. Mohammadi, N. Assi. NiFe₂O₄ nanomagnets prepared through a microwave autocombustion route as an efficient recoverable adsorbent for 2-nitrophenol removal. *Part. Sci. Technol.*, 37 (2019), pp. 524-533, 10.1080/02726351.2017.1402835

- [83] L.B. Ariza Traslaviña, L.J. Torres Romero, D.A. Blanco Martínez. Adsorption kinetics of 2-nitrophenol from aqueous solution on activated carbono. *Rev. Cienc.*, 20 (2016), pp. 65-75
- [84] I.A. Lawal, M.M. Lawal, S.O. Akpotu, M.A. Azeez, P. Ndungu, B. Moodley. Theoretical and experimental adsorption studies of sulfamethoxazole and ketoprofen on synthesized ionic liquids modified CNTs. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 161 (2018), pp. 542-552, 10.1016/j.ecoenv.2018.06.019
- [85] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, P. Blázquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem. Eng. J.*, 211–212 (2012), pp. 310-317, 10.1016/j.cej.2012.09.099
- [86] M. Sarker, J.Y. Song, S.H. Jung. Adsorptive removal of anti-inflammatory drugs from water using graphene oxide/metal-organic framework composites. *Chem. Eng. J.*, 335 (2018), pp. 74-81, 10.1016/j.cej.2017.10.138
- [87] Y. Gao, M.A. Deshusses. Adsorption of clofibrac acid and ketoprofen onto powdered activated carbon: effect of natural organic matter. *Environ. Technol.*, 32 (2011), pp. 1719-1727, 10.1080/09593330.2011.554888

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, o objetivo foi desenvolver um compósito carbonáceo ativado quimicamente com cloreto de zinco ($ZnCl_2$) utilizando como precursor o resíduo do processamento de uva após a compostagem, para adsorver cetoprofeno e 2-nitrofenol em meio aquoso. O CC apresentou uma área superficial de $227 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume médio de poro de $0,175 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e características de morfologia favorável ao processo de adsorção.

Através dos ensaios preliminares foi possível determinar as melhores condições de pH e dosagem de adsorvente para máxima capacidade de adsorção e remoção dos contaminantes emergentes. O pH 3 e a dosagem de adsorvente de 1 g L^{-1} foram selecionados como sendo as melhores condições para os experimentos de cinéticas e isotermas de adsorção. Em relação às curvas cinéticas, o modelo de Ordem Geral descreveu bem o processo de adsorção, o qual entrou em equilíbrio com apenas 180 minutos de adsorção. As isotermas de adsorção foram descritas pelo modelo de Sips, tendo o CC uma capacidade máxima de adsorção de 376,0 e

119,6 mg g⁻¹ para 2-nitrofenol e cetoprofeno na temperatura de 298 e 328 K, respectivamente. Além disso, uma remoção de 81,4% para 2-nitrofenol e 94% para cetoprofeno foi alcançada. Os dados termodinâmicos mostraram que a adsorção foi espontânea e favorável, exotérmica e que o processo de adsorção dos contaminantes foi controlado pela entalpia.

Por fim, através dos resultados obtidos conclui-se que o compósito carbonáceo sintetizado tem grande potencial de aplicação para remoção de cetoprofeno e 2-nitrofenol de meios aquosos, apresentando alta capacidade de adsorção, alta eficiência de remoção e custo-benefício. Além disso, é uma alternativa valiosa para o gerenciamento de resíduos sólidos devido a grande geração da biomassa precursora do compósito sintetizado.

REFERÊNCIAS

ABDI, Jafar *et al.* Synthesis of metal-organic framework hybrid nanocomposites based on GO and CNT with high adsorption capacity for dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 1145–1158, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.054>

ADRIÁN., Bonilla-Petriciolet.; ILEANA, Mendoza-Castillo. Didilia; ELIZABETH, Reynel-Ávila. Hilda. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>.

AHMED, Muthanna J. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 274–282, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.073>

AL-GHOUTI, Mohammad A.; DA'ANA, Dana A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, n. February, p. 122383, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>

AL-KHATEEB, Lateefa A.; HAKAMI, Weaam; SALAM, Mohamed Abdel. Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from water using high surface area nanographene: Kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 733–741, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.068>

ALHOKBANY, Norah *et al.* Feasibility of toxic metal removal from aqueous medium using Schiff-base based highly porous nanocomposite: Adsorption characteristics and post characterization. **Journal of Molecular Liquids**, v. 294, p. 111598, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111598>

ALOTHMAN, Zeid A. *et al.* Synthesis, characterization, kinetics and modeling studies of new generation pollutant ketoprofen removal in water using copper nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 323, p. 115075, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115075>

ANASTOPOULOS, Ioannis; KYZAS, George Z. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 174–185, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.059>

AZAROFF, Alyssa *et al.* Microbial degradation of hydrophobic emerging contaminants from marine sediment slurries (Capbreton Canyon) to pure bacterial strain. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, n. May 2020, p. 123477, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123477>

AZIZIAN, Saeid. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 276, n. 1, p. 47–52, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>

BAËTA, B. E.L. *et al.* Evaluation of soluble microbial products and aromatic amines accumulation during a combined anaerobic/aerobic treatment of a model azo dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 936–944, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.050>

BOLLMANN, Anna Franka *et al.* Occurrence and fate of amisulpride, sulpiride, and lamotrigine in municipal wastewater treatment plants with biological treatment and ozonation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 320, p. 204–215, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.022>

BONATO, Isabella Teixeira. **Análise histórico-comparada do desenvolvimento do mercado de vinho em três regiões produtoras no Brasil**. 1–176, 2020.

BORBA, Carlos Eduardo *et al.* Estudo Da Cinética E Do Equilíbrio De Adsorção Dos Corantes Azul Turquesa Qg E Amarelo Reativo 3R Em Carvão Ativado. **Engevista**, v. 14, n. 2, p. 135–142, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.22409/engevista.v14i2.344>

CHEN, Jianhua *et al.* Adsorption removal of o-nitrophenol and p-nitrophenol from wastewater by metal–organic framework Cr-BDC. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 6, p. 775–781, 2017a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.10.014>

CHEN, Jianhua *et al.* Adsorption removal of o -nitrophenol and p -nitrophenol from wastewater by metal – organic framework Cr-BDC ☆. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 6, p. 775–781, 2017b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.10.014>

CHERN, Jia-ming; CHIEN, Yi-wen. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon : isotherms and breakthrough curves. **Water Research**, v. 36, p. 647–655, 2002.

CRINI, Grégorio; BADOT, Pierre Marie. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 4, p. 399–447, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>

CUERDA-CORREA, Eduardo M. *et al.* On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water.

Journal of Hazardous Materials, v. 177, n. 1–3, p. 1046–1053, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.026>

DAS, Sanjoy Kumar *et al.* Effects of the preparation technique on the physicochemical characteristics and dissolution improvement of ketoprofen-SBE7- β -CD binary inclusion complexes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 611, n. September 2020, p. 125775, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125775>

DEL ROSARIO, Katie L. *et al.* Detection of pharmaceuticals and other personal care products in groundwater beneath and adjacent to onsite wastewater treatment systems in a coastal plain shallow aquifer. **Science of the Total Environment**, v. 487, n. 1, p. 216–223, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.135>

DOTTO, G. L. *et al.* Physicochemical and thermodynamic investigation of Ni(II) biosorption on various materials using the statistical physics modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 129–135, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.075>

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A.A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 84, n. 1, p. 231–238, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.028>

DOTTO, Guilherme Luiz *et al.* Adsorption kinetics in liquid phase: modeling for discontinuous and continuous systems. *In*: INC: BONILLA-PETRICIOLET ET AL. (COORD.). ADSORPTION PROCESSES FOR WATER TREATMENT AND PURIFICATION. [S. l.: s. n.], 2017. p. 53–76. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>

EREN, Zeynep; ACAR, Filiz Nuran. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. **Desalination**, [s. l.], v. 194, n. 1–3, p. 1–10, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.022>

FANG, Yishan *et al.* Simultaneous electrochemical determination of nitrophenol isomers Based on spirofluorene - based microporous polymer film modified electrodes through one-step electropolymerization strategy. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 333, n. September 2020, p. 129568, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129568>

FAOSTAT. **Food and Agriculture Organization of the United Nations - Grape data**. [S. l.], 2020.

FARD, Mohammad Alizadeh *et al.* Using polymer coated nanoparticles for adsorption of micropollutants from water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 531, n. April, p. 189–197, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.08.008>

FERRARI, Valdecir. **A sustentabilidade da vitivinicultura através de seus próprios resíduos**. [S. l.], 2010.

FERRARI, Valdecir. **Avaliação química de insumos agrícolas obtidos a partir da compostagem de resíduos de uva.** 113 f. 2015. [s. l.], 2015.

FERRARI, Valdecir *et al.* Chemical evaluation of by-products of the grape industry as potential agricultural fertilizers. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 208, p. 297–306, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.032>

FISCHER, Astrid *et al.* Development and application of relevance and reliability criteria for water treatment removal efficiencies of chemicals of emerging concern. **Water Research**, [s. l.], v. 161, p. 274–287, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.088>

FREUNDLICH H.M.F. Over the adsorption in solution . **J. Phys. Chem.**, [s. l.], v. 57, n. 385, p. 1107, 1906.

GADIPELLY, Chandrakanth *et al.* Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 53, n. 29, p. 11571–11592, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie501210j>

GEANLKOPLIS, C. J. **Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias. México: Compañía Editorial Continental.**, [s. l.], v. 3 ed., 1998.

GEORGIN, Jordana *et al.* Development of highly porous activated carbon from Jacaranda mimosifolia seed pods for remarkable removal of aqueous-phase ketoprofen. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, p. 105676, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105676>

GEORGIN, Jordana *et al.* Powdered biosorbent from the mandacaru cactus (cereus jamacaru) for discontinuous and continuous removal of Basic Fuchsin from aqueous solutions. [s. l.], v. 364, p. 584–592, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.01.064>

GILES, C. H. *et al.* Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its Use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, [s. l.], v. 846, p. 3973–3993, 1960.

GROS, Meritxell *et al.* Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. **Environment International**, [s. l.], v. 36, p. 15–26, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.09.002>

GUO, Y.; QI, P. S.; LIU, Y. Z. A Review on Advanced Treatment of Pharmaceutical Wastewater. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, [s. l.], v. 63, n. 1, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/63/1/012025>

HESSEL, C. *et al.* Guidelines and legislation for dye house effluents. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 83, n. 2, p. 171–180, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.02.012>

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 76, n. 2, p. 183–191, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1205/095758298529326>

HO, Y S; PORTER, J F; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s. l.], v. 141, n. 1–4, p. 1–33, 2002.

HUERTA-FONTELA, Maria; TERESA, Maria; VENTURA, Francesc. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. **Water Research**, [s. l.], v. 45, n. 3, p. 1432–1442, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.036>

HUONG, Pham Thi *et al.* Nitrophenols removal from aqueous medium using Fe-nano mesoporous zeolite. **Materials and Design**, [s. l.], v. 101, p. 210–217, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.04.020>

IBRAVIN. **Ibravin | Instituto Brasileiro do Vinho - Regiões produtoras**. [S. l.], 2020.

ISICHEI, Tina. O.; OKIEIMEN, Felix. E. Adsorption of 2-Nitrophenol onto Water Hyacinth Activated Carbon-Kinetics and Equilibrium Studies. **Environment and Pollution**, [s. l.], v. 3, n. 4, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5539/ep.v3n4p99>

JIANG, Yu Feng *et al.* Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 170, n. 2–3, p. 989–997, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.082>

KAUR, Harkirat *et al.* **Treatment methods for removal of pharmaceuticals and personal care products from domestic wastewater**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00006-8>

KEBEDE, Temesgen Girma *et al.* Study on adsorption of some common metal ions present in industrial effluents by Moringa stenopetala seed powder. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 1378–1389, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.012>

KEBEDE, Temesgen Girma; DUBE, Simiso; NINDI, Mathew Muzi. Biopolymer electrospun nanofibres for the adsorption of pharmaceuticals from water systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 103330, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103330>

KERKHOFF, Carolina M *et al.* Adsorption of ketoprofen and paracetamol and treatment of a synthetic mixture by novel porous carbon derived from Butia capitata endocarp. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 339, p. 117184, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117184>

KHAN, Nadeem A *et al.* Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants- A critical review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v.

122, p. 115744, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115744>

KOYUNCU, Hülya *et al.* Adsorption of o-, m- and p-nitrophenols onto organically modified bentonites. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 185, n. 2–3, p. 1332–1339, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.050>

KUPETA, A. J.K.; NAIDOO, E. B.; OFOMAJA, A. E. Kinetics and equilibrium study of 2-nitrophenol adsorption onto polyurethane cross-linked pine cone biomass. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 179, p. 191–209, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.034>

LAGERGREN, S., 1898. ABOUT THE THEORY OF SO-CALLED ADSORPTION OF SOLUBLE SUBSTANCES. KUNG SVENSKA VETENSKAP 24, 1 – 39. . [s. l.], p. 1898, 1898.

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

LEITE, Anderson B. *et al.* Activated carbons from avocado seed: optimisation and application for removal of several emerging organic compounds. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 25, n. 8, p. 7647–7661, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1105-9>

LI, Wei; MU, Bingnan; YANG, Yiqi. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 277, n. January, p. 157–170, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.002>

LI, Zichao *et al.* Understanding the adsorption mechanism of phenol and 2-nitrophenol on biopolymer-based biochar in single and binary systems via advanced modeling analysis. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 371, p. 1–6, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>

LIMA, Eder C. *et al.* A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 273, p. 425–434, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>

LIN, Xiaohu *et al.* Occurrence and risk assessment of emerging contaminants in a water reclamation and ecological reuse project. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 744, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140977>

LIU, Fei-fei *et al.* Effects of solution chemistry on adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) by graphenes and carbon nanotubes. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 48, p. 13197–13206, 2014.

MA, Jing *et al.* Composite ultrafiltration membrane tailored by MOF@GO with highly improved water purification performance. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 313, p. 890–898, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.127>

MAJD, Mahdiah Mozaffari *et al.* Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). **Science of The Total Environment**, [s. l.], n. xxxx, p. 151334, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334>

MAJEWSKA, Marta *et al.* Toxicity of selected airborne nitrophenols on eukaryotic cell membrane models. **Chemosphere**, [s. l.], v. 266, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128996>

MATOS, Tassya T.S. *et al.* Low temperature production of biochars from different biomasses: Effect of static and rotary lab reactors and application as soil conditioners. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 105472, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105472>

MCCABE, W. L. M.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Operaciones unitarias en ingeniería química**. [S. l.: s. n.], 1998.

MORENO-PÉREZ, Jaime *et al.* Three-dimensional mass transport modeling of pharmaceuticals adsorption inside ZnAl/biochar composite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 614, p. 126170, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126170>

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [S. l.: s. n.], 2014.

NAVARRO, Abel E; CUIZANO, Norma A; ROSARIO, F. Adsorptive Removal of 2-Nitrophenol and 2-Chlorophenol by Cross-Linked Algae from Aqueous Solutions. **Separation Science and Technology**, [s. l.], p. 37–41, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01496390802221642>

NGUYEN, Luong N. *et al.* Coupling granular activated carbon adsorption with membrane bioreactor treatment for trace organic contaminant removal: Breakthrough behaviour of persistent and hydrophilic compounds. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 119, p. 173–181, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.01.037>

NORVILL, Zane N.; SHILTON, Andy; GUIEYSSE, Benoit. Emerging contaminant degradation and removal in algal wastewater treatment ponds: Identifying the research gaps. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 313, p. 291–309, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.085>

OFOMAJA, Augustine E. Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 126, n. 1, p. 35–43, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.022>

OTURAN, Mehmet A.; AARON, Jean Jacques. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>

PAULETTO, P.S. *et al.* Novel biochar and hydrochar for the adsorption of 2-

nitrophenol from aqueous solutions : An approach using the PVSDM model. **Chemosphere**, [s. l.], v. 269, p. 128748, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128748>

PEÑA-GUZMÁN, Carlos *et al.* Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 237, n. February, p. 408–423, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>

PEREIRA, Giuliano Elias *et al.* Vinhos no Brasil : contrastes na geografia e no manejo das videiras nas três viticulturas do país. [s. l.], 2020.

PICCIN, Jeferson Steffanello *et al.* **Adsorption isotherms in liquid phase: Experimental, modeling, and interpretations**. [S. l.: s. n.], 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_2

PREIGSCHADT, Isadora A *et al.* Optimization of ketoprofen adsorption from aqueous solutions and simulated effluents using H₂SO₄ activated Campomanesia guazumifolia bark. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], 2021.

PUNZI, Marisa *et al.* Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: Evaluation of toxicity and microbial community structure. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 270, p. 290–299, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.042>

QIU, Yin; ZHOU, Jicheng. Highly effective and green microwave catalytic oxidation degradation of nitrophenols over Bi₂O₂CO₃ based composites without extra chemical additives. **Chemosphere**, [s. l.], v. 214, p. 319–329, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.125>

REMPEL, Alan *et al.* Current advances in microalgae-based bioremediation and other technologies for emerging contaminants treatment. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 772, p. 144918, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144918>

RIGUETO, Cesar Vinicius Tonicielli *et al.* Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: An overview of opportunities and challenges. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 35, n. December 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101231>

RUTHVEN, D M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. **John Wiley & Sons, Hoboken**, [s. l.], p. 433, 1984.

SAHINKAYA, Erkan *et al.* Concentrate minimization and water recovery enhancement using pellet precipitator in a reverse osmosis process treating textile wastewater. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 222, n. March, p. 420–427, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.057>

SALLEH, Mohamad Amran Mohd *et al.* Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, [s. l.], v. 280, n. 1–3, p. 1–13, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>

SCHADECK NETTO, Matias *et al.* Effect of Salinity on the Adsorption Behavior of Methylene Blue onto Comminuted Raw Avocado Residue: CCD-RSM Design. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 230, n. 8, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4230-x>

SEKULIC, Maja Turk *et al.* An insight into the adsorption of three emerging pharmaceutical contaminants on multifunctional carbonous adsorbent: Mechanisms, modelling and metal coadsorption. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 284, p. 372–382, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.020>

SELLAOUI, Lotfi *et al.* Origin of the outstanding performance of Zn/Al and Mg/Fe layered double hydroxides in the adsorption of 2-nitrophenol: A statistical physics assessment. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 314, p. 113572, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113572>

SHALLA, Aabid H.; BHAT, Mushtaq A.; YASEEN, Zahid. Hydrogels for removal of recalcitrant organic dyes: A conceptual overview. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 5, p. 5938–5949, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.063>

SHAO, Lishu; HUANG, Jianhan. Controllable synthesis of N-vinylimidazole-modified hyper-cross-linked resins and their efficient adsorption of p-nitrophenol and o-nitrophenol. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 507, p. 42–50, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.07.112>

SIPS, Robert. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1746922>

SMILJANIC, Danijela *et al.* Removal of emerging contaminants from water by zeolite-rich composites : A first approach aiming at diclofenac and ketoprofen. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 298, n. December 2019, p. 110057, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110057>

SONG, Ji Yoon; JHUNG, Sung Hwa. Adsorption of pharmaceuticals and personal care products over metal-organic frameworks functionalized with hydroxyl groups: Quantitative analyses of H-bonding in adsorption. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 322, p. 366–374, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.036>

STREIT, Angélica F.M. *et al.* Development of high quality activated carbon from biological sludge and its application for dyes removal from aqueous solutions. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 660, p. 277–287, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.027>

TEODOSIU, Carmen *et al.* Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 197, p. 1210–1221, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>

TONON, Renata Valeriano *et al.* Tecnologias para o Aproveitamento Integral dos Resíduos da Indústria Vitivinícola. **Embrapa Agroindústria de Alimentos**, [s. l.], v. 23, p. 41, 2018. Disponível em: www.embrapa.br/fale-conosco/sac

TORRINHA, Álvaro *et al.* Carbon paper as a promising sensing material: Characterization and electroanalysis of ketoprofen in wastewater and fish. **Talanta**, [s. l.], v. 226, n. November 2020, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122111>

TÓTH, József. **Adsorption Theory, Modeling and Analysis**. [S. l.: s. n.], 2002.

TÓTH, József. Calculation of the BET-compatible surface area from any Type I isotherms measured above the critical temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 225, n. 2, p. 378–383, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6723>

TÓTH, József. Uniform interpretation of gas/solid adsorption. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 55, n. C, p. 1–239, 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(94\)00226-3](https://doi.org/10.1016/0001-8686(94)00226-3)

TRAN, Hai Nguyen *et al.* Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, [s. l.], v. 120, p. 88–116, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>

UMPIERRES, Cibele S. *et al.* Microwave-activated carbons from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [s. l.], v. 39, n. 9, p. 1173–1187, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1323957>

WANG, Jianlong; GUO, Xuan. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, [s. l.], v. 258, p. 127279, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>

WANG, Jianlong; WANG, Shizong. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 182, p. 620–640, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>

WONG, Y. C. *et al.* Adsorption of acid dyes on chitosan - Equilibrium isotherm analyses. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 39, n. 6, p. 695–704, 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00152-3](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00152-3)

XU, R. *et al.* Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 91, n. 1, p. 263–272, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.03.001>

XU, R. *et al.* Pyrolysis Flash pyrolysis of grape residues into biofuel in a bubbling fluid bed. **Journal of Analytical and Applied**, [s. l.], v. 86, p. 58–65, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.04.005>

YAGUB, Mustafa T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 209, p. 172–184, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>

YANG, Gordon C C; TANG, Pei-ling. Removal of phthalates and pharmaceuticals from municipal wastewater by graphene adsorption process. **Water Science & Technology**, [s. l.], v. 73, n. 9, p. 2268–2274, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2016.006>

YAZIDI, A. *et al.* Adsorption of amoxicillin and tetracycline on activated carbon prepared from durian shell in single and binary systems: Experimental study and modeling analysis. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 379, n. July 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122320>

YU, Chenglong; BAHASHI, Jiayinaguli; BI, Erping. Mechanisms and quantification of adsorption of three anti-inflammatory pharmaceuticals onto goethite with/without surface-bound organic acids. **Chemosphere**, [s. l.], v. 222, p. 593–602, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.155>

ZHAO, Heng *et al.* Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 310, p. 235–245, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.045>

ZHAO, Heng *et al.* Seasonal variation, flux estimation, and source analysis of dissolved emerging organic contaminants in the Yangtze Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 125, n. 1–2, p. 208–215, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.08.034>

ZHAO, Lin *et al.* Nanomaterials for treating emerging contaminants in water by adsorption and photocatalysis: Systematic review and bibliometric analysis. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 627, p. 1253–1263, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.006>

ZHU, Guodong *et al.* Polyaniline nanoconical array on carbon nanofiber for supersensitive determination of nitrophenol. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 320, n. March, p. 128593, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128593>

ZULKARNAIN, Nurul Nadiah *et al.* Cytotoxicity evaluation of ketoprofen found in pharmaceutical wastewater on HEK 293 cell growth and metabolism. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, [s. l.], v. 80, n. September, p. 103498, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103498>