

Mateus Cottorello Fonsêca

**Avaliação da Adsorção de Fármacos presentes
em Amostras Aquosas usando Biocarvão de
Bagaço de Cana-de-Açúcar**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Clairmont Feitosa de
Lima Gomes

Co-orientadora: Profa. Dra. Lorena Oliveira Pires

Araraquara – SP

Fevereiro de 2020

FICHA CATALOGRÁFICA

F676a Fonsêca, Mateus Cottorello
Avaliação da adsorção de fármacos presentes em
amostras aquosas usando biocarvão de bagaço de cana-de-
açúcar / Mateus Cottorello Fonsêca. –
Araraquara : [s.n.], 2020
104 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Paulo Clairmont Feitosa de Lima Gomes
Coorientador: Lorena Oliveira Pires

1. Fármacos. 2. Águas residuais. 3. Adsorção.
4. Biocarvão. 5. Planejamento experimental. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

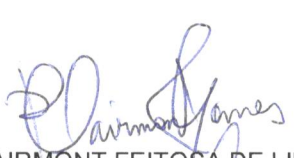
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Avaliação da absorção de fármacos presentes em amostras aquosas usando biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar".

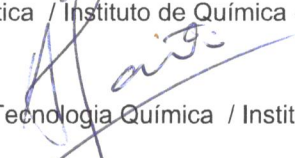
AUTOR: MATEUS COTTORELLO FONSÊCA

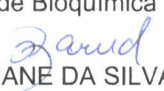
ORIENTADOR: PAULO CLAIRMONT FEITOSA DE LIMA GOMES

COORIENTADORA: LORENA OLIVEIRA PIRES

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. PAULO CLAIRMONT FEITOSA DE LIMA GOMES
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. ARNALDO SARTI
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. HERNANE DA SILVA BARUD
Núcleo de Pesquisa em Biotecnologia / Universidade de Araraquara - UNIARA - Araraquara

Araraquara, 18 de fevereiro de 2020

Dedico essa dissertação com todo amor e carinho aos meus pais Roberto e Alexandra que são meus grandes incentivadores e minha inspiração na busca pelo conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por suas infinitas bênçãos, por ter me dado saúde, sabedoria e discernimento para desenvolver essa pesquisa.

Ao Prof. Dr. Paulo Clairmont por ter me recebido em seu grupo de pesquisa e me confiado essa pesquisa. Agradeço por todas as dicas, correções e orientações para o aprimoramento do meu trabalho e por estar sempre à disposição para responder minhas dúvidas mesmo que algumas delas fossem simples.

A Profa. Dra. Lorena Oliveira agradeço por estar acompanhando de perto minha pesquisa e pelas dicas dadas no decorrer do trabalho.

Aos meus pais Roberto e Alexandra e ao meu irmão Lucas, que mesmo estando geograficamente distantes me deram todo o apoio e suporte espiritual e material para eu continuar estudando e buscando meus objetivos. Amo muito vocês!

À família Cottorello em Guariba – SP que inclui meus tios, tias e primos. Agradeço por terem me recebido e suprido em partes a ausência dos meus pais e irmão. Em especial gostaria de agradecer a minha tia Cláudia que me acolheu em sua casa e ofereceu todas as condições para que eu pudesse vir diariamente à Araraquara estudar.

Aos meus amigos do laboratório Rafaela e César, que sempre estiveram à disposição em me ajudar e a responder minhas dúvidas. Agradeço a vocês pelas longas conversas que tivemos e que contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço aos amigos do laboratório de Análise Térmica, em especial ao Diógenes que com sua experiência e visão contribuiu para o meu crescimento pessoal e científico. Também agradeço ao Chico, Matheus e Lucas que sempre estiveram dispostos a me ajudar.

Agradeço também ao IQ/UNESP pela estrutura fornecida de laboratórios aonde foram feitas análises dos experimentos, bem como aos professores e aos profissionais técnicos, administrativos, sendo sempre solícitos para comigo e demais alunos. E a CAPES, FAPESP (2018/22393-8) e INCT-DATREM (14/50945-4) pelo financiamento.

Agradeço aos membros da Igreja Presbiteriana de Guariba. Sou muito grato por fazer parte dessa família em Cristo e que tem me inspirado sempre a prosseguir para o alvo.

E a Diana e Lúcia, agradeço a Deus pela vida de vocês e por terem me acolhido como seu “sobrinho” e por acompanharem minha trajetória desde os meus 3 anos.

LISTA DE FIGURAS

1.1 Estruturas dos fármacos: ciprofloxacina (a) e norfloxacina (b)	25
1.2 Estruturas dos fármacos: cafeína (a) e carbamazepina (b)	26
1.3 Mecanismo proposto para adsorção de contaminantes orgânicos	29
1.4 Exemplos de adsorventes.....	30
2.1 Etapas do processo de produção do biocarvão de bagaço de cana	45
2.2 Curvas TG e DTG das amostras BG260C, BG270C, BG280C, BG290C e do bagaço in natura	49
2.3 Micrografias com magnificação de 100 X	53
2.4 Micrografias com magnificação de 7000 X	54
2.5 Espectros de EDS	55
2.6 Espectros de infravermelho das amostras de biocarvão torrefados e do bagaço in natura na região de 4000–2200 cm ⁻¹	56
2.7 Espectros de infravermelho das amostras de biocarvão torrefados e do bagaço in natura na região de 2200–400 cm ⁻¹	57
2.8 Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das amostras de biocarvão	63
2.9 Gráficos de PCZ das amostras de biocarvão	64
3.1 Eficiência de remoção por adsorção de cafeína 5,0 µg L ⁻¹ em água usando BG260C, BG270C, BG280C e BG290C	82
3.2 Capacidade de adsorção de cafeína 5,0 µg L ⁻¹ em água usando BG260C, BG270C, BG280C e BG290C	83
3.3 Ensaios de adsorção da solução de cafeína 5,0 µg L ⁻¹ após 24 h, usando as amostras BG260C, BG270C, BG280C e BG290C.....	85
3.4 Eficiência de remoção por adsorção de cafeína 5,0 µg L ⁻¹ , ciprofloxacina 10 µg L ⁻¹ , norfloxacina 10 µg L ⁻¹ e carbamazepina 1,0 µg L ⁻¹ em esgoto lab-made usando a amostra BG280C	86
3.5 Eficiência de remoção por adsorção de cafeína 5,0 µg L ⁻¹ , ciprofloxacina 10 µg L ⁻¹ , norfloxacina 10 µg L ⁻¹ e carbamazepina 1,0 µg L ⁻¹ em esgoto lab-made usando lodo anaeróbio inativado.....	87

3.6 Capacidade de adsorção de cafeína 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (a), ciprofloxacina 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (b) e norfloxacina 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (c) em esgoto lab-made usando BG280C	88
3.7 Capacidade de adsorção de cafeína 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (a), ciprofloxacina 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (b) e norfloxacina 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (c) em esgoto lab-made usando lodo anaeróbio inativado.....	90
3.8 Eficiência de remoção por adsorção de cafeína (a), ciprofloxacina (b) e norfloxacina (c) e carbamazepina (d) 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água usando BG280C	91
3.9 Capacidade de adsorção de carbamazepina (a), ciprofloxacina (b) e norfloxacina (c) 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água usando BG280C	93
3.10 Isotermas de adsorção de ciprofloxacina, norfloxacina e carbamazepina 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água usando BG280C	95

LISTA DE TABELAS

2.1 Valores médios de temperatura, perda de massa e de cinzas das amostras de biocarvão e de bagaço in natura	51
2.2 Composição média em termos de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas das amostras de biocarvão e do bagaço in natura.....	52
2.3 Possíveis grupos funcionais e compostos encontrados nas amostras	58
2.4 Composição elementar das amostras BG260C, BG270C, BG280C e BG290C	59
2.5 Variação de nitrogênio conforme o aumento da temperatura de torrefação.....	59
2.6 Relação H/C, O/C e (O+N)/C das amostras de biocarvão.....	60
2.7 Dados do experimento de adsorção/dessorção de nitrogênio	62
2.8 Determinação do PCZ e pH das amostras de biocarvão.....	63
3.1 Composição do esgoto doméstico lab-made (550 mg O ₂ /L).....	76
3.2 Equação da reta e coeficiente de determinação para os fármacos	80
3.3 Condições de operação para o LC-DAD-UV	80
3.4 Programa de eluição gradiente usado no LC-DAD-UV	81
3.5 Equação da reta e coeficiente de determinação para os fármacos	81
3.6 Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas cinéticas	83
3.7 Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas cinéticas para o BG280C	88
3.8 Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas cinéticas para o lodo anaeróbio inativado	90
3.9 Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas cinéticas para o BG280C	93
3.10 Parâmetros obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para cada analito estudado usando como adsorvente o BG280C	95
3.11 Biomassas utilizadas na remoção de norfloxacin, carbamazepina, ciprofloxacina	97

LISTA DE SIGLAS

AI – Análise imediata

AOPs – Organismos acumuladores de fosfato

BG260C – Bagaço de cana-de-açúcar torrefado a 260 °C

BG270C – Bagaço de cana-de-açúcar torrefado a 270 °C

BG280C – Bagaço de cana-de-açúcar torrefado a 280 °C

BG290C – Bagaço de cana-de-açúcar torrefado a 290 °C

CAF – Cafeína

CBZ – Carbamazepina

CIP – Ciprofloxacina

DTG – Termogravimetria diferencial

EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

ESI – Ionização electrospray

ETA – Estação de tratamento de água

ETE – Estação de tratamento de esgoto

FTIR – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

GC-ECD – Cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons

GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

GC-MS/MS – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas sequencial

LC-DAD-UV – Cromatografia líquida com detector por arranjo de diodos

LC-FLD – Cromatografia líquida com detector de fluorescência

LC-MS/MS – Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas sequencial

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NOR – Norfloxacin

PCZ – Ponto de carga zero

pH – Potencial hidrogeniônico

PPCPs – Produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal

SPE – Extração em fase sólida

δ – Deformação axial ou vibração

ν – Estiramento

RESUMO

A preocupação com a presença dos fármacos em águas residuárias é global, pelo fato de serem usados no tratamento de doenças humanas e veterinárias. Além disso, os fármacos presentes em águas residuárias podem afetar a fauna e a flora aquáticas, visto que são capazes de causar efeitos ecotoxicológicos. Este estudo avaliou a adsorção de quatro fármacos – ciprofloxacina, norfloxacina, cafeína e carbamazepina – presentes em amostras aquosas usando pastilhas (pellets) de bagaço de cana-de-açúcar torrefadas como adsorvente – resíduo gerado em grandes quantidades nas usinas sucroenergéticas. Inicialmente, o bagaço foi torrefado em quatro temperaturas diferentes (260, 270, 280 e 290°C), após foi caracterizado utilizando análise termogravimétrica (TG/DTG), análise imediata (AI), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV/EDS), análise elementar, área superficial, pH e ponto de carga zero (PCZ). Para verificar a cinética de adsorção de cada fármaco nos biocarvões, foram realizados ensaios individuais em batelada, com diferentes concentrações de cada fármaco em água e esgoto lab-made. Alíquotas das amostras foram retiradas ao longo do tempo para serem analisadas por técnicas cromatográficas para obtenção do tempo de equilíbrio. Por meio das análises de caracterização verificou-se que o biocarvão possui uma superfície irregular e porosa devido a torrefação remover parcialmente lignina e hemicelulose. Observou-se que o diâmetro de poros do biocarvão apresentou variação de 108 a 126 Å (mesoporoso) contribuindo também para adsorção dos fármacos, visto que esses compostos possuem dimensões menores. Os experimentos de pH/PCZ confirmaram que o biocarvão possui em suas superfícies cargas positivas devido ao excesso de íons H^+ . A torrefação favoreceu a presença de grupos funcionais que permitem realizar interações π - π com os anéis aromáticos dos fármacos. Assim, os experimentos de adsorção apresentaram eficiência de remoção variando de 58 a 93 % para cafeína, 75 a 85 % para a carbamazepina, 80 a 81 % para a ciprofloxacina e 70 a 91 % para a norfloxacina.

Palavras-chave: fármacos, águas residuárias, adsorção, biocarvão, batelada.

ABSTRACT

The concern about pharmaceuticals compounds in wastewaters is growing globally, since these active compounds are used in human and veterinary treatment. Furthermore, these compounds can cause damages to the aquatic fauna and flora. This study focuses on four pharmaceuticals compounds commonly found in wastewaters samples – caffeine, carbamazepine, ciprofloxacin and norfloxacin. The removal of these compounds by adsorption using sugarcane bagasse pellets – a waste generated in large quantities by sugarcane/ethanol industry. The bagasse was torrefied at four different temperatures (260, 270, 280 and 290 °C), afterwards, the pellets were characterized by thermogravimetry (TG/DTG), proximate analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX), surface area, pH and point of zero charge. To verify the adsorption kinetics of each compound in the biochars batch tests were performed separately, in water and lab-made sewage samples. Sample aliquots were analyzed by chromatography. Through characterization biochar presents a rough and porous surface due to the torrefaction that partially removed the lignocellulosic biomass. The pore diameter of the biochar varied from 108 to 126 Å (mesoporous), also contributing to the adsorption of the pharmaceuticals compounds. The pH/PZC experiments confirmed that the biochar has positive charges on its surfaces due to the excess of H⁺ ions. The biochar presents functional groups able to perform π - π interactions with the aromatic rings from pharmaceuticals compounds. In the adsorption experiments biochar showed efficiency to remove 58 to 93% of caffeine, 75 to 85% of carbamazepine, 80 to 81% of ciprofloxacin and 70 to 91% of norfloxacin.

Key-words: pharmaceuticals compounds, wastewater, adsorption, biochars, batch.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
OBJETIVOS GERAIS.....	18
1 CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA CIENTÍFICA	19
1.1 PRESENÇA DE CONTAMINANTES EMERGENTES NO AMBIENTE E LEGISLAÇÃO VIGENTE	20
1.2 FÁRMACOS	22
1.3 MÉTODOS APLICADOS NA QUANTIFICAÇÃO DE FÁRMACOS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS.....	27
1.4 BIOCARVÃO COMO ADSORVENTE PARA CONTAMINANTES EMERGENTES.....	28
1.5 REFERÊNCIAS.....	33
CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO DE BAGAÇO DE CANA- DE-AÇÚCAR.....	40
2.1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	41
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	43
2.3 MATERIAIS E MÉTODOS	44
2.3.1 PRODUÇÃO DO BIOCARVÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	44
2.3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO.....	45
2.3.2.1 Termogravimetria (TG/DTG e Análise Imediata).....	45

2.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia (EDS).....	46
2.3.2.3 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	46
2.3.2.4 Análise Elementar.....	46
2.3.2.5 Área Superficial.....	46
2.3.2.6 Ponto de Carga Zero (PCZ) e Análise de pH	47
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
2.4.1 TERMOGRAVIMETRIA	48
2.4.1.1 Termogravimetria/Termogravimetria Diferencial	48
2.4.1.2 Análise Imediata	51
2.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDS)	52
2.4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	56
2.4.4 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR.....	58
2.4.5 ÁREA SUPERFICIAL	60
2.4.6 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) E POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH)	63
2.5 CONCLUSÃO.....	65
2.6 REFERÊNCIAS.....	66
CAPÍTULO 3: ENSAIOS DE ADSORÇÃO USANDO BIOCARVÃO	68
3.1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	69

3.1.1 REMOÇÃO DE FÁRMACOS	69
3.1.2 ADSORÇÃO	70
3.1.3 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	72
3.1.3.1 Cinética de Adsorção.....	72
3.1.3.2 Isoterma de Adsorção	73
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	75
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS	76
3.3.1 REAGENTES E PADRÕES ANALÍTICOS	76
3.3.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	76
3.3.2.1 Escolha da amostra de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar	76
3.3.2.2 Cinética de adsorção dos fármacos no biocarvão em esgoto lab-made	77
3.3.2.3 Cinética de adsorção dos fármacos no biocarvão em água	78
3.3.3 ISOTERMA DE ADSORÇÃO	78
3.3.4 DETERMINAÇÃO DE FÁRMACOS USANDO LC-MS/MS E LC-DAD-UV ..	79
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
3.4.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	82
3.4.1.1 Escolha da amostra de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar	82
3.4.1.2 Cinética de adsorção dos fármacos no biocarvão em esgoto lab-made	85
3.4.1.3 Cinética de adsorção dos fármacos no biocarvão em água	91
3.4.2 ISOTERMA DE ADSORÇÃO	94
3.5 CONCLUSÃO.....	98
3.6 REFERÊNCIAS.....	99
CAPÍTULO 4: CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS.....	102
4.1 CONCLUSÃO GERAL	103
4.2 PERSPECTIVAS.....	104

PREFÁCIO

Essa dissertação avalia a utilização de biocarvão produzido a partir da torrefação do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente para cafeína, carbamazepina, ciprofloxacina e norfloxacina presentes em água e em esgoto lab-made. O aproveitamento de um recurso renovável como adsorvente demonstra ser uma alternativa eficaz para a remoção de contaminantes emergentes como os fármacos. Esse estudo foi dividido em capítulos para melhor compreensão.

O Capítulo 1 apresenta uma revisão da literatura científica, dando um panorama sobre as legislações ambientais vigentes para os contaminantes emergentes, a presença de fármacos no ambiente, os métodos de determinação desses compostos e a utilização de biocarvão como alternativa para a remoção de fármacos presentes no ambiente aquático.

O Capítulo 2 descreve as caracterizações físico-químicas utilizadas para avaliar o biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar. Com base nos resultados é possível prever interações desse material com os fármacos.

O Capítulo 3 aborda os ensaios de adsorção dos fármacos do estudo usando o biocarvão de cana-de-açúcar como adsorvente.

E o Capítulo 4 irá apresentar uma conclusão geral sobre esse estudo e as perspectivas futuras quanto a utilização do biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar.

INTRODUÇÃO

A presença de fármacos de diversas classes terapêuticas nos ambientes aquáticos tem gerado imensa preocupação na comunidade científica no decorrer das últimas décadas. São compostos que foram desenvolvidos para que em baixas concentrações possam ter efeitos terapêuticos eficazes para o tratamento em humanos e animais. Porém, apesar de serem eficientes no tratamento humano e veterinário, os fármacos não são totalmente absorvidos pelo organismo e então são lançados no sistema de água e esgoto, e depois vão para as águas superficiais.

Diante do intenso consumo de medicamentos devido ao aumento da população mundial e do envelhecimento da mesma, o lançamento de efluentes com esses compostos no ambiente aquático tem sido objeto de estudo dos pesquisadores para proporem alternativas no tratamento desses fármacos. Métodos convencionais e não-convencionais são encontrados na literatura, tais como: microfiltração, ultrafiltração, processos oxidativos avançados, osmose reversa, eletrólise, separação por membranas e adsorção.

A adsorção é um método de baixo custo de operação, de processo simples, onde há diversos materiais disponíveis para serem utilizados como adsorventes como carvão ativado, zeólitas, argilas e biocarvões. Em comparação com o carvão ativado, o biocarvão pode ser produzido sem a necessidade de ativá-lo fisicamente ou quimicamente, porém a área superficial tende a ser menor quando não há essa modificação na estrutura. Diversos materiais podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de biocarvão, entre eles está o bagaço de cana-de-açúcar, que representa 30 % da cana plantada, sendo o Brasil o maior produtor mundial de cana-de-açúcar.

Sendo assim, o biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar pode ser uma alternativa interessante para a remoção de fármacos presentes no ambiente aquático. No presente trabalho será apresentado a avaliação do processo de adsorção de quatro diferentes fármacos contidos em água e esgoto lab-made usando biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente. Esta é a primeira vez que biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar produzido sem nenhum tipo de ativação química ou física será utilizada como adsorvente na remoção de fármacos.

OBJETIVOS GERAIS

O presente estudo tem como objetivo avaliar o processo de adsorção de cafeína, carbamazepina, ciprofloxacina e norfloxacina presentes em água e em esgoto lab-made, utilizando biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar como matriz adsorvente. Também, como parte do trabalho, objetiva-se:

- Caracterizar as amostras de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar a fim de avaliar suas propriedades físico-químicas;
- Avaliar a remoção de fármacos presentes nas amostras usando métodos analíticos como LC-MS/MS e LC-DAD-UV-VIS;
- Utilização de modelos matemáticos para o ajuste dos dados obtidos por meio dos métodos analíticos.

CAPÍTULO 1
REVISÃO DA LITERATURA
CIENTÍFICA

1.1 PRESENÇA DE CONTAMINANTES EMERGENTES NO AMBIENTE E LEGISLAÇÃO VIGENTE

No Brasil, em 2017, após dez anos da Lei do Saneamento Básico (lei 11.445) sancionada em 5 de janeiro de 2007, não houve avanços significativos no saneamento. O total de brasileiros atendidos pelo abastecimento de água tratada era de 80,9 % em 2007 e aumentou para 83,3 % em 2015, mesmo percentual obtido em 2016. Já o índice de tratamento de esgotos passou de 32,5 % em 2007 para 44,9 % em 2016 (BRASIL, 2018).

Embora o Brasil esteja entre as 10 maiores economias do mundo, percebe-se que o serviço de saneamento no Brasil está obsoleto em relação a países com maior desenvolvimento social e econômico, países como Estados Unidos, Canadá e Japão possuem um índice de tratamento de esgoto de 90,0, 82,3 e 98,8 %, respectivamente (WHO/UNICEF, 2017). As estações de tratamento de água e esgoto foram projetadas visando a remoção de matéria orgânica a fim de atender as legislações vigentes, que no Brasil o Conselho de Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece resoluções para os padrões e disposição de lançamento de efluentes, sendo a última atualização feita em 2011 ao promulgar a resolução CONAMA n. 430/11 (BRASIL, 2011).

Muitas estações possuem tecnologias aeróbias ou anaeróbias que são utilizadas no tratamento secundário, porém não possuem um tratamento terciário estabelecido e, por isso, não são capazes de eliminar, por exemplo, os contaminantes emergentes, sendo constantemente encontrados no efluente pós-tratado (BURNS et al., 2018; QUESADA et al., 2019; STARLING et al., 2019). Como consequência, é crescente a preocupação sobre o destino desses contaminantes no ambiente, devido à baixa biodegradabilidade, extensa utilização em diversas atividades antrópicas, além dos seus potenciais efeitos ecotoxicológicos em exposição a longo prazo que ainda não são totalmente conhecidos (BILAL et al., 2019).

Contaminantes emergentes referem-se a compostos que não possuem uma legislação específica de monitoramento, e em baixas concentrações (ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$) podem acarretar efeitos adversos no ecossistema e na saúde humana. As substâncias que são chamadas de “contaminantes emergentes” são de origem natural ou sintética, e são extensa e diariamente consumidas no mundo, sendo utilizadas no tratamento medicinal e veterinário e como matéria-prima para a fabricação de outros produtos (REICHERT et al., 2019). Podem ser divididos em produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs) e os compostos desreguladores endócrinos (EDCs). Devido ao intenso uso dessas

substâncias no tratamento em humanos e animais, tem gerado preocupação na comunidade científica sobre o impacto desses elementos e seus respectivos metabólitos por estarem presentes no ambiente e terem potencial para causar efeitos danosos ao homem, a flora e fauna aquática (LI et al., 2019). Por estarem em conjunto com outros contaminantes, os efeitos ecotoxicológicos podem ser potencializados devido as interações sinérgicas que esses contaminantes são capazes de desenvolver entre si (LUO et al., 2014).

No Brasil não há uma legislação específica para a remoção de contaminantes emergentes nas estações municipais de tratamento de água e esgoto. Porém, a resolução CONAMA 430/2011 estabelece que o despejo de efluentes tratados em rios não podem comprometer a qualidade das águas, entretanto apenas algumas substâncias orgânicas são monitoradas, desconsiderando a presença dos contaminantes emergentes (STARLING et al., 2019). Contudo, a literatura científica mostra que os despejos de efluentes tratados das estações de tratamento de água e esgoto são a principal fonte de contaminação de rios por contaminantes emergentes, pelo fato dessas estações serem desenhadas para a remoção de carbono, nitrogênio e fósforo biodegradáveis (REICHERT et al., 2019; BILAL et al., 2019).

No Estado de São Paulo, que possui o maior desenvolvimento econômico, concentrando a grande maioria das indústrias do Brasil, não apresenta uma legislação para a quantificação da presença de contaminantes emergentes nas águas. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) estabelece os padrões de lançamento de efluentes e o controle de poluição do meio ambiente no Estado de São Paulo, por meio da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976. Na última atualização desta lei foram incluídos dispositivos e anexos através do Decreto nº 54.487, de 26 de junho de 2009, entretanto, não foram incluídos limites e formas de avaliação para a presença de contaminantes emergentes nas águas (CETESB, 2009).

Em países da União Europeia e nos Estados Unidos já há legislações que incluem uma lista de contaminantes emergentes. A União Europeia foi pioneira ao aprovar a decisão 2455/2001/CE que listou as 33 substâncias prioritárias a serem monitoradas, e a partir disso mais substâncias foram inclusas ao longo dos anos. A Suíça, além do monitoramento desses contaminantes, aprovou uma legislação que determina que as estações de tratamento de água e esgoto alcancem uma remoção de no mínimo 80 % de alguns contaminantes emergentes, que em sua maioria são fármacos utilizados no tratamento psiquiátrico e cardiovascular. Nos Estados Unidos cada estado é responsável

pela legislação da qualidade dos rios, entretanto a Agência de Proteção Ambiental (EPA) é responsável pelos padrões nacionais da qualidade da água potável. Nos Estados Unidos os contaminantes emergentes são monitorados pelo Programa de Monitoramento de Contaminantes Não-regulamentados que é adotado por todos os estados da federação, aonde são avaliados 112 contaminantes até o momento. (STARLING et al., 2019)

1.2 FÁRMACOS

Os fármacos distinguem-se de outros contaminantes emergentes, pois, podem se originar de diferentes moléculas complexas que variam em forma, estrutura, massa molar e função; são capazes de passar pelas membranas celulares e serem persistentes. Essas moléculas são absorvidas pelo corpo, difundidas e expostas a diversas reações metabólicas, que ocasionalmente, mudam a estrutura química; possuem baixa volatilidade e por isso, são distribuídos para o meio ambiente pelo meio aquoso e pela dispersão na cadeia alimentar (QUESADA et al., 2019; EBELE et al., 2017). O comportamento de organismos aquáticos, como a função hormonal é afetado, comprometendo a reprodução dos peixes. Por exemplo, o hormônio esteroide 17 β -etinilestradiol, composto das pílulas contraceptivas, em concentrações entre 1 a 4 ng L⁻¹ ou menores afeta a reprodução dos peixes (JOHNSON et al., 2013).

A existência de diversas classes de fármacos, presentes em concentrações muito baixas e a exposição prolongada a essas baixas doses, pode provocar efeitos tóxicos crônicos que ainda não são totalmente conhecidos. A absorção de antibióticos pelas criações de gado, suinocultura e avicultura é variada, sendo que 30 a 90 % do composto ativo pode ser excretado e incorporado pelos solos e águas, acarretando efeitos adversos no ecossistema. (BILAL et al., 2019).

O uso excessivo de antibióticos na medicina veterinária tem acelerado o crescimento e o aparecimento de cepas de bactérias resistentes. O efeito de biomagnificação em organismos aquáticos é danoso, pois passam todo o seu ciclo de vida nesse ambiente. Também, a bioacumulação de fármacos em vegetais e frutas, pode resultar em problemas de saúde ao homem devido ao consumo desses produtos, além do que alguns fármacos são fitotóxicos podendo prejudicar o crescimento de plantas. (AL-FARSI et al., 2018; EBELE et al., 2017)

Devido ao envelhecimento da população mundial, como também ao avanço do tratamento de doenças e da expansão dos sistemas de saúde e no uso para o tratamento de

doenças veterinárias, nas últimas décadas tem crescido a utilização dos fármacos sendo que em 2018 o gasto global com medicamentos atingiu US\$ 1,2 trilhão (INTERFARMA, 2019). A indústria farmacêutica mundial utiliza 3000 diferentes compostos ativos para a fabricação de fármacos, e a expansão do uso de medicamentos se deve as vendas que não necessitam de prescrição médica, como os analgésicos e antitérmicos. Além desses, medicamentos de uso contínuo como os antidepressivos, anticoncepcionais e os reguladores lipídicos também contribuem ativamente nas vendas (MONTAGNER et al., 2017).

Os compostos farmacêuticos mais estudados em virtude da sua larga utilização são: antibióticos, hormônios, anti-inflamatórios não-esteroidais, beta-bloqueadores, reguladores lipêmicos, antiepiléticos, analgésicos, anti-inflamatórios e anti-depressivos. Destacam-se: sulfonamidas, fluoroquinolonas e macrolídeos pela sua persistência no esgoto. (YANG et al., 2017; AL-FARSI et al., 2018)

As fluoroquinolonas foram consideradas pela Organização Mundial de Saúde como os antimicrobianos de mais alta prioridade de importância crítica, sendo frequentemente prescrito nos hospitais (YAN et al., 2019). Uma grande preocupação em relação a essa classe de antibióticos é que, após sua administração, mais de 70% do antibiótico não é metabolizado, sendo liberado no ambiente pelas excretas (VAN DOORSLAER et al., 2014). A presença de fluoroquinolonas nos efluentes é uma das principais causas de toxicidade aguda e crônica, além de promover a resistência em populações microbianas (DARWEESH e AHMED, 2017). Dentre as fluoroquinolonas destacam-se a ciprofloxacina (CIP) e a norfloxacina (NOR) pela ampla utilização.

A ciprofloxacina faz parte da terceira geração de fluoroquinolonas e é extensamente utilizada no tratamento de doenças como sinusite, faringite, dores de ouvido, pneumonia e bronquite, sendo o antibiótico mais utilizado em humanos e na criação de aves (CHEN et al., 2019). Entre 45 e 62 % desse fármaco é excretado sem ter sido metabolizado, que é descartado no esgoto que vai para as estações de tratamento (BHATTACHARYA et al., 2019). Porém, ao aplicar tecnologias convencionais, tais como lagoas aeróbias/anaeróbias e sistemas de lodos ativados em estações de tratamento, a remoção de ciprofloxacina é ineficiente e então esse fármaco é introduzido no ambiente aquático pelo descarte de efluentes.

A concentração média mundial de ciprofloxacina encontrada nas águas é de 0,164 mg L⁻¹ e o máximo relatado foi de 6,50 mg L⁻¹, e apesar de ser detectada em concentrações menores (7,00 a 309 ng L⁻¹), esse fármaco tem desregulado a replicação

do DNA em importantes organismos como bactérias, crustáceos, algas e invertebrados (XIONG et al., 2017; MARTINS et al., 2012). A ciprofloxacina é um dos antibióticos que tem um alto risco ecológico para diversos organismos aquáticos, além das algas, fitoplâncton e zooplâncton. Em baixas concentrações a ciprofloxacina induz a presença de genes resistentes a antibióticos, sendo que a transferência horizontal desses genes foi observada em concentrações que variaram de 0,50 - 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (DO & STUCKEY, 2019).

A ciprofloxacina causa a inibição das enzimas DNA-Topoisomerase IV e DNA-Girase em bactérias gram-positivas e gram-negativas, respectivamente, prevenindo a replicação do DNA e resultando na morte celular. Também, a ciprofloxacina é tóxica para os microrganismos nitrificantes, desnitrificantes e organismos acumuladores de polifosfato (AOPs) que removem nitrogênio e fósforo, prejudicando o desempenho desses microrganismos nos processos biológicos em ETEs e ETAs (YI et al., 2017; LI et al., 2018; CHATILA et al., 2015)

A norfloxacin é da segunda geração das fluoroquinolonas e apresenta vasta aplicação como agente antimicrobiano, sendo um dos antibióticos mais utilizados para tratamentos em humanos e em animais, considerado importante antibiótico pertencente a essa classe (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2019). Porém, a absorção humana e animal de norfloxacin é de 26 a 32 %, e 60 a 70 % é excretada sem ser metabolizada e lançada no meio aquático (WANG et al., 2017; GARNAYAK & PATEL, 2015).

Devido a persistência da norfloxacin no ambiente, as estações de tratamento de esgoto e água não conseguem removê-la completamente, sendo a segunda de sua classe mais encontrada em águas potáveis e esgotos (WANG et al., 2018). Ela já foi encontrada em diferentes concentrações em diversos lugares do mundo, e em águas dos oceanos Atlântico e Antártico, detectada concentrações de 95 a 800 ng L^{-1} , respectivamente (GARCÍA-MUÑOZ et al., 2019). Uma vez lançada no ambiente, a norfloxacin desempenha atividades de inibição contra bactérias gram-negativas e gram-positivas (LI et al., 2019). Atua também na inibição da enzima DNA-Girase bacteriana para a replicação de DNA (YAN & NIU, 2018).

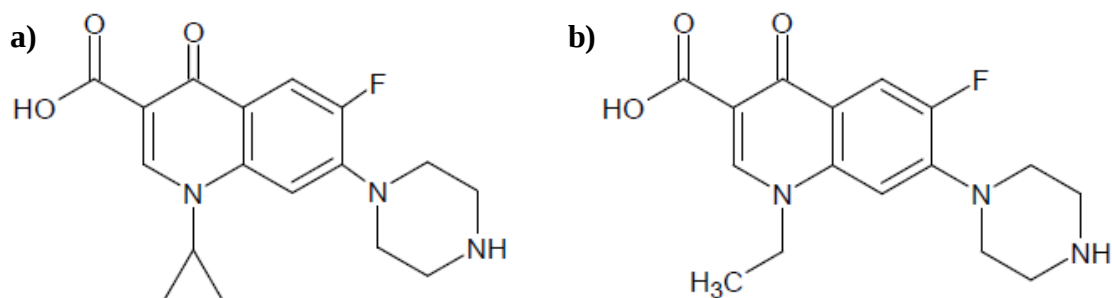


Figura 1.1 – Estruturas dos fármacos: ciprofloxacin (a) e norfloxacin (b).

Outros compostos como a cafeína e a carbamazepina têm sido amplamente estudados por serem considerados como índices de contaminação antropogênica.

A cafeína é um alcalóide natural encontrado em mais de 60 espécies de plantas, incluindo o café que contém entre 0,43 e 0,82 mg mL⁻¹ de cafeína (CHEN et al., 2018). A cafeína além de ser encontrada em cafés, chás, refrigerantes, bebidas energéticas e chocolates, está presente em alguns analgésicos (até 200 mg por comprimido) e suplementos dietéticos. É o composto mais utilizado no mundo, sendo consumido por aproximadamente 90 % da população mundial (NAKBI et al., 2018). Também, é o mais utilizado entre os adolescentes e jovens, e nos Estados Unidos essa faixa etária da população consome anualmente US\$ 2,3 bilhões em bebidas energéticas. O consumo excessivo de cafeína levou a Organização Mundial de Saúde a reconhecer a dependência como um distúrbio clínico, provocando distúrbios de ansiedade, aumento da depressão, distúrbios anti-sociais e síndrome do pânico (ARNOLD et al., 2019).

No fígado humano a cafeína é extensamente metabolizada, formando três metabólitos por desmetilação – teobromina, paraxantina e teofilina – que são decompostos no fígado e excretados principalmente na urina. Entretanto, para organismos aquáticos e mamíferos a cafeína é tóxica, ocasiona um crescimento juvenil anormal e a redução da fecundidade (GRACIA-LOR et al., 2018; JANISSEN e HUYNH, 2018). Também, a cafeína pode prejudicar a fertilidade do solo, inibindo a germinação de sementes e diminuindo o crescimento das mudas (NAKBI et al., 2018).

Embora a cafeína seja extensamente metabolizada no fígado humano, com apenas 2 - 3 % sendo excretada na forma ativa é amplamente encontrada nos afluentes das ETEs/ETAs. Nas estações de tratamento consegue-se uma boa remoção desse fármaco dependendo da configuração da estação, que por exemplo, utilizando sistema de lodos ativados consegue-se remover 98 % de cafeína, já utilizando sistema de lagoas, wetlands e filtro biológico percolador a remoção média é de aproximadamente 70 %

(QUADRA et al., 2019). Apesar das estações conseguirem remover esse fármaco, grande parte dos efluentes são descartados no ambiente sem passarem por tratamento prévio, que segundo dados do Programa Mundial de Avaliação da Água alcança 90 %, e assim, quantidades significativas de cafeína podem ser encontradas representando um índice de contaminação antropogênica (QUADRA et al., 2019). Em águas superficiais do estado de São Paulo, por exemplo, a cafeína foi encontrada em concentrações que variaram de 174 ng L^{-1} e $127 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (MONTAGNER et al., 2014).

A carbamazepina (CBZ) é utilizada no tratamento da epilepsia, da dor neuropática, bem como da esquizofrenia e do transtorno bipolar. Estima-se que 1000 toneladas de carbamazepina são consumidas anualmente (DENG et al., 2019). No corpo humano esse fármaco é transformado em vários metabólitos e 13 % do composto ativo é excretado sem sofrer biotransformação (NKOOM et al., 2019). A carbamazepina ao ser liberada nos corpos d'água pode prejudicar os processos fisiológicos e comportamentais dos organismos aquáticos, afetando significativamente várias vias bioquímicas oxidativas e processos endócrinos (CHEN et al., 2019).

A carbamazepina tem sido frequentemente relatada como um indicador exclusivo de contaminação antropogênica em corpos d'água, por ser apenas encontrada na forma sintética e ser considerada altamente persistente no meio ambiente. De acordo com Löffler et al. (2005), a carbamazepina foi considerada altamente persistente possuindo um tempo de dissipação entre 119 e 328 dias em lodos. Nas estações de tratamento de efluentes, utilizando tecnologias convencionais, como por exemplo, processos de lodos ativados, menos de 30 % da carbamazepina é removida devido à baixa biodegradabilidade desse composto. No ambiente já foram registradas diferentes concentrações de carbamazepina, variando de $1,0 \text{ ng L}^{-1}$ a $3,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais, efluentes de hospitais e estações de tratamento, de 10 a 443 mg L^{-1} em efluentes de indústrias farmacêuticas. (OBERLEITNER et al., 2017; EBELE et al., 2017; SAMARA et al., 2016; DENG et al., 2019)

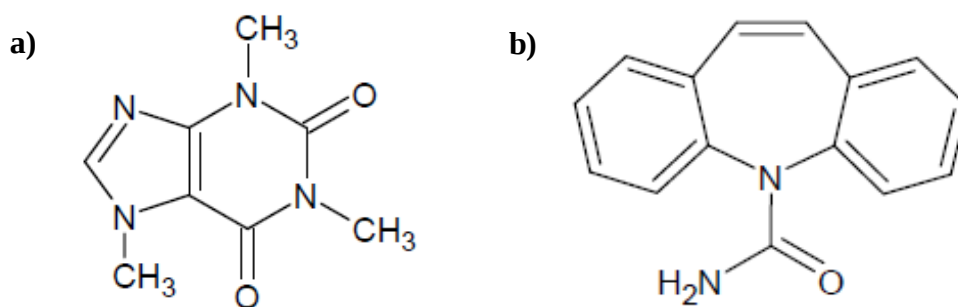


Figura 1.2 – Estruturas dos fármacos: cafeína (a) e carbamazepina (b).

1.3 MÉTODOS APLICADOS NA QUANTIFICAÇÃO DE FÁRMACOS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

A fim de determinar a concentração de fármacos e outros contaminantes emergentes no ambiente, técnicas analíticas têm sido desenvolvidas para quantificar essas substâncias em concentrações baixas (ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$). Essas ferramentas analíticas têm sido aperfeiçoadas com o passar dos anos, tornando-se mais sensíveis e seletivas sendo extremamente necessárias para o desenvolvimento das pesquisas relacionadas à remoção de contaminantes.

Na literatura científica encontram-se métodos analíticos desenvolvidos em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS), cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons (GC-ECD), cromatografia líquida com detector por arranjo de diodos (LC-DAD-UV) e cromatografia líquida com detector de fluorescência (LC-FLD) para análises de contaminantes emergentes (MONTAGNER et al., 2017).

A utilização do LC-DAD-UV veio para suprir um problema no qual diferentes compostos podem coeluir. Com arranjos de diodos (DAD) estabeleceu vantagens como o uso de diversos diodos para obter e armazenar dados de um espectro, e por meio de softwares é possível indicar automaticamente a pureza dos picos cromatográficos e auxiliar na separação dos picos cromatográficos (LANÇAS, 2009; OSHITA & JARDIM, 2015). A maior limitação para esse sistema ocorre quando os analitos possuem espectros similares, dificultando a separação cromatográfica.

Entretanto, conforme houve o avanço da espectrometria de massas sequencial e o acoplamento com a cromatografia líquida (LC-MS/MS) e com a cromatografia gasosa (GC-MS/MS), essa junção trouxe a combinação das vantagens da cromatografia líquida/gasosa como por exemplo, alta seletividade e eficiência de separação, com as vantagens da espectrometria de massas sequencial (MS/MS). O MS/MS fornece dados estruturais e apresenta maior seletividade e detectabilidade em comparação ao se utilizar um único estágio (MS) (OSHITA & JARDIM, 2015). Sendo assim, essas técnicas se estabeleceram como as mais sensíveis para a quantificação dos contaminantes emergentes em baixas concentrações (MONTAGNER et al., 2017).

A técnica de LC-MS/MS possui como vantagens: elevada capacidade de detecção, sendo adequada para análise de amostras ambientais, de analitos instáveis termicamente, estabelecendo como requisito necessário que a amostra seja solúvel na fase

móvel. Porém, tem alto custo para aquisição e manutenção, e está sujeito ao efeito de matriz em amostras ambientais (GONÇALVES et al., 2017; LIMA GOMES, 2012). A técnica GC-MS/MS tem elevada capacidade de detecção, sendo também adequada para análise de amostras ambientais, apresenta alto poder de resolução, porém é necessário que a amostra seja termicamente estável e volatilizável nas condições de análise, caso contrário será necessário realizar uma reação de derivatização para atingir os requisitos citados anteriormente (GONÇALVES et al., 2017).

A partir da introdução da ionização electrospray (ESI) e da ionização em pressão atmosférica (API), a LC-MS/MS se tornou a análise mais aplicada para a quantificação de fármacos em matrizes complexas devido a versatilidade e seletividade (SHIHOMATSU, 2015; EPA, 2007).

Para que se possa analisar os fármacos e demais contaminantes encontrados no ambiente utilizando GC-MS/MS ou LC-MS/MS é necessário haver uma pré-concentração dos compostos de interesse a fim de eliminar possíveis interferentes presentes na matriz, tornar a análise precisa e exata e reduzir o efeito matriz. Uma das técnicas mais comuns para o preparo de amostra é a extração em fase sólida (SPE), que possibilita a extração simultânea de diversos compostos em uma única etapa. Existem dois tipos de extração em fase sólida, a SPE off-line e a SPE online. A SPE off-line é uma técnica convencional que demanda tempo e consome quantidade maior de solvente e amostra em relação ao modo online. Por outro lado, a SPE online é uma técnica rápida, que demanda menor tratamento prévio da amostra, além de integrar o preparo de amostra com a análise cromatográfica. (OLIVEIRA et al., 2019; LIMA GOMES et al., 2015)

1.4 BIOCARVÃO COMO ADSORVENTE PARA CONTAMINANTES EMERGENTES

O processo de adsorção é um mecanismo de transferência de massa onde o soluto, presente na fase líquida, é transferido por meio de interações físico-químicas para uma fase sólida (adsorvente). Além de ser um método eficaz na remoção de contaminantes, possui outras vantagens, tais como: simples de operar e projetar, aplicação em reatores contínuos e/ou em batelada, alta taxa de remoção, baixo custo de investimento e possibilidade de reutilização e regeneração do adsorvente (SOPHIA & LIMA, 2018), além de se ter uma grande variedade de adsorventes disponíveis.

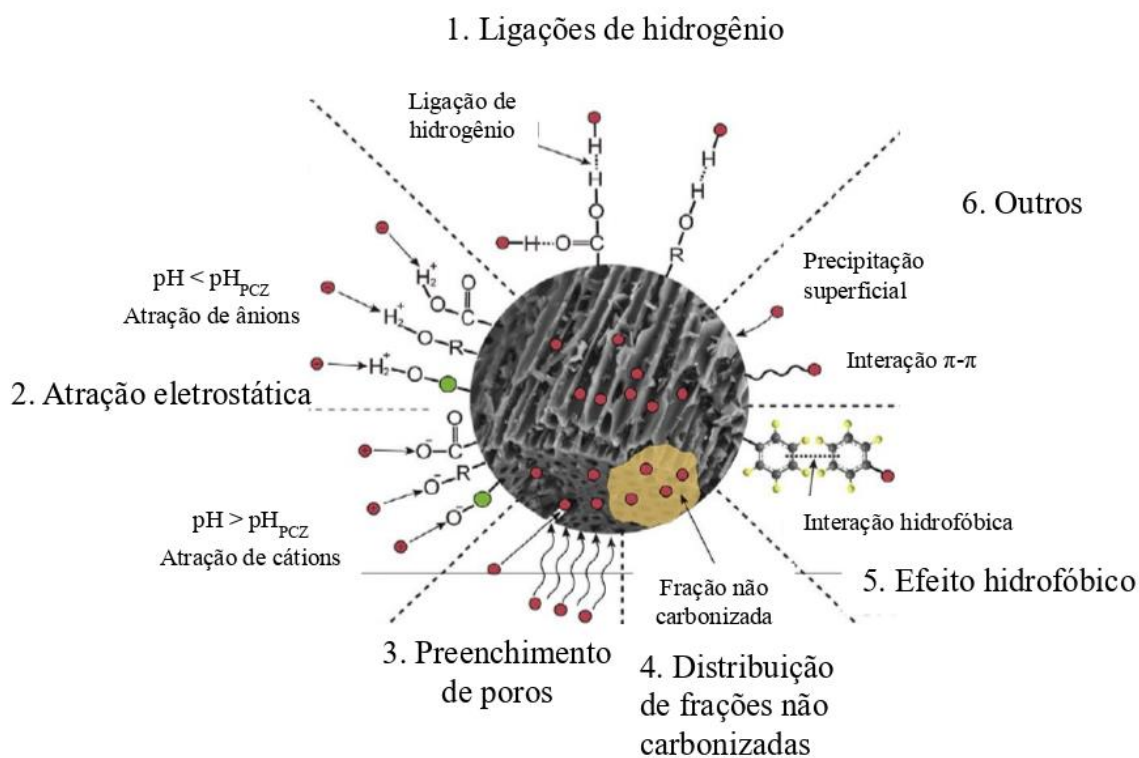


Figura 1.3 – Mecanismo proposto para adsorção de contaminantes orgânicos. Fonte: adaptado de Tan et al. (2015).

De acordo com Darweesh e Ahmed (2017), a adsorção de fármacos como cefalosporinas, quinolonas, anti-inflamatórios não-esteroidais, tetraciclina, beta-lactâmicos, sulfonamidas, analgésicos e beta-bloqueadores tem sido estudada em sistemas de adsorção em coluna. Dentre os materiais suportes e matrizes adsorventes estão zeólitas, argilas, sílicas, cerâmica porosa, polietileno de baixa densidade, espumas de poliuretano, nanotubos de carbono, carvão ativado e biocarvão.



Figura 1.4 – Exemplos de adsorventes: carvão ativado (a), argila (b), zeólita (c), espuma de poliuretano (d), nanotubos de carbono (e) e biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar (f).

O biocarvão tem menor porosidade que o carvão ativado, pois é um material sólido obtido pela conversão termoquímica da biomassa em um ambiente com restrição de oxigênio, sem haver necessariamente a utilização de agentes de ativação de porosidade (BACELO et al., 2020). A produção de carvão ativado tem como matéria prima madeiras, carvão mineral, resíduos de petróleo, ossos de animais, onde esses materiais são pirolisados em temperatura superior a 400 °C podendo atingir 1000 °C dependendo do agente ativador empregado. O biocarvão apresenta estrutura porosa, área superficial específica, resistência mecânica, resistência à corrosão ácida e alcalina, estabilidade química, rico em grupos funcionais e capacidade de troca iônica.

Essas características permitem aplicar o biocarvão em diversas áreas, como aplicações ambientais para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, purificação da água, remediação do solo e aumento da fertilização do solo (WANG et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2017; KIZITO et al., 2017). Kizito et al. (2017) e Yan et al. (2017) demonstraram a interação sinérgica do biocarvão com a comunidade microbiana, formando um biofilme, permitindo remover por meio de processos de biodegradação em associação à adsorção. No solo, a presença de biocarvão é benéfica, pois reduz a lixiviação de nutrientes, promove o crescimento das culturas, reduz as emissões de CH₄ e pode incorporar fertilizantes e nutrientes sob controle de liberação, reduzindo a falta de nutrientes no solo (SHEPHERD et al., 2016; LEHMANN & JOSEPH et al., 2015).

Pirólise, torrefação e carbonização hidrotérmica são as principais tecnologias para conversão de biomassa em biocarvão. A pirólise é caracterizada pelo aquecimento em temperatura acima de 300 °C, o que permite obter biocarvão com maior área superficial e volume de poros. A torrefação é realizada em uma faixa de temperatura entre 200 e 300 °C, o que requer baixo custo energético, sendo possível usar fonte de energia renovável como energia solar para produzir o biocarvão.

O biocarvão torrefado apresenta alta densidade energética, alto valor calorífico, resistência à degradação biológica e também baixa relação oxigênio/carbono e hidrogênio/carbono (RANGABHASHIYAM & BALASUBRAMANIAN, 2019). Durante a torrefação ocorrem várias reações, como carbonização, desvolatilização e despolimerização de hemicelulose, celulose e lignina, também água, lipídios em gases geradores de CO₂, CO CH₄, condensáveis e não condensáveis. Cerca de 70 % da massa é retida como material sólido e 30 % é perdida como compostos condensáveis e não condensáveis (TUMULURU et al., 2011). As condições com que o biocarvão é preparado tais como temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, o nível de oxigênio no forno e a matéria-prima influenciam diretamente no seu desempenho e aplicabilidade (BACELO et al., 2020).

O uso da biomassa lignocelulósica alcançou importância mundial devido aos resíduos sólidos gerados por atividades antrópicas e também presentes naturalmente e que podem ser reutilizados como biocarvão (RANGABHASHIYAM & BALASUBRAMANIAN, 2019). Assim, o biocarvão é atrativo economicamente porque apresenta baixo custo, é encontrado em abundância, e as principais fontes são a biomassa lignocelulósica obtida a partir de resíduos sólidos produzidos na agricultura (bagaço de cana, palha, etc.), resíduos florestais (galhos, folhagem, serragem), lodo de estações de tratamento de águas residuárias e estações de tratamento de água.

Devido aos baixos custos de produção e por ser ambientalmente sustentável, a utilização do biocarvão como adsorvente tem ganhado notoriedade e pesquisadores tem investigado a aplicação de biocarvão na remoção de antibióticos e de metais pesados das soluções aquosas (LI et al., 2020). Wang et al. (2017) utilizou biocarvão magnético ativado para remoção de norfloxacin. Inyang e Dickenson (2015) relataram que o biocarvão tem sido utilizado para a remoção de contaminantes emergentes em sistemas aquosos e que, em alguns casos, relataram-se afinidades mais fortes de adsorção e ligação dos contaminantes orgânicos ao biocarvão do que ao carvão ativado.

Huang et al. (2019) demonstraram a capacidade de adsorção do biocarvão na remoção de mercúrio, devido a sua estrutura porosa e rica em grupos funcionais contendo oxigênio. Li et al. (2020) utilizaram biocarvão modificado com nano-hidroxiapatita para adsorção de tilosina, sulfametoxazol e cobre (II) em soluções aquosas. Liu et al. (2020) utilizaram biocarvão sem ativação e com ativação por KOH para a adsorção de 17 β -estradiol em soluções aquosas.

Entre os resíduos lignocelulósicos agrícolas, o bagaço de cana destaca-se como matéria-prima para o biocarvão. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com uma produção estimada na safra 2018/2019 de 620,4 milhões de toneladas, e o Estado de São Paulo é responsável por 333 milhões de toneladas de cana que representam 53,7 % da cana processada, sendo o maior polo sucroenergético do país (BRASIL, 2019). Durante o processamento da cana-de-açúcar, o bagaço é gerado como produto, o que corresponde a aproximadamente 30 % da cana plantada (JAYARAMAN et al., 2018), e a maior parte desse material é queimada para produzir energia em caldeiras utilizadas nas usinas sucroenergéticas.

O bagaço de cana, em média, compreende aproximadamente 40-45 % de celulose, 25-30 % de hemicelulose e 20-25 % de lignina, também apresenta superfície heterogênea composta por grupos fenólicos, ácidos carboxílicos e hidroxilos (RAMOS et al., 2016). Portanto, o bagaço de cana como material para o biocarvão apresenta vantagem, pois é abundante e de baixo custo, estimado em US\$ 25,00 por tonelada.

1.5 REFERÊNCIAS

AL-FARSI, R. S. et al. Translocation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) into plant tissues: A review, **Emerging Contaminants**, v. xxx, p. 1-6, 2018.

ARNOLD, M. R. et al. Effects of chronic caffeine exposure during adolescence and subsequent acute caffeine challenge during adulthood on rat brain serotonergic systems. **Neuropharmacology**, v. 148, p. 257-271, 2019.

BACELO, H. et al. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water: Review. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, 18 p., 2020.

BHATTACHARYA, P. et al. Development and performance evaluation of a novel CuO/TiO₂ ceramic ultrafiltration membrane for ciprofloxacin removal. **Materials Chemistry and Physics**, v. 229, p. 106-116, 2019.

BILAL, M. et al. Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation – A review. **Environment International**, v. 124, p. 336-353, 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução n. 430 – 2011**. Brasília: CONAMA/MMA, 2011. 9 p.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2016**. Brasília: SNSA/MCIDADES, 2018. 220 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar: v. 5- Safra 2018/19 n. 4 – Quarto levantamento**. Brasília: CONAB/MAPA, 2019, 75 p.

BURNS, E. E. et al. Temporal and spatial variation in pharmaceutical concentrations in an urban river system. **Water Research**, v. 137, p. 72-85, 2018.

CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). **Decreto n° 54.487**. 7 p., Junho de 2009.

CHATILA, S. et al. Sulfamethoxazole and ciprofloxacin removal using a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor. **Environmental Technology**, 8 p., 2015.

CHEN, R. et al. Caffeine degradation by methanogenesis: Efficiency in anaerobic membrane bioreactor and analysis of kinetic behavior. **Chemical Engineering Journal**, v. 324, p. 444-452, 2018.

CHEN, H. et al. Carbamazepine disrupts molting hormone signaling and inhibits molting and growth of *Eriocheir sinensis* at environmentally relevant concentrations. **Aquatic Toxicology**, v. 208, p. 138-145, 2019.

CHEN, L. et al. Multivariate optimization of ciprofloxacin removal by polyvinylpyrrolidone stabilized NZVI/Cu bimetallic particles. **Chemical Engineering Journal**, v. 365, p. 183-192, 2019.

DARWEESH, T. M.; AHMED, M. J. Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 138, p. 139-145, 2017.

DENG, Y. et al. Carbamazepine removal from water by carbon dot-modified magnetic carbon nanotubes. **Environmental Research**, v. 169, p. 434-444, 2019.

DO, M. T.; STUCKEY, D. C. Fate and removal of Ciprofloxacin in an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR). *Bioresource Technology*, v. 289, 8 p., 2019.

EBELE, A. J. et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, v. 3, p. 1-16, 2017.

EPA (U.S. Environmental Protection Agency). **Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS**. 77 p., December 2007.

GARCÍA-MUÑOZ, P. et al. Evaluation of photoassisted treatments for norfloxacin removal in water using mesoporous Fe₂O₃-TiO₂ materials. **Journal of Environmental Management**, v. 238, p. 243-250, 2019.

GARNAYAK, S.; PATEL, S. Oxidative degradation of norfloxacin by a lipophilic oxidant, cetyltrimethylammonium permanganate in water-acetonitrile medium: A kinetic and mechanism study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 327-335, 2015.

GONÇALVES, E. S. et al. Estratégias analíticas com cromatografia e espectrometria de massas para biomonitorização da exposição ao benzeno pela determinação do ácido S-fenilmercaptúrico urinário. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 42, 15 p.

GRACIA-LOR, E. et al. Estimation of caffeine intake from analysis of caffeine metabolites in wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 1582-1588, 2017.

HUANG, S. et al. Sulfurized biochar prepared by simplified technic with superior adsorption property towards aqueous Hg (II) and adsorption mechanisms. **Materials Chemistry and Physics**, v. 238, 9 p., 2019.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). DOQ-CGCRE-008. Orientação sobre validação de métodos analíticos: documento orientativo. Rev. 05, 2016.

INTERFARMA – ASSOCIAÇÃO DA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA DE PESQUISA. Guia 2019. 38 p., 2019.

INTERNATIONAL COUNCIL FOR HARMONISATION OF TECHNICAL REQUIREMENTS FOR PHARMACEUTICALS FOR HUMAN USE (ICH). Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology, 2005.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis, v. 74, n. 5, p. 835-855, 2002.

INYANG, M.; DICKENSON, E. The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. **Chemosphere**, v. 134, p. 232-240, 2015.

JANISSEN, B.; HUYNH, T. Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by-products: A review. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 128, p. 110-117, 2018.

JAYARAMAN, K. et al. Energy recovery analysis from sugar cane bagasse pyrolysis and gaseification using thermogravimetry, mass spectrometry and kinetic models. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 132, p. 225-236, 2018.

JOHNSON, A .C. et al. Do concentrations of ethinylestradiol, estradiol, and diclofenac in European rivers exceed proposed EU environmental quality standards?. **Environmental Science and Technology**, v. 47, p. 12297-12304, 2013.

LANÇAS, F. M. A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: finalmente “compatíveis”?. **Scientia Chromatographica**, v. 1, n. 2, p. 35-61, 2009.

LI, H. et al. Removal of ciprofloxacin from aqueous solutions by ionic surfactant-modified carbon nanotubes. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 206-217, 2018.

LI, J. et al. Study of ciprofloxacin removal by biochar obtained from used tea leaves. **Journal of Environmental Sciences**, v. 73, p. 20-30, 2018.

LI, L. et al. Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use. **Journal of Cleaner Production**, v. 210, p. 1324-1342, 2019.

LI, Z. et al. Competitive adsorption of tylosin, sulfamethoxazole and Cu (II) on nano-hydroxyapatite modified biochar in water. **Chemosphere**, v. 240, 9 p., 2020.

LIMA GOMES, P. C. F. **Desenvolvimento e aplicação de técnicas miniaturizadas de preparo de amostra na determinação de fármacos no ambiente**. Tese (Doutorado em Ciências: Química Analítica), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 138 p., 2012.

LIMA GOMES, P. C. F. et al. Rapid determination of 12 antibiotics and caffeine in sewage and bioreactor effluent by online column-switching liquid chromatography/tandem mass spectrometry. **Anal Bioanal Chem**, 15 p., 2015.

LIU, N. et al. Adsorption of 17 β -estradiol from aqueous solution by raw and direct/pre/post-KOH treated lotus seedpod biochar. **Journal of Environmental Sciences**, v. 87, p. 10-23, 2020.

LUO, Y. et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473-474, p. 619-641, 2014.

MARTINS, N. et al. Ecotoxicological effects of ciprofloxacin on freshwater species: data integration and derivation of toxicity thresholds for risk assessment. **Ecotoxicology**, v. 21, p. 1167-1176, 2012.

MONTAGNER, C. C. et al. Caffeine as an indicator of estrogenic activity in source water. **Environmental Science Processes & Impacts**, 4 p., 2014.

MONTAGNER, C. C. et al. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p 1094-1110, 2017.

NAKBI, A. et al. Investigation of caffeine taste mechanism through a statistical physics modeling of caffeine dose-taste response curve by a biological putative caffeine adsorption process in electrophysiological response. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, 2019.

NKOOM, M. et al. Bioconcentration of the antiepileptic drug carbamazepine and its physiological and biochemical effects on *Daphnia magna*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 172, p. 11-18, 2019.

OBERLEITNER, L. et al. Application of fluorescence polarization immunoassay for determination of carbamazepine in wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 193, p. 92-97, 2017.

OLIVEIRA, C. A. et al. Removal kinetics of sulfamethazine and its transformation products formed during treatment using a horizontal flow-anaerobic immobilized biomass bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 365, p. 34-43, 2019.

OSHITA, D.; JARDIM, I. C. S. F. Comparação de métodos por cromatografia líquida na determinação de multirresíduos de agrotóxicos em morangos. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1273-1281, 2015.

QUADRA, G. R. et al. A global trend of caffeine consumption over time and related-environmental impacts. **Environmental Pollution**, article in press, 2019.

QUESADA, H. B. et al. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. **Chemosphere**, v. 222, p. 766-780, 2019.

REICHERT, G. et al. Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. **Environmental Pollution**, v. 255, 13 p., 2019.

SAMARA, M. et al. Mechanochemical removal of carbamazepine. **Chemosphere**, v. 160, p. 266-272, 2016.

SHIHOMATSU, H. M. **Desenvolvimento e validação de metodologia SPE-LC-MS/MS para a determinação de fármacos e droga de abuso nas águas da represa Guarapiranga – São Paulo/SP, Brasil**. Tese (Doutorado em Ciências: Tecnologia Nuclear – Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 246 p., 2015.

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

STARLING, M. C. V. M. et al. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 17-36, 2019.

VAN DOORSLAER, X. et al. Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants. **Science of the Total Environment**, v. 500-501, p. 250-269, 2014.

WANG, B. et al. Preparation of biochar by simultaneous carbonization, magnetization and activation for norfloxacin removal in water. **Bioresource Technology**, v. 233, p. 159-165, 2017.

WANG, G. et al. Removal of norfloxacin by surface Fenton system (MnFe₂O₄/H₂O₂): Kinetics, mechanism and degradation pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 351, p. 747-755, 2018.

WHO/UNICEF (2017). Joint Monitoring Programme for Water Supply, Sanitation and Hygiene (JMP).

XIONG, J-Q. et al. Ciprofloxacin toxicity and its co-metabolic removal by a freshwater microalga *Chlamydomonas Mexicana*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 212-219, 2017.

YAN, B.; NIU, C. H. Adsorption behavior of norfloxacin and site energy distribution based on the Dubinin-Astakhov isotherm. **Science of the Total Environment**, v. 631-632, p. 1525-1533, 2018.

YAN, W. et al. Long-term operation of electroactive biofilms for enhanced ciprofloxacin removal capacity and anti-shock capabilities. **Bioresource Technology**, v. 275, p. 192-199, 2019

YANG, Y. et al. Occurences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A rewiew. **Science of the Total Environment**, v. 596-597, p. 303-320, 2017.

YI, K. et al. Effect of ciprofloxacin on biological nitrogen and phosphorus removal from wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 605-606, p. 368-375, 2017.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

2.1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Para a melhor compreensão do processo de pirólise/torrefação/carbonização hidrotérmica do bagaço cru e como é a estrutura do biocarvão, é necessário caracterizá-lo utilizando diferentes métodos. Diversos pesquisadores têm utilizado termogravimetria (termogravimetria diferencial e análise imediata), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), área superficial, análise elementar, potencial hidrogeniônico (pH) e ponto de carga zero (PCZ) para a caracterização de bagaço de cana-de-açúcar e de outras biomassas (HAFSHEJANI et al., 2016; MORAIS et al., 2017; GRANADOS et al., 2017; CHEN et al., 2017; AFZAL et al., 2018; HASS & LIMA, 2018; AHMED et al., 2018).

Durante a conversão termoquímica do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de biocarvão tem-se a decomposição térmica dos componentes lignocelulósicos, além da perda de umidade, de materiais voláteis e de compostos não-condensáveis. Utilizando a termogravimetria é possível determinar as percentagens de massa perdida no decorrer do aquecimento – que contribui para a área superficial e para a distribuição de porosidade – e o total de carbono fixo, ou seja, à quantidade de carbono que permaneceu na amostra após o seu aquecimento e que é um indicativo da qualidade do biocarvão. Além da perda de umidade e de materiais voláteis, também em altas temperaturas acontece a perda de compostos não-condensáveis como o monóxido de carbono e o dióxido de carbono, sendo a quantidade de carbono remanescente importante para a capacidade de adsorção do biocarvão.

As mudanças que ocorrem durante a decomposição térmica do bagaço de cana-de-açúcar são em grande parte devido a degradação de hemicelulose, principalmente xilana, e em menor quantidade celulose e lignina. E ao longo do processo, esses polímeros podem se fundir, vaporizar ou formar novos polímeros. Essas reações podem ser identificadas através das bandas nos espectros de FTIR, sendo a magnitude dessas bandas indicativo para a formação ou desaparecimento, transformações ou reações químicas desses polímeros ao longo da decomposição térmica. (GRANADOS et al., 2017)

Durante o processo de conversão termoquímica, a biomassa lignocelulósica é parcialmente removida, tornando a superfície rugosa, além de promover a porosidade na estrutura. A utilização do MEV possibilita verificar a morfologia heterogênea do biocarvão. (MORAIS et al., 2017; RODRÍGUEZ-DÍAZ et al., 2015)

O experimento do ponto de carga zero (PCZ) permite analisar o efeito tampão do adsorvente, ou seja, quando o pH final se tornou independente do pH inicial. Assim, ao relacionar os dados de pH e PCZ é possível pressupor as interações de grupos funcionais de superfícies com espécies em solução e relacionar com a capacidade de adsorção dessas espécies pelo adsorvente. (HAFSHEJANI et al., 2016)

Conforme há o aumento da temperatura para a conversão da biomassa em biocarvão, tem-se um aumento percentual da quantidade de carbono e diminuição das quantidades de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. O método de análise elementar permite calcular a composição elementar (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre) do biocarvão e assim estabelecer os raios atômicos H/C, O/C e N/C que irão indicar a hidrofiliabilidade da superfície, polaridade e a aromaticidade. (RANGABHASHIYAM e BALASUBRAMANIAN, 2019)

Durante a decomposição térmica da biomassa ocorre a liberação de materiais voláteis das estruturas do material, que são provenientes das combinações do carbono com outros átomos que levam a formação dos gases, promovendo um aumento da área superficial e da porosidade (CHEN et al., 2017). Empregando as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio é possível obter a área superficial juntamente com a distribuição de volume e tamanho total dos poros.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sendo assim, o objetivo desse capítulo é avaliar as propriedades físico-químicas de amostras de biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar, que foram torrefadas em quatro diferentes temperaturas (260, 270, 280 e 290 °C) utilizando pirólise lenta e com baixo tempo de residência, aplicando os métodos de termogravimetria, FTIR, MEV, área superficial, análise elementar e pH/PCZ.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 PRODUÇÃO DO BIOCARVÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O bagaço de cana-de-açúcar foi doado pela Usina Santa Cruz, localizada na cidade de Américo Brasiliense, Estado de São Paulo, de variedade RB855156 e pertencente a safra de abril de 2017. Esse bagaço foi triturado em um liquidificador industrial até que pudesse ser passado por uma peneira de malha 2 mm. Em seguida, utilizou-se uma pastilhadora de aço inoxidável, que possui 13 cavidades com 12 mm de diâmetro cada, para a produção das pastilhas de bagaço. Essas cavidades foram preenchidas com 450 mg de bagaço triturado e foi colocado o molde para compactar o bagaço, aplicando uma pressão de 7 ton durante 5 min por meio de uma prensa hidráulica.

As pastilhas passaram por torrefação em condições atmosféricas na ausência de nitrogênio em uma mufla. Quatro diferentes temperaturas de torrefação foram testadas para avaliar as características físico-químicas e a resistência mecânica dos biocarvões em meio aquoso. As temperaturas utilizadas foram 260, 270, 280 e 290 °C, no qual a nomenclatura do biocarvão se refere à temperatura de torrefação, sendo chamados respectivamente de BG260C, BG270C, BG280C e BG290C. As pastilhas foram colocadas em cadinhos de porcelana e torrefadas em uma mufla modelo EDG 7000 da EDG Soluções (São Carlos – SP, Brasil) até a temperatura máxima programada, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de residência de 1 hora. Após essa etapa, retiraram-se os cadinhos que foram colocados num dessecador.

Os biocarvões foram lavados em água sob agitação a 125 rpm por 2 horas, para remoção de cinzas e impurezas derivadas do processo de torrefação. Após esse período, os biocarvões foram retirados da água e colocados em bandejas para secagem em estufa a 120 °C por 24 horas.

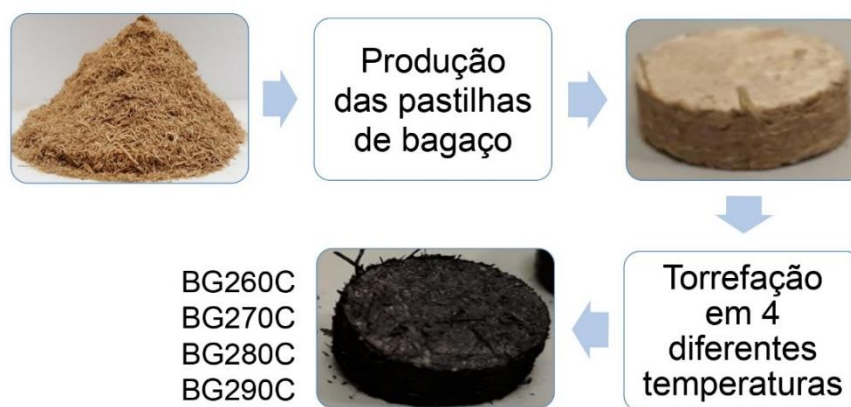


Figura 2.1 – Etapas do processo de produção do biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar. Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019)

2.3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO

2.3.2.1 Termogravimetria (TG/DTG e Análise Imediata)

A análise termogravimétrica foi obtida utilizando o analisador térmico simultâneo TG/DTA SDT-2960 da TA Instruments (New Castle – DE, EUA), presente no Laboratório de Análise Térmica do IQ/UNESP em Araraquara – SP. Para a caracterização por TG/DTG, o software do analisador térmico foi programado para dois métodos de avaliação: estabilidade térmica e análise imediata.

Para a análise de estabilidade térmica, cada respectivo biocarvão foi devidamente macerado e aproximadamente 8 mg foram retirados e colocados em cadinho de alumina e pesados na termobalança. A amostra foi aquecida sob atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL min⁻¹ a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura de 25 °C até 600 °C.

Para a análise imediata, aproximadamente 9 mg do biocarvão macerado foi acondicionado no cadinho de alumina. A análise consistiu nas seguintes etapas: primeiramente a amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 110 °C a uma razão de aquecimento de 50 °C min⁻¹ sob atmosfera de dióxido de carbono com vazão de 110 mL min⁻¹; após, iniciou-se uma isoterma por 15 min em uma atmosfera de dióxido de carbono; depois, aquecimento da amostra de 110 °C a 600 °C com razão de aquecimento de 50 °C min⁻¹ operando em atmosfera de dióxido de carbono; seguidamente, isoterma por um período de 30 min numa atmosfera de dióxido de carbono;

e por fim, mais uma isoterma durante 30 min sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 110 mL min⁻¹ (TORQUATO et al., 2017).

2.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia (EDS)

As micrografias foram produzidas por contraste topográfico pelo equipamento MEV-FEG JSM7500F acoplado com EDS da JEOL (Tóquio, Japão), permitindo também a obtenção da composição de metais na superfície das amostras. A análise realizada no equipamento MEV-FEG utilizou resoluções de 100 X e 7000 X. Já no equipamento de EDS, utilizou voltagem de aceleração de 10 kV. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Avançada do IQ/UNESP em Araraquara – SP.

2.3.2.3 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram analisadas no espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho médio com transformada de Fourier VERTEX 70 com detector operando de 4000 a 400 cm⁻¹ da Bruker (Billerica – MA, EUA), usando um acessório de reflectância total atenuada (ATR) foi utilizado para a geração dos espectros. Essas análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas do IQ/UNESP em Araraquara – SP.

2.3.2.4 Análise Elementar

A análise elementar foi conduzida num analisador elementar CNHS/O 2400 série II da Perkin Elmer (Waltham – MA, EUA), utilizando uma coluna elementar para determinar a composição elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Essas análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas do IQ/UNESP em Araraquara – SP.

2.3.2.5 Área Superficial

A área superficial e a porosidade das amostras de biocarvão foram medidas utilizando o método de adsorção e dessorção de nitrogênio. Para isso, utilizou-se o ASAP 2000 com software ASAP 2010 versão 3.01 da Micromeritics (Norcross – GA, EUA) para determinar os parâmetros texturais a partir das isotermas obtidas. Essas análises

foram realizadas no Laboratório de Materiais Porosos do IQ/UNESP em Araraquara – SP.

2.3.2.6 Ponto de Carga Zero (PCZ) e Análise de pH

A determinação do ponto foi feita a partir do método proposto por Robles e Regalbuto (2004), usando 30 mg de biocarvão triturado em 30 mL de água deionizada. O pH foi ajustado com soluções de ácido clorídrico ($0,100 \text{ mol L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($0,100 \text{ mol L}^{-1}$) conforme os 11 diferentes valores iniciais de pH propostos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12. Após 24 horas, mediu-se novamente o pH. O pH foi medido em um pH-metro modelo PG1800 da Gehaka (São Paulo – SP, Brasil).

A análise de pH foi conduzida de acordo com o método proposto por Ahmedna et al. (1997). No experimento, realizado para cada amostra de biocarvão, adicionou-se o biocarvão triturado à água deionizada (1% m/m). As suspensões foram aquecidas até 90°C sob agitação por 20 min. Após esse período, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e avaliou-se o pH usando o pH-metro modelo PG1800 da Gehaka (São Paulo – SP, Brasil).

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 TERMOGRAVIMETRIA

2.4.1.1 Termogravimetria/Termogravimetria Diferencial

Segundo Moraes et al. (2017), o bagaço de cana-de-açúcar é constituído basicamente por 39 % de celulose, 28 % de hemicelulose e 18 % de lignina, e a decomposição térmica depende da razão mássica desses compostos lignocelulósicos. Durante o início do aquecimento da biomassa, a partir de reações químicas, a água é removida pelo processo de termocondensação resultando na formação de CO₂. Entre 180 e 270 °C a reação é mais exotérmica e a reação de decomposição prossegue, degradando principalmente a hemicelulose, enquanto que a celulose e a lignina se decompõem em menor quantidade nessa faixa de temperatura. A partir de 280 °C a reação é totalmente exotérmica, com um aumento na produção de gases, levando a formação de CO e hidrocarbonetos como fenóis e cresóis (TUMULURU et al., 2011).

A Figura 2.2 apresenta curvas TG e DTG, respectivamente, em que há 3 etapas de perda de massa durante a decomposição térmica dos biocarvões. A primeira etapa corresponde a perda de massa devido à umidade, enquanto que as etapas subsequentes se referem a decomposição dos compostos lignocelulósicos do biocarvão.

A partir da análise da Figura 2.2, observa-se que em temperaturas inferiores a 100 °C ocorre a perda de massa devido a umidade do bagaço in natura bem como a umidade adquirida pelo biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar. Esse fato foi também observado por Dias et al. (2018) para o biocarvão de fibra de banana. Na segunda etapa (2ª) verifica-se que há o predomínio da degradação de hemicelulose entre 270 e 300 °C, principalmente xilanas, liberando voláteis como dióxido de carbono, monóxido de carbono, ácido acético e metanol. Além disso, acima de 300 °C há o final da decomposição de hemicelulose e o predomínio da decomposição de celulose. A lignina consegue-se decompor em um grande intervalo de temperatura, de 190 a 500 °C, porém a maior parte é degradada acima de 400 °C observado no pico da terceira etapa (3ª) conforme a Figura 2.2 (MORAIS et al., 2017).

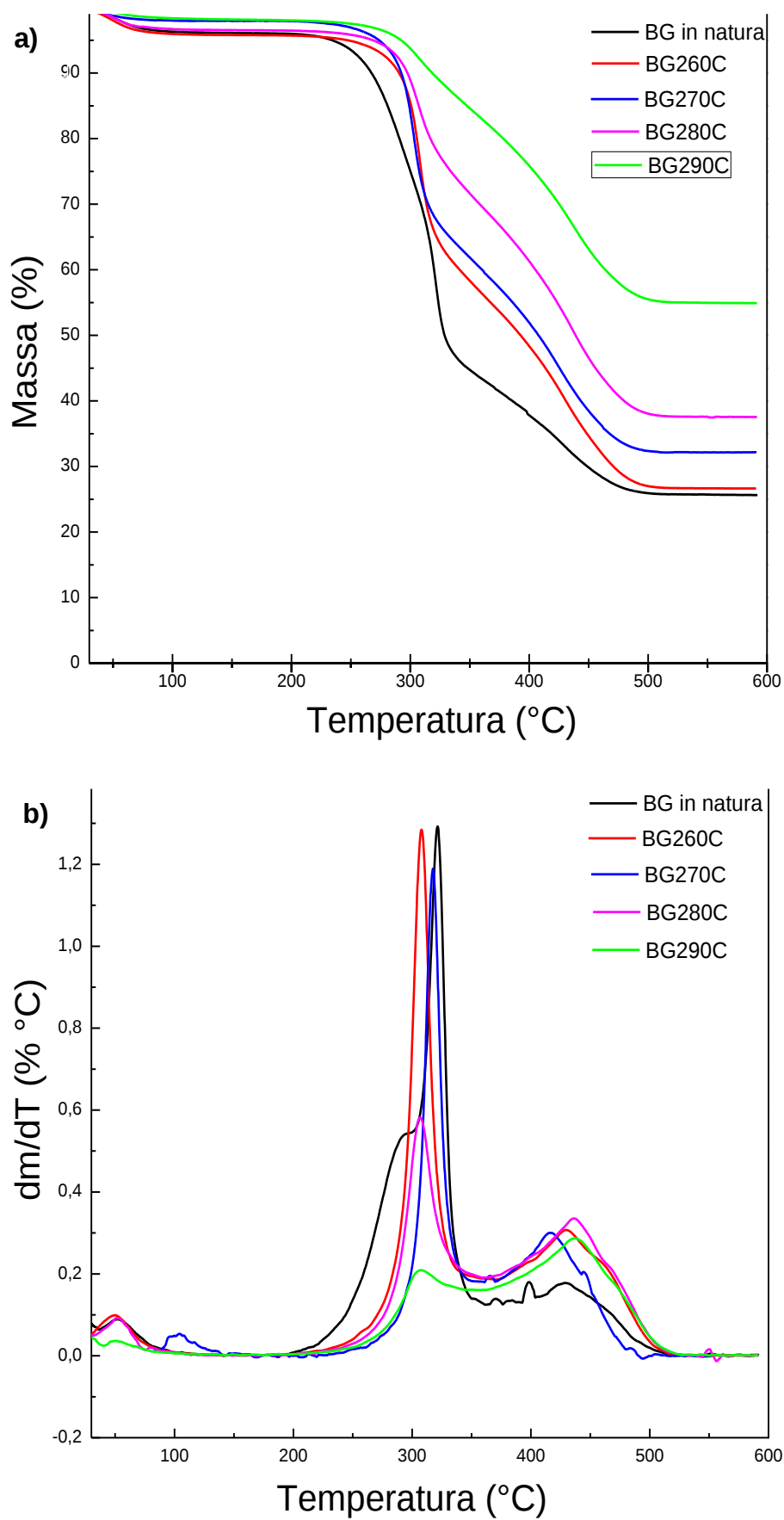


Figura 2.2 – Curvas TG (a) e DTG (b) das amostras BG260C, BG270C, BG280C, BG290C e do bagaço in natura. Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019)

Na Tabela 2.1 são apresentados os intervalos de temperatura das etapas de perda de massa, a variação da perda de massa nesses estágios, de resíduo e da massa total perdida em cada amostra. Comparando a Figura 2.2 e a Tabela 2.1 tem-se uma perda de umidade que variou entre 1 e 4 %. Esses baixos valores de umidade removidos na primeira etapa, sugerem que durante o processo de torrefação das pastilhas, houve degradação parcial de hemicelulose, celulose e lignina, tornando o biocarvão um material mais hidrofóbico.

Na segunda etapa, aumentando a temperatura de torrefação, observa-se um decréscimo do pico relacionado com a perda de massa devido a degradação de hemicelulose e de compostos voláteis, haja visto que altas temperaturas de torrefação (280 e 290 °C) proporcionaram maiores perdas desses componentes.

Na terceira etapa, é possível notar que os picos de degradação de celulose e lignina são menos intensos que os picos da segunda etapa. Nas amostras BG260C e BG270C a perda de massa foi maior na segunda etapa do que na terceira etapa, enquanto que nas amostras BG280C e BG290C ocorreu o oposto. Este fato sugere que a lignina e a celulose são os principais componentes das amostras de 280 e 290 °C. Além disso, observa-se na Tabela 2.1 que, com o aumento da temperatura de torrefação há maior proporção de cinzas em comparação com às demais frações. O aumento da temperatura de torrefação proporcionou maior decomposição do conteúdo orgânico.

Observa-se na Tabela 2.1 que, a amostra BG in natura obteve a maior perda de massa total e a menor quantidade de cinzas após o término da análise termogravimétrica. Isso ocorre porque a amostra BG in natura não havia sido torrefada, diferentemente das amostras torrefadas, que perderam massa durante a torrefação devido a carbonização parcial de seus compostos lignocelulósicos e, por isso, obtiveram maior quantidade de cinzas após a análise termogravimétrica em comparação com a amostra BG in natura.

Tabela 2.1 – Valores médios de temperatura, perda de massa e de cinzas das amostras de biocarvão e de bagaço in natura.

Amostra	ΔT (°C)	Δm (%)	Cinzas (%, a 591,6 °C)	Perda de massa total (%)
BG in natura	1 ^a) 30,30 - 104,6	3,68	25,60	74,40
	2 ^a) 195,4 - 376,3	54,70		
	3 ^a) 376,3 - 517,5	15,51		
BG260C	1 ^a) 21,60 - 112,5	4,06	26,60	73,40
	2 ^a) 185,7 - 360,4	39,40		
	3 ^a) 360,4 - 516,9	29,60		
BG270C	1 ^a) 22,40 - 89,90	1,80	32,20	67,80
	2 ^a) 203,9 - 356,4	37,20		
	3 ^a) 356,4 - 515,8	28,60		
BG280C	1 ^a) 26,60 - 94,40	3,24	37,50	62,50
	2 ^a) 208,4 - 361,5	27,00		
	3 ^a) 361,5 - 540,8	31,80		
BG290C	1 ^a) 40,50 - 106,3	1,24	54,90	45,10
	2 ^a) 163,1 - 346,8	12,90		
	3 ^a) 361,0 - 528,9	27,90		

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019)

2.4.1.2 Análise Imediata

Na faixa de temperatura de torrefação (200 – 300 °C), a perda de massa está diretamente relacionada com a decomposição de hemicelulose, conforme observado na Figura 2.2 e na Tabela 2.1. Em temperaturas utilizadas para pirólise (acima de 300 °C) a perda de massa e a consequente geração de materiais voláteis está associada a decomposição de celulose e também de lignina. (DIAS et al., 2018).

A quantidade de água encontrada nas amostras de biocarvão e do bagaço *in natura* refere-se a combinação entre a umidade superficial e a umidade que é própria da amostra. Observa-se na Tabela 2.2 que a umidade perdida não ultrapassou 4 %.

Como esperado, verifica-se que o bagaço in natura teve a maior perda de massa devido a materiais voláteis (51,17 %) comparado com as outras amostras previamente torrefadas, que já haviam perdido parcialmente esses compostos.

Tabela 2.2 – Composição média em termos de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas das amostras de biocarvão e do bagaço in natura.

Amostras	Composição (%)			
	Umidade	Materiais Voláteis	Carbono Fixo	Cinzas
BG in natura	3,96	51,2	7,67	36,9
BG260C	3,25	48,7	20,3	27,6
BG270C	3,82	31,5	27,8	36,9
BG280C	2,57	27,0	24,5	45,8
BG290C	2,58	40,0	28,2	29,1

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019)

2.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDS)

Nas Figuras 2.3 e 2.4 são mostradas as micrografias das amostras de biocarvão de diferentes condições térmicas. É possível verificar alterações físicas na morfologia das amostras por causa das alterações na estrutura e no tecido celular. Conforme há o aumento de temperatura de torrefação, tem-se a intensificação dos processos de volatilização, despolimerização e a intensificação das reações de carbonização da biomassa lignocelulósica.

Na Figura 2.3 visualiza-se as micrografias numa resolução de 100 X e de acordo com o aumento da temperatura, maior quantidade de biomassa foi carbonizada sendo possível notar a presença de fragmentos menores. Também, observa-se que a superfície do biocarvão não é regular sugerindo um aumento na área superficial e na capacidade de adsorção do biocarvão.

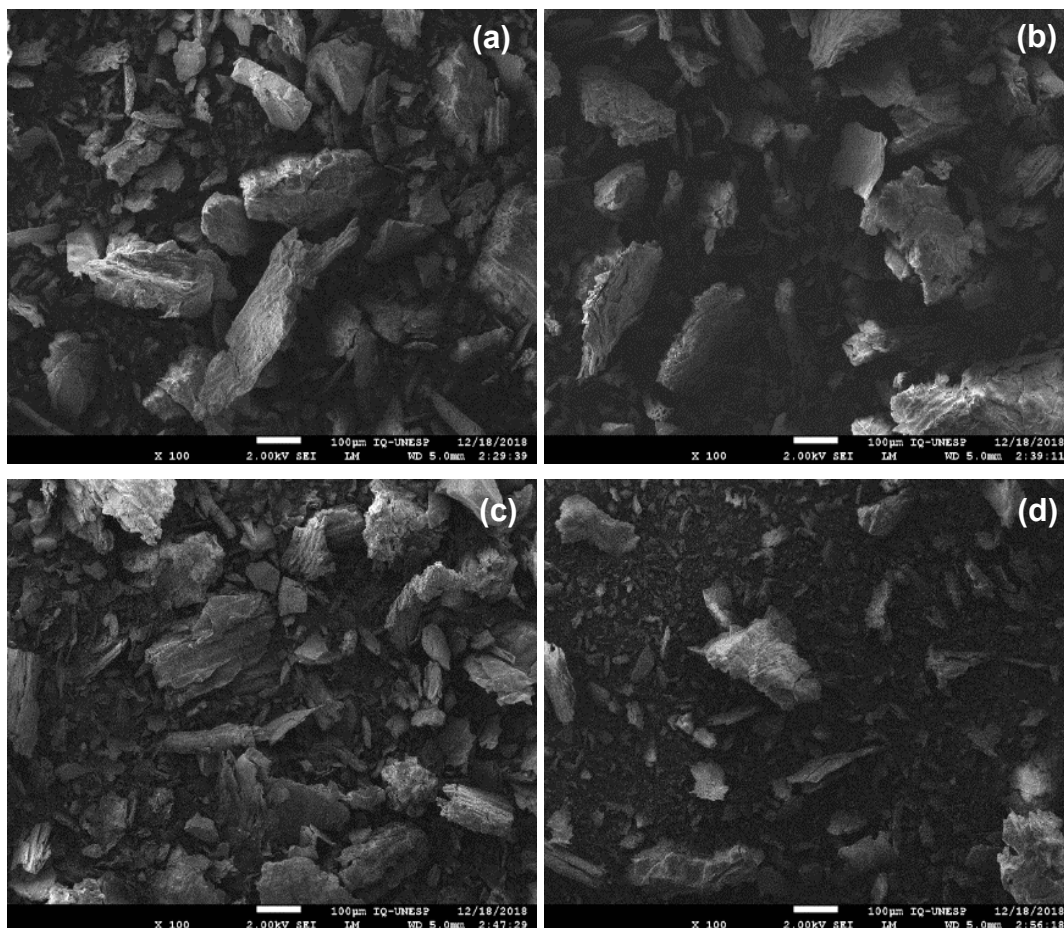


Figura 2.3 – Micrografias com magnificação de 100 X: BG260C (a), BG270C (b), BG280C (c) e BG290C (d). Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Durante o processo de torrefação houve o predomínio da decomposição de hemicelulose e de compostos voláteis como dióxido de carbono, monóxido de carbono, ácido acético e metanol tornando a superfície rugosa, além de promover a porosidade na estrutura, conforme observa-se na Figura 2.4. A estrutura porosa demonstra que o processo de conversão térmica foi capaz em remover as fibras externas, aumentando assim a área de superfície, tornando a celulose acessível para ser degradada. (MORAIS et al., 2017)

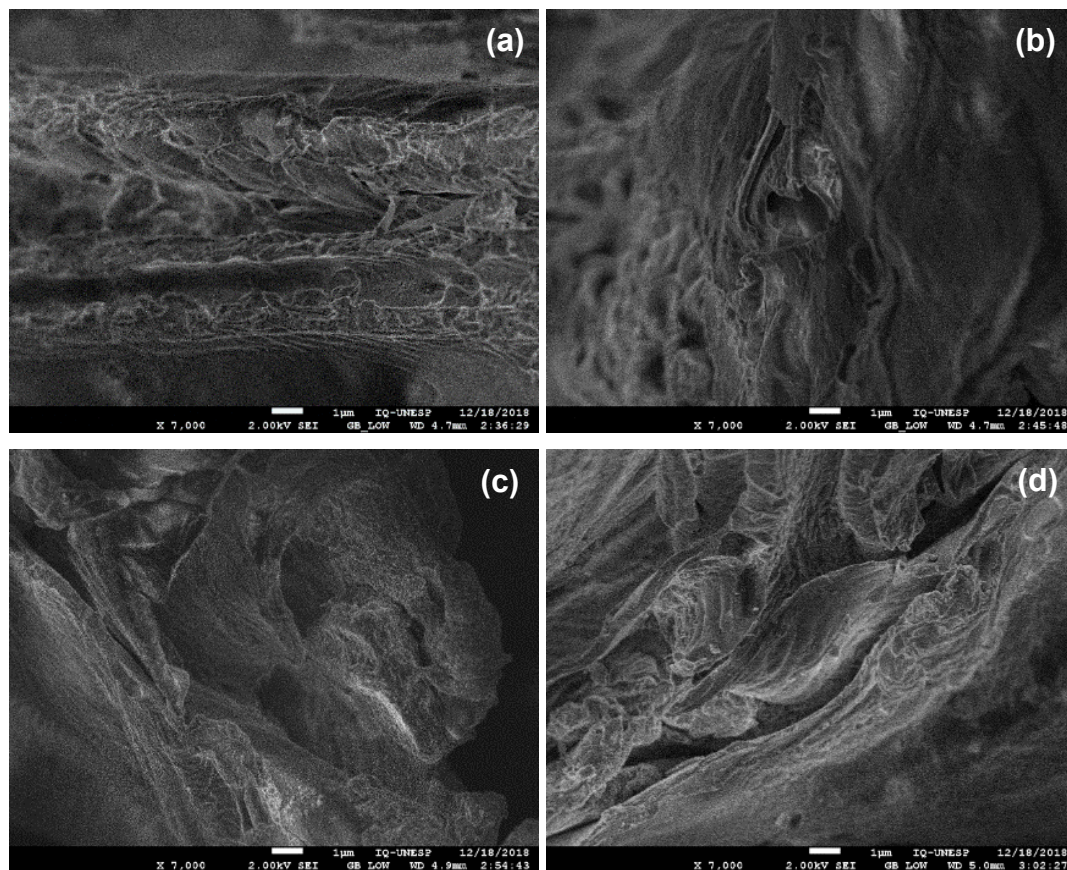


Figura 2.4 – Micrografias com magnificação de 7000 X: BG260C (a), BG270C (b), BG280C (c) e BG290C (d). Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Conforme observa-se nas Figuras 2.3 e 2.4, o biocarvão possui uma morfologia heterogênea, podendo seus componentes estarem agrupados como: partículas fibrosas e partículas irregulares. As fibrosas possuem uma estrutura linear e são compostas por elementos não-metálicos como fósforo, cloro e enxofre, e principalmente carbono. A formação das partículas irregulares pode estar relacionada à fusão e solidificação dos óxidos formados entre o silício, os elementos metálicos e o oxigênio ao longo da combustão. O teor de silício no biocarvão é um aspecto favorável para o seu uso como material adsorvente, pois elevada quantidade de silício promove a troca iônica de espécies metálicas. (RODRÍGUEZ-DÍAZ et al., 2015)

A partir da espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) possibilitou verificar a presença de alumínio, além de silício, carbono e oxigênio presentes nas amostras de biocarvão. Observa-se da análise da Figura 2.5 que todas as amostras contêm pequena quantidade de silício e que nas amostras BG270C, BG280C e BG290C foram encontradas também o alumínio. A presença de alumínio pode estar relacionada com uma possível contaminação cruzada decorrente do processo de produção

das pastilhas de bagaço de cana-de-açúcar. Já a presença de silício pode ser decorrente do maceramento dos biocarvões em pistilos de porcelana para a análise no EDS, visto que a sílica está presente, em sua maioria, nas folhas da cana-de-açúcar.

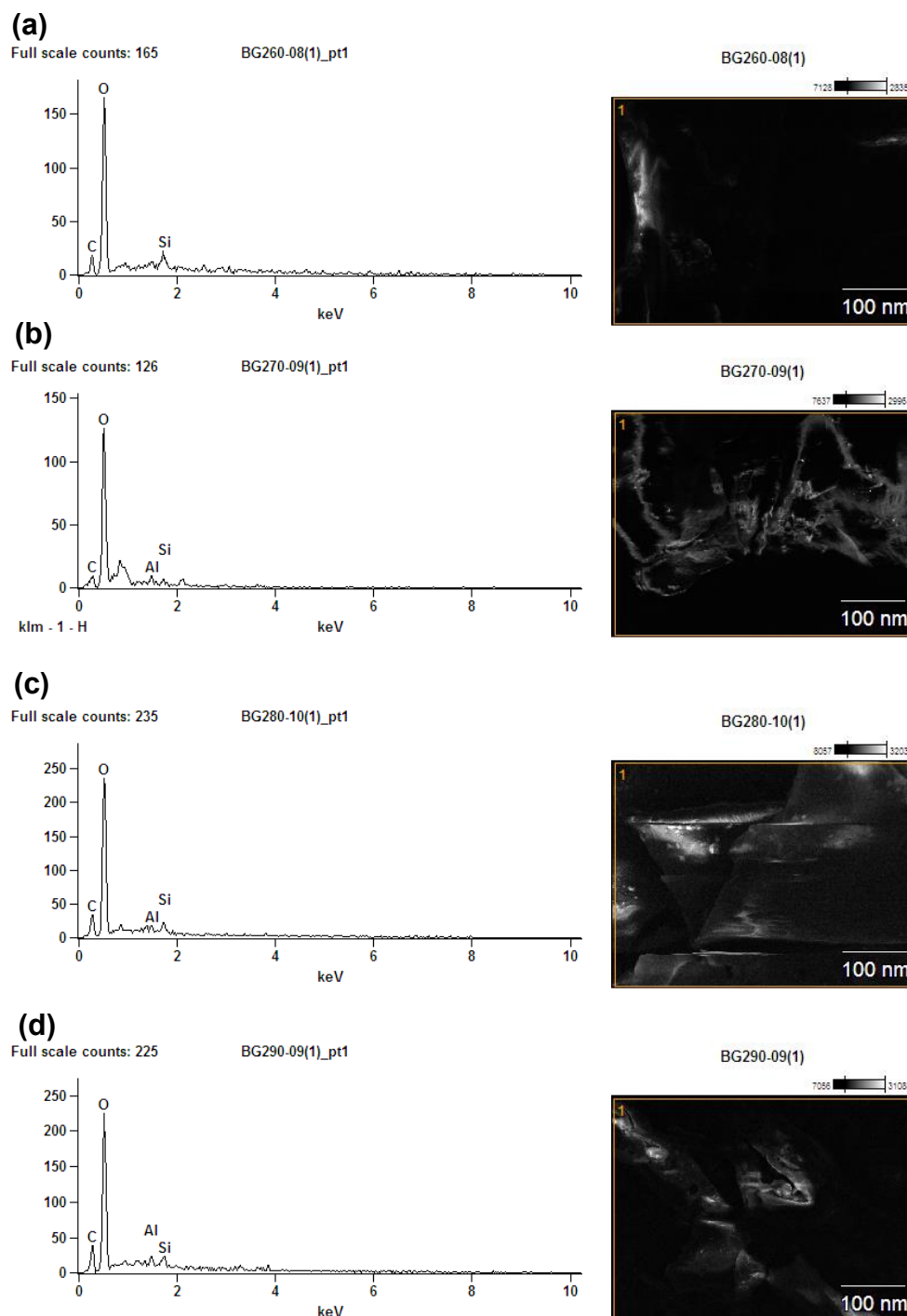


Figura 2.5 – Espectros de EDS do biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar BG260C (a), BG270C (b), BG280C (c) e BG290C (d). Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

2.4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Nas Figuras 2.6 e 2.7 apresentam o intervalo de 4000–2200 cm^{-1} e de 2200–400 cm^{-1} , respectivamente.

As mudanças ocorridas durante a torrefação do bagaço de cana-de-açúcar são em grande parte devido a degradação de hemicelulose, principalmente xilana, e em menor quantidade celulose e lignina. E ao longo do processo, esses polímeros podem se fundir, vaporizar ou formar novos polímeros, conforme podem ser identificadas através das bandas nos espectros de FTIR (GRANADOS et al., 2017).

Na Figura 2.6 percebe-se que a banda na região entre 3700–3100 cm^{-1} possui estiramentos das ligações O–H. Essas vibrações são decorrentes da presença de grupos alcoólicos, fenólicos e hidroxilas que envolvem as ligações de hidrogênio da biomassa lignocelulósica. No intervalo 3000–2700 cm^{-1} tem-se um estiramento assimétrico e simétrico do metil e metileno, respectivamente (BECKER et al., 2013; GRANADOS et al., 2017).

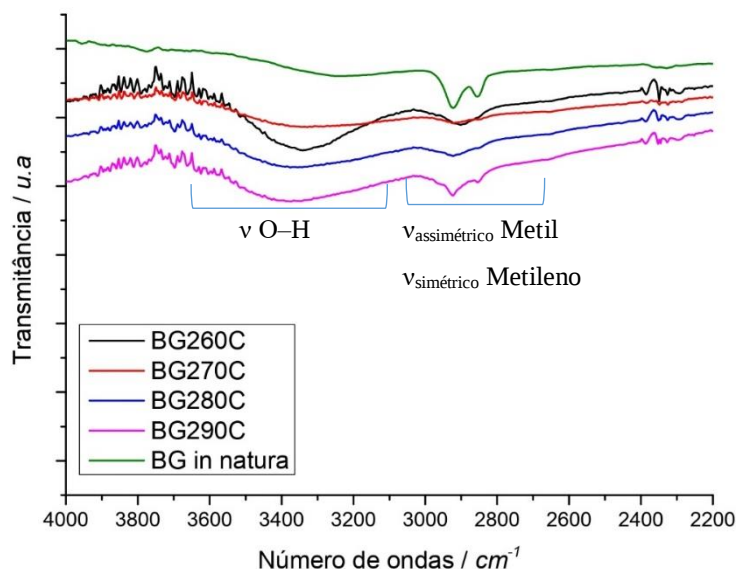


Figura 2.6 – Espectros de infravermelho das amostras de biocarvão torrefados nas temperaturas de 260, 270, 280 e 290 °C e do bagaço in natura na região de 4000–2200 cm^{-1} . Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Na Figura 2.7 no intervalo 1800–1650 cm^{-1} estão presentes grupos carbonila, onde nesse intervalo as bandas indicam o aparecimento de estiramentos C=O conjugados e não-conjugados dos ácidos carboxílicos na hemicelulose e também, ocorre após a oxidação da celulose. O processo de torrefação diminui o sinal dessa banda por diminuir

a quantidade de grupos ácidos carboxílicos e levar a formação de novos produtos, conforme visualizado na faixa de 1700 cm^{-1} . Entre $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ estão presentes sinais decorrentes a vibrações $\text{C}=\text{C}$ nos esqueletos aromáticos da lignina e à medida que a temperatura de torrefação aumenta, a intensidade dessa vibração aumenta. Entre $1500\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ são observadas deflexões e deformações nas ligações C-H em razão de alguns polissacarídeos amorfos de lignina e celulose.

As vibrações na região de $1300\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ são causadas pelo estiramento dos anéis aromáticos de lignina guaiacil (C-O) e pelo alongamento das ligações antissimétricas C-OH e C-O-C da celulose e hemicelulose. A intensidade dessas bandas nessa região tende a diminuir em virtude da torrefação. Na região $1050\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ verifica-se a banda de maior magnitude que origina-se por efeito das vibrações nas ligações C-O , $\text{C}=\text{C}$ e C-C-O da celulose, hemicelulose e lignina e conforme aumenta-se a temperatura de torrefação tem-se o aumento dessa banda. Na região de aproximadamente 900 cm^{-1} encontra-se uma pequena banda referente a ligação beta-glicosídica na celulose e hemicelulose, que também ao longo do aumento da temperatura de torrefação essa vibração aumentou. No intervalo entre $800\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ ocorrem vibrações nas ligações O-H . (GRANADOS et al., 2017; IBRAHIM et al., 2013; MUBARIK et al., 2016; RODRÍGUEZ-DÍAZ et al., 2015)

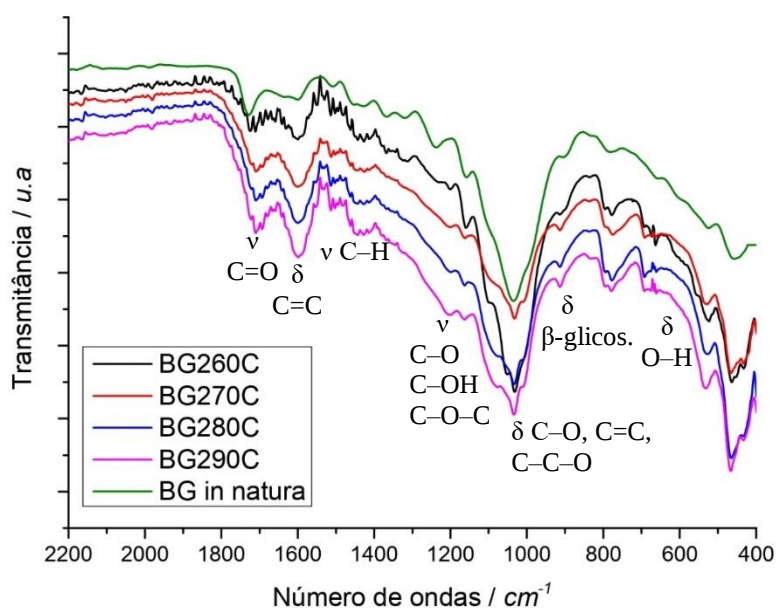


Figura 2.7 – Espectros de infravermelho das amostras de biocarvão torrefados nas temperaturas de 260, 270, 280 e 290 °C e do bagaço in natura na região de $2200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Na Tabela 2.3 estão apresentados as vibrações e os possíveis grupos encontrados nas amostras de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar e de bagaço in natura em comparação com os dados encontrados em alguns trabalhos relacionados com biocarvão.

Tabela 2.3 – Possíveis grupos funcionais e compostos encontrados nas amostras.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Vibração	Grupos funcionais e/ou possíveis componentes	Referência
3700-3100	O–H	Grupos alcoólicos, fenólicos e hidroxilas	1, 2, 3
3000-2700	C–H	Metil e Metileno	1
1800-1650	C=O	Ácido Carboxílico	1, 2, 3
1600-1500	C=C	Aromáticos	2
1500-1350	C–H	Polissacarídeos amorfos	1
1300-1150	C–O, C–OH, C–O–C	Aromáticos, lignina, celulose e hemicelulose	1, 2
1050-1000	C–O, C=C, C–C–O	Celulose, hemicelulose e lignina	1
900	β-glicosídica	Hemicelulose e celulose	1
800-600	O–H	Grupos alcoólicos, fenólicos e hidroxilas	1

¹Granados et al. (2017), ²Mubarik et al. (2016), ³Rodríguez-Díaz et al. (2015).

2.4.4 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR

Em geral, com o aumento da temperatura de torrefação e do tempo de residência há o aumento da quantidade de carbono e a diminuição da quantidade de hidrogênio e oxigênio, consequentemente os valores da razão H/C e O/C tendem a diminuir também, resultando em menor geração de fumaça e de vapores de água e reduzindo a perda de energia durante a combustão (TUMULURU et al., 2011).

Na Tabela 2.4 são apresentados a composição elementar dos biocarvões. Devido ao processo de carbonização parcial da biomassa, houve um aumento do teor de carbono atrelado ao aumento da temperatura e uma diminuição dos teores de hidrogênio, oxigênio e enxofre, enquanto que o nitrogênio não seguiu um padrão de decaimento ou de aumento, porém, houve um aumento de nitrogênio nas temperaturas de 280 e 290 °C em relação as temperaturas de 260 e 270 °C.

Tabela 2.4 – Composição elementar das amostras BG260C, BG270C, BG280C e BG290C.

Elementos	Composição (%)			
	BG260C	BG270C	BG280C	BG290C
Carbono (C)	49,5	50,7	52,2	54,1
Hidrogênio (H)	4,20	3,91	2,54	2,33
Nitrogênio (N)	0,15	0,14	0,35	0,27
Enxofre (S)	1,02	0,96	0,64	0,66
Oxigênio (O)	30,9	30,1	29,3	20,4

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Na literatura diversos pesquisadores relatam que há diminuição da quantidade de nitrogênio de acordo com o aumento da temperatura (SONG & GUO, 2012), porém não foi o que se observou nessa pesquisa. Al-Wabel et al. (2013) realizando pirólises em biomassa de conacarpus, bem como Granados et al. (2017) e Hafshejani et al. (2016) pesquisando a torrefação/pirólise de bagaço de cana-de-açúcar e também Chen et al. (2017) utilizando biocarvões de casca de amendoim, observaram também que não houve diminuição dos teores de nitrogênio conforme o aumento da temperatura de torrefação/pirólise, conforme a Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Variação de nitrogênio conforme o aumento da temperatura de torrefação.

Matéria-prima	Faixa de Temperatura (°C)	Composição de N (%)	Referência
Conocarpus	200 - 800	0,69 (200 °C) - 0,90 (800 °C)	Al-Wabel et al. (2013)
Casca de amendoim	200 - 500	0,99 (200 °C) - 1,60 (500 °C)	Chen et al. (2017)
Bagaço de cana-de-açúcar	230 - 290	0,26 (230 °C) - 0,31 (290 °C)	Granados et al. (2017)

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Na Tabela 2.6 estão apresentados as relações atômicas de H/C, O/C e (O+N)/C. H/C e (O+N)/C indicam a aromaticidade e a polaridade, respectivamente (CHEN et al., 2017). A relação O/C é um parâmetro para a polaridade da superfície, quanto maior a razão, mais grupos funcionais polares estão presentes na superfície do biocarvão.

Verifica-se que há uma leve diminuição nos valores das razões H/C e O/C à medida que aumenta a temperatura de torrefação, podendo estarem relacionadas com a perda dos grupos funcionais hidroxilas e carboxílicos, respectivamente (RANGABHASHIYAM & BALASUBRAMANIAN, 2019).

Menores valores de O/C conforme os aumentos da temperatura indicam um biocarvão mais aromático e com uma superfície menos hidrofílica devido as reações de desidratação e ao maior grau de carbonização. Os baixos valores de H/C indicam que o biocarvão é carbonizado, sugerindo um aumento da aromaticidade conforme o aumento da temperatura de torrefação. Contudo, não pode-se afirmar se o biocarvão é totalmente hidrofóbico e aromático pois, conforme foi verificado pelas bandas de FITR que mostraram a presença de grupos hidrofílicos. Fato esse também observado por Al-Wabel et al. (2013), que trabalhando numa faixa de temperatura de 200 a 800 °C houve um decréscimo ao longo do aumento da temperatura (0,062 para 0,007 da relação H/C).

Tabela 2.6 – Relação H/C, O/C e (O+N)/C das amostras de biocarvão.

Razão	BG260C	BG270C	BG280C	BG290C
H/C	0,08	0,08	0,05	0,04
O/C	0,62	0,59	0,56	0,38
(O+N)/C	0,63	0,60	0,57	0,38

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

2.4.5 ÁREA SUPERFICIAL

A temperatura de torrefação/pirólise, a taxa de aquecimento e o tempo de residência são parâmetros que influenciam na área superficial e na porosidade do biocarvão. Conforme há o aumento desses três parâmetros, tem-se também o aumento da porosidade e da área superficial que ocorrem porque há liberação de materiais voláteis da estrutura da biomassa, formando canais.

A decomposição da biomassa ocorre em sua maioria numa faixa de temperatura que compreende entre 200 e 500 °C, onde por volta de 200 – 300 °C a biomassa se decompõe em materiais voláteis primários. Em menores taxas de aquecimento ($< 10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), tem-se menor probabilidade de ocorrer reações secundárias de pirólise e de rachaduras térmicas na estrutura da biomassa, a liberação de voláteis é maior e há um aumento no rendimento da produção de biocarvão. Ao passo que, em altas taxas de

aquecimento ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), tem-se um aumento da liberação de voláteis, porém, há um aumento na geração de compostos líquidos e gasosos que restringem a produção de biocarvão. O tempo de residência exerce influência na finalização da carbonização da biomassa, principalmente no controle do volume de poros e na distribuição da área superficial específica. Um maior tempo de permanência pode prejudicar a distribuição da área superficial em consequência do derretimento estrutural. (RANGABHASHIYAM & BALASUBRAMANIAN, 2019; CHEN et al., 2017; TAG et al., 2016).

Em decorrências dessas observações, nesse presente estudo utilizaram-se temperaturas de 260 a 290 $^{\circ}\text{C}$, taxas de aquecimento igual a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e baixos tempos de residência (1 h), que permitiram obter áreas superficiais BET que variaram de 1,83 $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ a 2,09 $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$, conforme apresentados na Tabela 2.7. Apesar de ter havido a perda de materiais voláteis com o aumento da temperatura de torrefação conforme os dados da Análise Imediata, os pequenos intervalos de temperatura das amostras não mudaram significativamente as áreas superficiais.

Sun et al. (2018) pirolizaram o bagaço de cana-de-açúcar em temperaturas que variaram de 300 a 600 $^{\circ}\text{C}$ com tempo de residência de 2 h e taxa de aquecimento igual a 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, e para a amostra a 300 $^{\circ}\text{C}$ a área superficial e o volume total do poro iguais a 1,05 $\text{m}^3\text{ g}^{-1}$ e 0,00068 $\text{m}^3\text{ g}^{-1}$, respectivamente. Tag et al. (2016) trabalham com resíduos agrícolas, agroindustriais e de frigoríficos como biomassa para os biocarvões utilizando temperaturas que variaram de 250 a 600 $^{\circ}\text{C}$ e obtiveram uma área superficial específica de 1,2 $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ a 8,1 $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$. Chen et al. (2017) utilizaram cascas de amendoim para a produção de biocarvões com temperaturas que variaram de 200 a 500 $^{\circ}\text{C}$, e obtiveram para as temperaturas de 200 e 300 $^{\circ}\text{C}$ uma área superficial específica iguais a 1,83 $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ e 7,11 $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$, respectivamente.

De acordo com Song e Guo (2012), os baixos resultados para área superficial específica podem ser resultado do preenchimento ou bloqueio dos microporos por causa das cinzas, impedindo assim o acesso do gás durante os experimentos de adsorção/dessorção. Tag et al. (2016) entendem que o tamanho dos poros dos biocarvões são muito pequenos, dificultando a entrada de N_2 a 77 K, resultando em valores baixos de área superficial B.E.T.

Tabela 2.7 – Dados do experimento de adsorção/dessorção de nitrogênio.

Amostra	Área Superficial	Volume total do	Tamanho
	B.E.T (m²/g)	poro (cm³/g)	do poro (Å)
BG260C	1,83	$5,10 \cdot 10^{-3}$	112
BG270C	2,08	$5,50 \cdot 10^{-3}$	126
BG280C	2,09	$5,70 \cdot 10^{-3}$	108
BG290C	2,04	$6,10 \cdot 10^{-3}$	121

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

A IUPAC estabeleceu uma classificação para os poros de acordo com seu tamanho (THOMMES et al., 2015):

- 1) Microporos: poros de diâmetro inferior a 20 Å;
- 2) Mesoporos: poros de diâmetro entre 20 e 500 Å;
- 3) Macroporos: poros de diâmetro maior que 500 Å.

Sendo assim, todas as amostras de biocarvão possuem características de serem mesoporos. Essa característica permite que o biocarvão possa adsorver as moléculas dos fármacos por meio do mecanismo de preenchimento dos poros, pois, por exemplo, a carbamazepina possui diâmetro molecular entre 4,3 e 5,8 Å. Além dessa classificação, é possível pelo método criado por Brunauer et al. (1938) construir gráficos de quantidade adsorvida de nitrogênio versus pressão relativa de equilíbrio e analisá-los de acordo com os modelos propostos pela IUPAC (THOMMES et al., 2015). A partir dos modelos propostos e pela análise da Figura 2.8 é possível concluir que essas isotermas são características de adsorventes mesoporosos, pois as isotermas apresentam uma histerese entre as isotermas de adsorção e dessorção, que está relacionada com o mecanismo de condensação no N₂ para amostras que tenham poros acima de 40 Å (THOMMES et al., 2015). Observa-se ainda na Figura 2.8 que a histerese na amostra BG280C é mais pronunciada que nas amostras BG260C, BG270C e BG290C.

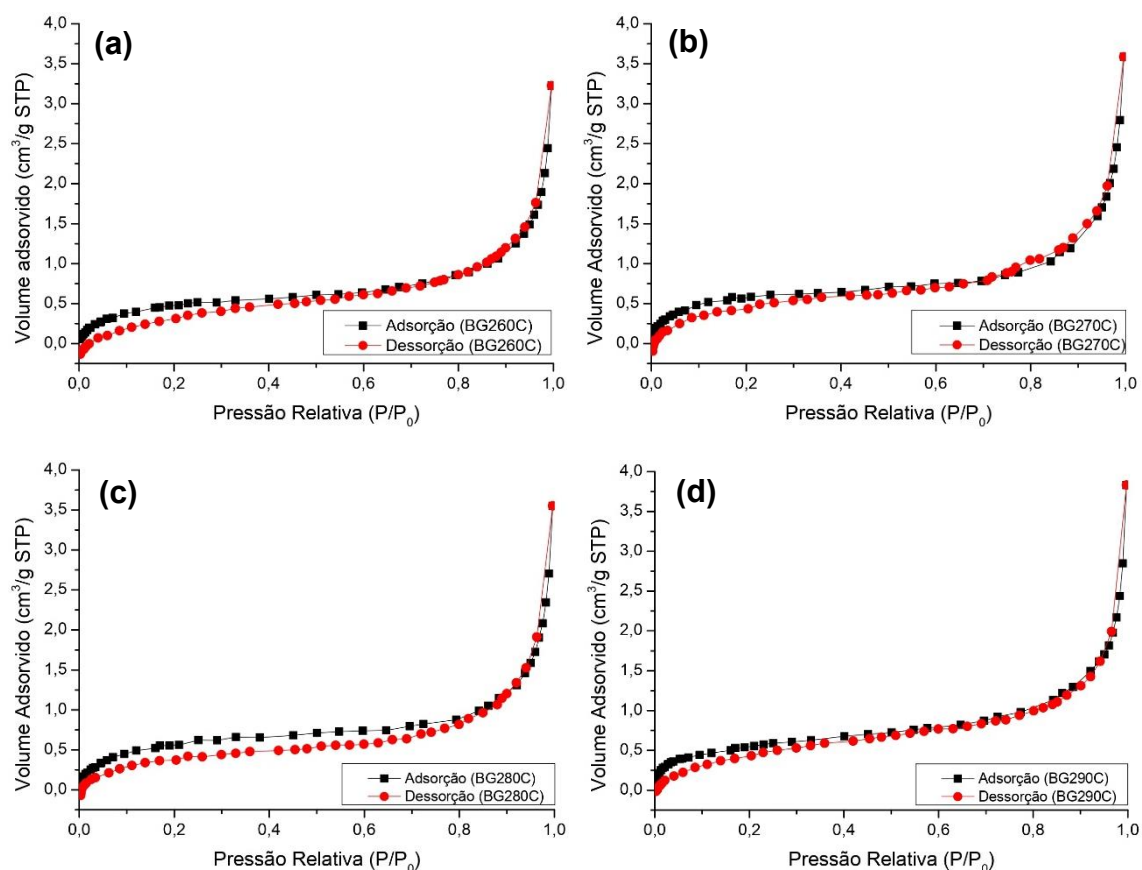


Figura 2.8 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das amostras: BG260C (a), BG270C (b), BG280C (c) e BG290C (d). Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

2.4.6 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) E POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH)

Na Tabela 2.8 e na Figura 2.9 são mostrados os dados do ponto de carga zero e pH para as amostras de biocarvão. O ponto de carga zero ocorre quando a diferença pH final – pH inicial é igual a zero, o que na Figura 2.9 é representado pela linha que atravessa o eixo $y = 0$ a um determinado pH, que é denominado de pH_{PCZ} ou PCZ.

Tabela 2.8 – Determinação do PCZ e pH das amostras de biocarvão.

Amostra	PCZ	pH
BG260C	$4,61 \pm 0,52$	$4,38 \pm 0,08$
BG270C	$5,01 \pm 0,73$	$4,43 \pm 0,08$
BG280C	$5,64 \pm 0,06$	$4,60 \pm 0,03$
BG290C	$5,53 \pm 0,56$	$4,58 \pm 0,09$

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

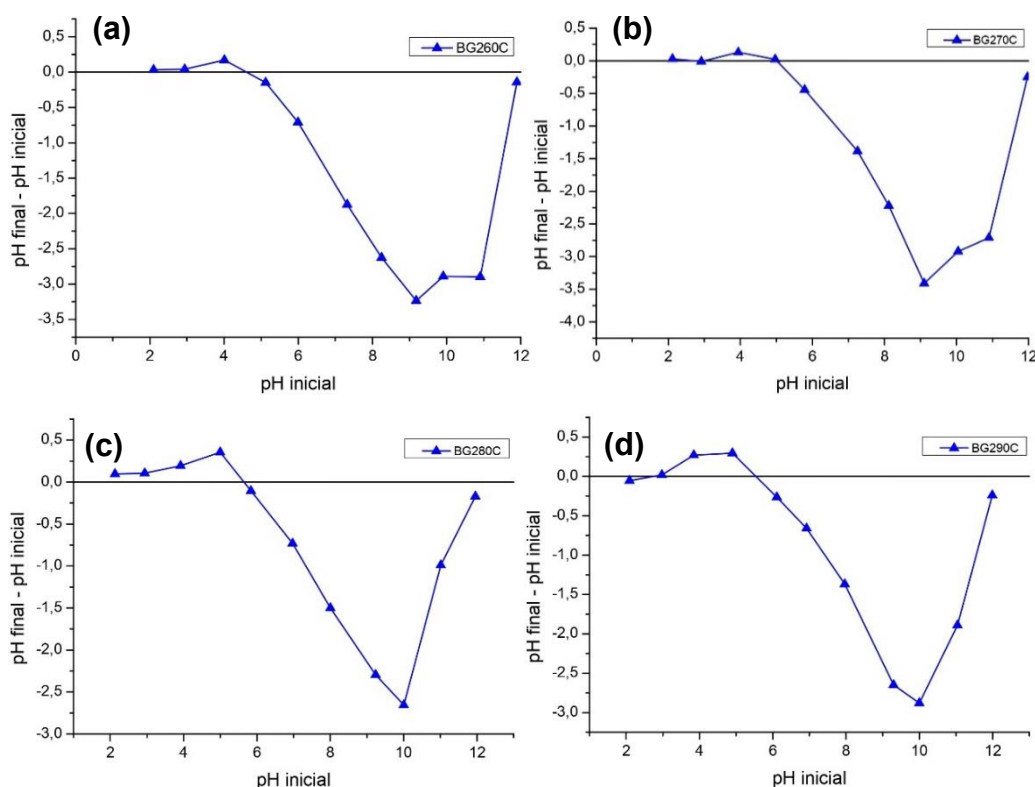


Figura 2.9 – Gráficos de PCZ das amostras de biocarvão: BG260C (a), BG270C (b), BG280C (c) e BG290C (d). Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Conforme observado, os valores de PCZ variaram de 4,61 a 5,53 e os valores de pH variaram 4,38 para 4,60. O pH do biocarvão é menor que o PCZ, significando que o biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar apresenta uma superfície com carga positiva devido ao excesso de íons H^+ , sendo, portanto, capaz de adsorver espécies aniônicas. A ciprofloxacina e a norfloxacin possuem grupo de ácido carboxílico que em pH acima de 6,00, pH do esgoto lab-made, se encontra ionizado, sendo atraídas pela superfície positiva do biocarvão.

Hafshejani et al. (2016) obtiveram um PCZ de 5,35 para as amostras de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar modificado com N,N-dimetilformamida, epícloridrina, etilenodiamina e trimetilamina, e que foi torrefado/pirolisado em 5 intervalos de temperatura (200–600 °C; tempo de residência igual a 4 horas).

Verifica-se que conforme aumentou a temperatura de torrefação houve um pequeno aumento no pH, que foi ocasionado sobre tudo pela separação de sais alcalinos de materiais orgânicos o que foi também verificado por Tag et al. (2016) e Al-Wabel et al. (2013). Segundo Yuan et al. (2011) a alcalinidade e o teor de carbonato nos biocarvões tendem a aumentar conforme o aumento da temperatura de torrefação enquanto que a contribuição de ânions orgânicos para a alcalinidade dos biocarvões diminui.

2.5 CONCLUSÃO

A análise termogravimétrica, análise imediata, MEV/EDS, FTIR, composição elementar, área superficial, PCZ e pH utilizados para a caracterização das amostras de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar foram importantes para avaliar o material adsorvente. Esses métodos forneceram dados que foram comparados com trabalhos encontrados na literatura científica, onde percebe-se que a utilização de temperaturas de torrefação (200–300 °C) para as amostras de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar não foram utilizadas nesses trabalhos e que além disso, fizeram uso de ativação química ou física para aumento da área superficial e da porosidade. Sendo assim, as amostras de biocarvão utilizadas no presente estudo não fizeram uso de métodos de ativação e nem de temperaturas de alta pirólise (acima de 300 °C), representando uma inovação para o método de produção de biocarvão.

Aplicando a torrefação sugere-se que as amostras de biocarvão possuem lignina e celulose como principais constituintes após essa conversão termoquímica. Também verificou-se que a superfície do biocarvão é irregular por meio das análises no MEV. Com o FTIR pôde ser observado a presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. Através das isothermas de adsorção e dessorção de N₂, foi possível definir que o biocarvão é um adsorvente mesoporoso. E por meio das análises de PCZ/pH foi possível constatar que o biocarvão uma superfície com carga positiva.

2.6 REFERÊNCIAS

AHMEDNA, M. et al. Potential of agricultural by-product-based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. **J. Sci. Food Agric.**, v. 75, p. 117-124, 1997.

AL-WABEL, M. I. et al. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 374-379, 2013.

BECKER, H. et al. Pseudo-steam banana fibers: characterization and chromium removal. **The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, n. 3, p. 164-170, 2013.

CHEN, J. et al. Fast and slow adsorption of carbamazepine on biochar as affected by carbon structure and mineral composition. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 598-605, 2017.

CHEN, W-H. et al. Predictions of biochar production and torrefaction performance from sugarcane bagasse using interpolation and regression analysis. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 12-19, 2017.

DIAS, D. S. et al. Torrefied banana tree fiber pellets having embedded urea for agricultural use. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 131, p. 705-712, 2018.

GRANADOS, D. A. et al. Study of reactivity reduction in sugarcane bagasse as consequence torrefaction process. **Energy**, v. 139, p. 818-827, 2017.

HAFSHEJANI, L. D. et al. Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. **Ecological Engineering**, v. 95, p. 101-111, 2016

IBRAHIM, R. H. H. et al. Physicochemical characterization of torrefied biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, p. 21-30, 2013.

International Biochar Initiative (IBI). Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil. 2.1, p. 1-61, 2015.

MOHANTY, S. K. et al. Plenty of room for carbon on the ground: Potential applications of biochar for stormwater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 625, p. 1644-1658, 2018.

MORAIS, L. C. et al. Pyrolysis and combustion of sugarcane bagasse. **J. Thermal. Anal. Calorim.**, v. 129, p. 1813-1822, 2017.

MUBARIK, S. et al. Characterization and mechanism of the adsorptive removal of 2,4,6-trichlorophenol by biochar prepared from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 33, p. 115-121, 2016.

RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application – A review. **Industrial Crops & Products**, v. 128, p. 405-423, 2019.

ROBLES, J. O.; REGALBUTO, J. R. The engineering of Pt/Carbon catalyst preparation: for application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM). University of Illinois, Chicago, 2004.

RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M. et al. Comprehensive characterization of sugarcane bagasse ash for its use as an adsorbent. **Bioenerg. Res.**, v. 8, p. 1885-1895, 2015.

SONG, W.; GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 94, p. 138-145, 2012.

SUN, L. et al. Adsorption Studies of Dimetridazole and Metronidazole onto Biochar Derived from Sugarcane Bagasse: Kinetic, Equilibrium, and Mechanisms. **J. Polym. Environ.**, v. 26, p. 765-777, 2018.

TAG, A. T. et al. Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 120, p. 200-206, 2016.

TORQUATO, L. D. M. et al. New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO₂ atmosphere: Validation and application to different biomasses. **J. Thermal. Anal. Calorim.**, v. 128, p. 1-14, 2017.

TUMULURU, J. S. et al. A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. **Industrial Biotechnology**, v. 7, n. 5, p. 384-401, 2011.

YUAN, J-H. et al. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 3488-3497, 2011.

CAPÍTULO 3

ENSAIOS DE ADSORÇÃO USANDO

BIOCARVÃO

3.1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

3.1.1 REMOÇÃO DE FÁRMACOS

As estações de tratamento de água e de esgoto são projetadas visando a remoção de material orgânico, compostos nitrogenados e fosfatados, nutrientes e microrganismos patogênicos, e para isso utilizam processos físico-químicos e/ou biológicos para redução da carga de contaminantes orgânicos. Porém esses processos, muitas vezes, apresentam baixa eficiência na remoção de fármacos e de outros contaminantes emergentes (QUESADA et al., 2019). Como forma de remover esses contaminantes do ambiente, diversos métodos têm sido testados (BILAL et al., 2019).

A aplicação de uma estratégia eficiente para a remoção de fármacos depende da natureza química e biológica desses compostos. Dentre essas destacam-se biodegradabilidade, hidrofobicidade, volatilidade, solubilidade e capacidade de adsorção (EVGENIDOU et al., 2015). Métodos como filtração, coagulação, floculação, sedimentação, ozonização, tratamentos aeróbios e anaeróbios, separação por centrifugação, fotólise UV e wetlands já foram utilizados para a degradação e remoção de fármacos e contaminantes emergentes, entretanto são métodos que apresentaram limitações na eficiência de remoção. A eficiência de remoção para a carbamazepina ficou entre 34 e 51 %, para a cafeína não ultrapassou 70 %, ciprofloxacina 18 – 63 % e norfloxacina 40 – 80 % (BILAL et al., 2019; QUADRA et al., 2019; MICHAEL et al., 2013).

Outros métodos como microfiltração, ultrafiltração, processos oxidativos avançados, osmose reversa, eletrólise, separação por membranas e adsorção. Os processos oxidativos avançados tiveram sua eficiência comprovada na remoção de fármacos presentes em efluentes, porém, por necessitar de uma alta demanda de energia e de reagentes como o ozônio e o dióxido de titânio, é considerado uma tecnologia de alto custo. Outro problema com relação aos processos oxidativos avançados, é que as substâncias geradas através da oxidação pelos radicais hidroxila nem sempre são biodegradáveis, sendo possível a geração de metabólitos altamente persistentes no ambiente. (GÓMEZ-RAMOS et al., 2011).

Os processos de separação por membranas, principalmente a nanofiltração e a osmose reversa, demonstraram ser altamente eficientes para a remoção de fármacos em estações de tratamento de água e esgoto, apresentam eficiências de remoção superiores a

90 % para diversos antibióticos das classes quinolonas e sulfonamidas (MICHAEL et al., 2013), contudo, são métodos que requerem pré-tratamento da água bruta e do esgoto bruto para o melhor funcionamento das membranas, além de haver aumento da concentração de solutos rejeitados na membrana, problemas esses que encarecem o custo dessa (ZHENG et al., 2015).

O processo de adsorção é um método alternativo na remoção de diversos contaminantes emergentes presentes em águas residuárias. Uma variedade de materiais pode ser utilizada como adsorvente, permitindo usar adsorventes de baixo custo, o que reduz o custo do tratamento (LIU et al., 2020). Comparado com outros métodos de separação, a adsorção possui vantagens como: possibilidade de regeneração do adsorvente, não há necessidade de adição de produtos químicos ou nutrientes, e a possibilidade de recuperação do material adsorvido se houver valor econômico agregado (QUESADA et al., 2019).

Dentre esses materiais adsorventes está o biocarvão, que é ambientalmente sustentável por ser obtido de resíduos agrícolas e florestais. Além disso, o biocarvão possui importantes características como área superficial específica, porosidade, estabilidade química e forte afinidade com contaminantes orgânicos e inorgânicos e por isso, tem ganhado destaque como adsorvente (WANG et al., 2020; LI et al., 2020; HUANG et al., 2019). O biocarvão se torna uma alternativa para a utilização de carvão ativado por ser capaz de remover diversos contaminantes que incluem: ânions orgânicos (NO_3^- , PO_4^{3-}), cátions metálicos (Pb (II), As (III) e Cd (II)), corantes orgânicos (cristal violeta), além dos contaminantes emergentes (ZHANG et al., 2020).

3.1.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um método de tratamento físico-químico, sendo um dos processos de separação e purificação mais eficientes para o tratamento da água e do esgoto. Nesse processo ocorre a transferência de massa do soluto ou adsorvato presente em um fluido, podendo ser gás ou líquido, para uma fase sólida (adsorvente) por meio de interações físico-químicas e eletrostáticas. (NASCIMENTO et al., 2014)

O processo de adsorção envolve as seguintes etapas (MICHAEL et al., 2013; QUESADA et al., 2019):

1) Etapa 1 – Difusão no filme (difusão externa): transferência do adsorvato presente na solução para a superfície externa do adsorvente.

2) Etapa 2 – Difusão nos poros (difusão intrapartícula): transferência do adsorvato presente na superfície para os poros e sítios ativos do adsorvente.

3) Etapa 3 – Reação na superfície: fixação do adsorvato na superfície dos poros do adsorvente por meio de interações físico-químicas.

Dependendo da natureza das interações físico-químicas presentes no processo adsorativo, a adsorção pode ser classificada como fisissorção ou quimissorção. A fisissorção, ou adsorção física, ocorre por forças de atração entre o adsorvato e o adsorvente por meio de interação das forças de van der Waals e/ou interações eletrostáticas. Como característica a fisissorção é um processo rápido e reversível e que tem possibilidade de que haja várias camadas de moléculas adsorvidas. Na quimissorção ou adsorção química, tem-se a transferência ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, o que resulta similarmente em uma reação química e, por isso, essas interações são mais fortes (NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção física é o método mais utilizado em processos de separação, pois o processo de dessorção é facilitado devido à fraca interação entre o adsorvato e o adsorvente. Enquanto a adsorção química é extensamente utilizada na remoção de contaminantes em baixas concentrações (KARGE, 2008), sendo o tipo ideal para a remoção de contaminantes emergentes.

A adsorção depende de diversos fatores e características do material adsorvente e do soluto. Destacam-se (NASCIMENTO et al., 2014):

- 1) Área Superficial: a intensidade da adsorção é proporcional a área superficial específica.
- 2) Natureza do adsorvente: as propriedades do adsorvente como área superficial específica, porosidade, volume específico e distribuição do tamanho de poros e os tipos de grupos funcionais presentes são essenciais para o processo de adsorção.
- 3) Natureza do adsorvato: o tamanho da espécie a ser adsorvida bem como a sua polaridade são fatores importantes e exercem forte influência no processo de adsorção. O tamanho da molécula pode limitar o transporte intraparticular e a polaridade predizer se o adsorvato tem mais afinidade com o fluido ou com o adsorvente.
- 4) pH e PCZ do adsorvente: esses dois parâmetros são importantes pois contribuem para determinar a carga residual da superfície do adsorvente, além de avaliarem previamente como ocorrerão as interações eletrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente.

3.1.3 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

3.1.3.1 Cinética de Adsorção

Os mecanismos de adsorção para adsorventes porosos, como por exemplo o biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar, são preenchimento de poros, também tem-se atrações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, troca catiônica, interações π - π e precipitação na superfície, que dependem das características do adsorvato e também do adsorvente (TRAN et al., 2017). Dependendo da afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, a taxa de adsorção inicial pode ser rápida. Para isso, estudar a cinética do processo adsorptivo é importante para melhor compreensão da relação entre o soluto e o adsorvente.

A cinética de adsorção fornece dados que descrevem a taxa de adsorção do soluto, ou seja, a velocidade com que o soluto é removido da fase líquida e adsorvido na fase sólida. Além disso, pode-se estabelecer o tempo de equilíbrio da adsorção do soluto na interface sólido-solução. A velocidade da remoção do adsorvato depende de suas características físico-químicas, além das características do adsorvente e das condições de adsorção aplicadas ao sistema.

Diversos modelos cinéticos estão disponíveis para compreender o processo de adsorção e podem ser utilizados no ajuste dos dados obtidos experimentalmente a fim de descrever o comportamento cinético do processo de adsorção. Para a adsorção de fármacos, os modelos mais utilizados são (AHMED & HAMEED, 2019):

1) Modelo de pseudo primeira ordem:

Este modelo (3.1) foi proposto por Sten Lagergren em 1898 para avaliar a cinética de adsorção de ácido oxálico e ácido malônico em carvão. A expressão da velocidade de adsorção se baseia na capacidade de adsorção do adsorvente, sendo o modelo aplicado quando há resistência à transferência de massa pela camada externa no adsorvente (TRAN et al., 2017):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (3.1)$$

- q_t = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um determinado tempo ($\mu\text{g mg}^{-1}$);

- q_e = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ($\mu\text{g mg}^{-1}$);

- k_1 = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (h^{-1});
- t = tempo (h).

2) Modelo de pseudo segunda ordem:

Este modelo (3.2) foi proposto por Blanchard et al. (1984) que avaliaram inicialmente a adsorção de metais pesados presentes na água utilizando zeólitas como material adsorvente (TRAN et al., 2017):

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{k_2 \cdot q_e \cdot t}{(1 + k_2 \cdot q_e \cdot t)} \quad (3.2)$$

- k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{mg } \mu\text{g}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

Os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem consideram as etapas de adsorção, porém, não fornecem um mecanismo definitivo. Contudo, a partir de modelos que se baseiam na difusão das espécies é possível verificar qual etapa – transferência de massa externa, difusão externa ou difusão intrapartícula – é a que mais contribui para a cinética do processo adsorptivo (TRAN et al., 2017).

3.1.3.2 Isoterma de Adsorção

A adsorção ocorre quando há o contato do adsorvato com o adsorvente, porém, a capacidade máxima ocorre até se atingir o equilíbrio, e assim, não há mais sítios disponíveis para continuarem a promover a adsorção. Para conhecer melhor essa relação de equilíbrio entre a concentração de soluto presente na fase líquida e a quantidade de soluto adsorvido a uma dada temperatura foram propostas as isotermas de adsorção.

Modelos matemáticos têm auxiliado na descrição do comportamento do adsorvato durante o processo de adsorção. Entre esses modelos, os mais comuns e mais utilizados são os propostos por Langmuir e Freundlich. Esses modelos são simples de se utilizar apresentando apenas dois parâmetros, e a aplicação desses modelos são extensas por serem capazes de estimar a capacidade de adsorção máxima e correlacionarem de forma eficaz com o comportamento dos dados experimentais obtidos (NASCIMENTO et al., 2014).

1) Isoterma de Langmuir:

O modelo proposto por Langmuir (1918) é derivado da adsorção de gás em carvão ativado e pressupõe que:

- Há um número fixo de sítios ativos;

- Cada sítio pode adsorver apenas uma molécula;
- Os sítios apresentam energia de adsorção idêntica;
- Não há interação entre as espécies adsorvidas;
- A adsorção ocorre apenas na monocamada;
- A adsorção é reversível.

A equação (3.3) do modelo de Langmuir é representada abaixo:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (3.3)$$

- q_e = quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio ($\mu\text{g mg}^{-1}$);
- $q_{m\acute{a}x}$ = quantidade máxima de soluto adsorvido por massa de adsorvente ($\mu\text{g mg}^{-1}$);
- C_e = concentração de soluto em solução no equilíbrio ($\mu\text{g L}^{-1}$);
- K_L = constante de equilíbrio de adsorção ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$).

2) Isoterma de Freundlich:

O modelo (3.4) proposto por Freundlich (1926) é uma equação empírica e considera que as energias superficiais são heterogêneas, e portanto, os sítios possuem energias de adsorção diferentes, o que permite ou não as moléculas de adsorvato ter disponibilidade para adsorção. O modelo considera a adsorção em multicamadas, em que os sítios ativos próximos podem interferir na adsorção de outras moléculas, tornando possível a adsorção de várias moléculas em um único sítio ativo. Também, o modelo não prevê a saturação do material, considerando que a quantidade adsorvida tende ao infinito.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

- q_e = quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente ($\mu\text{g mg}^{-1}$);
- C_e = concentração de soluto em solução no equilíbrio ($\mu\text{g L}^{-1}$);
- K_F = constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg } \mu\text{g}^{-1}$);
- n = constante da intensidade de adsorção (adimensional). $2 \leq n \leq 10$ indica boa capacidade de adsorção; $1 \leq n \leq 2$ indica moderada capacidade de adsorção; $n < 1$ indica que a adsorção é desfavorável.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O objetivo deste capítulo é avaliar o processo de adsorção dos fármacos cafeína, carbamazepina, ciprofloxacina e norfloxacina presentes em amostras de água ultra-pura e esgoto lab-made usando biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente. Para avaliar a remoção de fármacos presentes nas amostras, utilizou-se métodos analíticos como LC-MS/MS e LC-DAD-UV. Também, para a compreensão da cinética de adsorção e do equilíbrio de adsorção foram utilizados modelos matemáticos para o ajuste dos dados obtidos através dos métodos analíticos.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 REAGENTES E PADRÕES ANALÍTICOS

Os fármacos utilizados para o desenvolvimento dos métodos foram cafeína (CAF), ciprofloxacina (CIP) e norfloxacina (NOR) ambas da Sigma-Aldrich (Saint Louis – MO, EUA) e carbamazepina (CBZ) da ChemCruz (Dallas – TX, EUA). Os solventes (grau HPLC) metanol, acetonitrila e ácido fórmico 88 % foram adquiridos da J.T. Baker (Phillipsburg – NJ, EUA).

Para a elaboração do esgoto doméstico lab-made ($550 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) foram utilizadas as seguintes substâncias e concentrações conforme descrito na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição do esgoto doméstico lab-made ($550 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$).

Composição	Concentração
Amido	149 mg L^{-1}
Bicarbonato de Sódio (NaHCO_3)	370 mg L^{-1}
Celulose	$47,0 \text{ mg L}^{-1}$
Detergente	$1,00 \text{ mL L}^{-1}$
Extrato de carne	262 mg L^{-1}
Óleo de Soja	$79,0 \text{ mL L}^{-1}$
Sacarose	$98,0 \text{ mg L}^{-1}$
Solução de sais (NaCl , MgCl_2 e CaCl_2)	$1,00 \text{ mL L}^{-1}$

Fonte: Retirado de Martins et al. (2017).

3.3.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

3.3.2.1 Escolha da amostra de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar

Inicialmente foram feitos ensaios em batelada para avaliar a adsorção de cafeína presente em água ultra-pura com concentração de $5,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ nos biocarvões BG260C, BG270C, BG280C e BG290C. Nos mesmos ensaios foi possível avaliar a estabilidade desses biocarvões presentes nessa solução. Para a realização do experimento, frascos de polietileno de 100 mL contendo 30 mL (aproximadamente 6,0 g) preenchidos com os biocarvões e 60 mL com solução de cafeína $5,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ foram utilizados. Esses ensaios

foram realizados em triplicata, tendo experimento controle para verificar se a cafeína não degradou, utilizando apenas a solução de cafeína sem o material adsorvente.

O ensaio se estendeu por um período de 24 horas e sob controle de agitação e de temperatura proporcionados por uma mesa agitadora climatizada MA 830 (Marconi), em que se programou a rotação em 100 rpm e a temperatura foi mantida a 25°C.

Para a construção do perfil cinético de adsorção, foram estabelecidos os tempos de 0; 0,25; 0,5; 1; 2,5; 5; 10 e 24 h para a retirada das alíquotas de 500 µL da solução presente nos frascos. As amostras foram filtradas em membranas de nylon de 0,22 µm para posterior análise usando cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS).

3.3.2.2 Cinética de adsorção dos fármacos no biocarvão em esgoto lab-made

Após a escolha do biocarvão que forneceu o melhor desempenho quanto à adsorção de cafeína e quanto à estabilidade em meio aquoso, foram avaliados a adsorção de cafeína, carbamazepina, ciprofloxacina e norfloxacina presentes em esgoto doméstico lab-made (550 mg O₂ L⁻¹). Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados individualmente para cada fármaco, a fim de que se pudesse evitar possíveis interações sinérgicas entre os fármacos e assim, interferir no experimento.

Para a realização dos experimentos, frascos de polietileno de 100 mL contendo 30 mL (aproximadamente 6,0 g) preenchidos com os biocarvões e 60 mL com do esgoto lab-made fortificado com o fármaco na sua devida concentração: cafeína 5,0 µg L⁻¹, carbamazepina 1,0 µg L⁻¹, ciprofloxacina 10 µg L⁻¹ e norfloxacina 10 µg L⁻¹. Esses ensaios foram realizados em triplicata, tendo experimento controle para cada fármaco para verificar possível degradação, utilizando apenas o esgoto lab-made fortificado com o fármaco sem o material adsorvente.

O ensaio se estendeu por um período de 24 horas e sob controle de agitação e de temperatura proporcionados por uma mesa agitadora climatizada MA 830 (Marconi), em que se programou a rotação em 100 rpm e a temperatura foi mantida a 25°C.

Para a construção do perfil cinético de adsorção, foram estabelecidos os tempos 0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 6; 8; 10 e 24 h para a retirada das alíquotas de 500 µL de esgoto lab-made fortificado com o fármaco presente nos frascos. As amostras foram filtradas em membranas de nylon de 0,22 µm e analisadas utilizando cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS).

3.3.2.3 Cinética de adsorção dos fármacos no biocarvão em água

A concentração de todos os fármacos do estudo foi aumentada para $150 \mu\text{g L}^{-1}$, mantendo a mesma massa de biocarvão, com o objetivo de verificar se essa mesma quantidade de biocarvões consegue adsorver esses fármacos presentes em altas concentrações e assim comparar com os dados do item 3.3.2.2. Os ensaios de adsorção em batelada procederam do mesmo modo que o item 3.3.2.2, sendo realizados individualmente para cada fármaco. Esses ensaios foram realizados em água.

Frascos de polietileno de 100 mL contendo 30 mL (aproximadamente 6,0 g) preenchidos com os biocarvões e 60 mL com água ultrapura fortificada com cada fármaco na concentração $150 \mu\text{g L}^{-1}$. Esses ensaios foram realizados em triplicata, tendo experimento controle para cada fármaco a fim de verificar possível degradação, utilizando apenas a água com o fármaco sem o material adsorvente.

O ensaio se estendeu por um período de 24 horas e sob controle de agitação e de temperatura proporcionados por uma mesa agitadora climatizada MA 830 (Marconi), onde programou-se a rotação em 100 rpm e a temperatura foi mantida a 25°C .

Para a construção do perfil cinético de adsorção, foram estabelecidos os tempos 0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 6; 8; 10 e 24 h para a retirada das alíquotas de 500 μL de água ultrapura fortificada com o fármaco presente nos frascos. As amostras foram filtradas em membranas de nylon de $0,22 \mu\text{m}$ e analisadas utilizando LC-DAD-UV.

3.3.3 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Ao avaliar a cinética de adsorção, um dos parâmetros avaliados foi o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. Esse tempo de contato para cada fármaco estudado foi utilizado para o experimento das isotermas de adsorção.

No experimento foi adotado variar a massa de biocarvões presentes nos frascos de polietileno enquanto o volume de 60 mL de solução aquosa de cada fármaco permaneceu constante. A utilização de solução aquosa $150 \mu\text{g L}^{-1}$ de fármacos foi escolhida também para facilitar a adequação aos modelos matemáticos empregados nesse estudo para a adsorção, pois em concentrações iguais ao do item 3.3.2.2 não havia na literatura científica a aplicação dos modelos de Langmuir e de Freundlich.

Frascos de polietileno de 100 mL contendo os biocarvões em diferentes massas e 60 mL com água ultrapura fortificada com cada fármaco na concentração de $150 \mu\text{g L}^{-1}$

¹. Esses ensaios foram realizados em triplicata, tendo experimento controle para cada fármaco.

O ensaio se estendeu até se atingir o tempo de contato para cada fármaco e sob controle de agitação e de temperatura proporcionados por uma mesa agitadora climatizada MA 830 (Marconi), em que se programou a rotação em 100 rpm e a temperatura foi mantida a 25 °C.

Retiraram-se alíquotas de 500 µL de água ultrapura fortificada com o fármaco presente nos frascos nos tempos 0 h e no tempo de contato de cada fármaco conforme anteriormente citado, que foram filtradas em membranas de nylon de 0,22 µm e analisadas por LC-DAD-UV.

3.3.4 DETERMINAÇÃO DE FÁRMACOS USANDO LC-MS/MS E LC-DAD-UV

As análises das amostras foram feitas seguindo o método desenvolvido e validado pelo mestrando César A. Marasco Júnior, sob orientação do Prof. Dr. Paulo C. F. de Lima Gomes.

A análise por espectrometria de massas foi efetuada em um espectrômetro de massas híbrido do tipo ion trap linear triplo quadrupolo modelo QTRAP 3200 da AB SCIEX (Foster – CA, EUA) equipado com uma fonte electrospray (ESI) operada no modo positivo. O espectrômetro de massas foi operado utilizando o monitoramento de reação selecionada (SRM), selecionando três transições SRM diferentes para cada analito.

O método foi desenvolvido e validado segundo as normas de validação do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, DOQ-CGCRE-008-Revisão, 2016), que está em conformidade com os critérios internacionais estabelecidos pelo International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use (ICH) e International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Na Tabela 3.2 estão dispostas a equação da reta juntamente com o coeficiente de determinação obtidos para cada fármaco.

Tabela 3.2 – Equação da reta e coeficiente de determinação para os fármacos.

Fármaco	Equação da reta	Coeficiente de determinação (R²)
Cafeína	$y = 1,041 \cdot [\text{CAF}] + 0,0048$	0,992
Ciprofloxacina	$y = 4,259 \cdot [\text{CIP}] - 0,502$	0,995
Norfloxacina	$y = 1,314 \cdot [\text{NOR}] - 0,211$	0,995
Carbamazepina	$y = 1,123 \cdot [\text{CBZ}] - 0,0712$	0,994

Fonte: Retirado de Marasco Júnior (2018).

Para a análise dos fármacos também se utilizou o cromatógrafo líquido LC-10AT da Shimadzu (Kyoto, Japão) equipado com um detector DAD-UV Shimadzu SPD-M10A, auto-injetor SIL-10AD Shimadzu e uma coluna analítica Phenomenex Kinetex C18 (100 mm, 150 x 4,6 mm, 5 µm). Na Tabela 3.3 encontram-se as condições empregadas para a operação do LC.

Tabela 3.3 – Condições de operação para o LC-DAD-UV.

Parâmetro	Valor
Temperatura da coluna	35 °C
Fase móvel	A (água ultrapura com 0,1 % de ácido fórmico) B (acetonitrila com 0,1 % de ácido fórmico)
Fluxo da fase móvel	1,0 mL min ⁻¹
Volume de injeção	20 µL
Comprimento de onda (CAF)	270 nm
Comprimento de onda (CIP)	280 nm
Comprimento de onda (NOR)	280 nm
Comprimento de onda (CBZ)	285 nm
Tempo de análise	13 min

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Foi usado eluição em modo gradiente para a fase móvel utilizada na bomba auto injetora, a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹ conforme descrito na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Programa de eluição gradiente usado no LC-DAD-UV.

Tempo (min)	A (%)	C (%)
0,01 - 3,00	85,0	15,0
3,00 - 4,00	85,0	15,0
4,00 - 8,00	0,00	100
8,00 - 9,00	0,00	100
9,00 - 13,0	85,0	15,0

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Na Tabela 3.5 estão dispostas a equação da reta juntamente com o coeficiente de determinação obtidos para cada analito, já que o método também foi validado conforme citado anteriormente

Tabela 3.5 – Equação da reta e coeficiente de determinação para os fármacos.

Fármaco	Equação da reta	Coeficiente de determinação (R²)
Cafeína	$y = 61,794 \cdot [\text{CAF}] + 583,13$	0,999
Ciprofloxacina	$y = 135,34 \cdot [\text{CIP}] - 1564,3$	0,998
Norfloxacina	$y = 162,93 \cdot [\text{NOR}] - 3829,4$	0,998
Carbamazepina	$y = 73,984 \cdot [\text{CBZ}] + 737,53$	0,999

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

3.4.1.1 Escolha da amostra de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar

Como forma de obter a melhor amostra para a adsorção dos fármacos, foram realizados experimentos preliminares de cinética de adsorção usando cafeína $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em solução aquosa. A fim de comparar as amostras BG260C, BG270C, BG280C e BG290C, são apresentadas nas Figuras 3.1 e 3.2 a eficiência de remoção e a capacidade de remoção de cafeína para cada amostra de biocarvão, respectivamente, que foram obtidas a partir da análise usando LC-MS/MS.

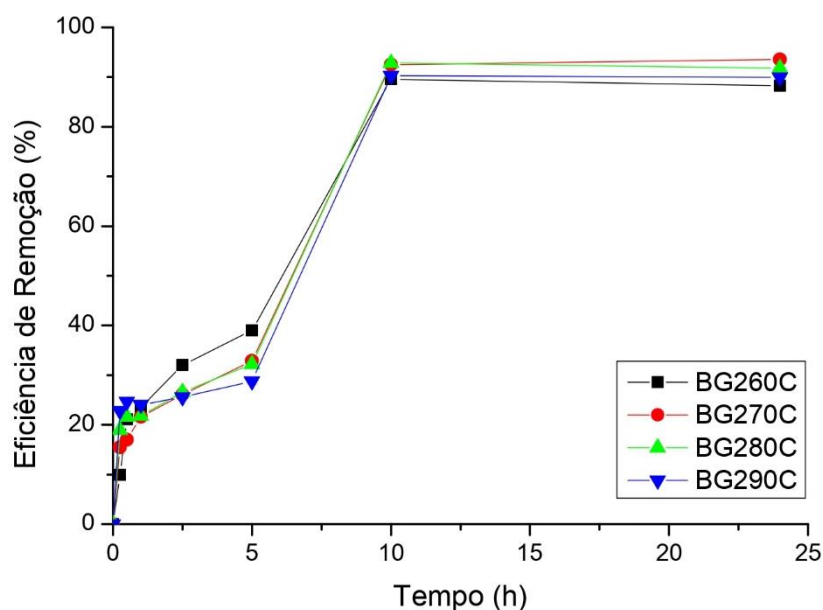


Figura 3.1 – Eficiência de remoção por adsorção de cafeína $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em água usando BG260C, BG270C, BG280C e BG290C. Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

A partir dos resultados observados na Figura 3.1 é possível destacar que todas as amostras apresentaram um comportamento semelhante. Ambas tiveram excelente porcentagem de remoção de cafeína, obtendo eficiência $\geq 90,0 \%$ e em todas o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 10 h de ensaio. Dentre essas amostras, destaca-se a BG280C que obteve a melhor eficiência de remoção com 92,8 % de cafeína adsorvida neste material.

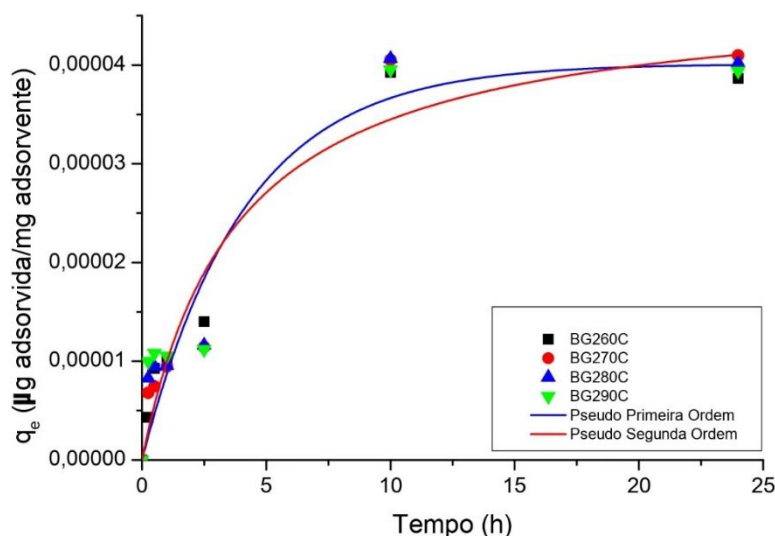


Figura 3.2 – Capacidade de adsorção de cafeína $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em água usando BG260C, BG270C, BG280C e BG290C. Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Tabela 3.6 – Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas cinéticas.

Modelo	Parâmetro	Valor
Pseudo Primeira Ordem	$q_e (\mu\text{g mg}^{-1})$	$4,01 \times 10^{-5}$
	$k_1 (\text{h}^{-1})$	0,245
	R^2	0,957
	AIC	-165
Pseudo Segunda Ordem	$q_e (\mu\text{g mg}^{-1})$	$4,75 \times 10^{-5}$
	$k_2 (\text{h}^{-1})$	5589
	R^2	0,946
	AIC	-163

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Na Figura 3.2 a partir da construção da curva com os dados de capacidade de remoção versus tempo, foi possível ajustar os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para os dados experimentais. A partir dos dados da Tabela 3.6, verifica-se que o q_e obtido pelo modelo de pseudo primeira ordem está mais próximo do dado experimental. Também, percebe-se que os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem apresentaram valores de R^2 próximos, o que pode indicar que o processo pode obedecer aos dois mecanismos. Porém, ao aplicar o teste do Critério de Informação de Akaike (AIC) para comparar os modelos (BONATE, 2011), verifica-se que o modelo de pseudo primeira ordem apresentou valores mais negativos do que os obtidos pelo modelo de pseudo segunda ordem, indicando o melhor ajuste aos dados experimentais.

Conclui-se, portanto, que a adsorção sofreu uma resistência à transferência de massa pela camada externa do biocarvão (TRAN et al., 2017).

Na literatura científica os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem são os mais utilizados para avaliar a adsorção de contaminantes emergentes ao biocarvão. Destes modelos, o que melhor ajusta para a remoção da grande maioria dos fármacos usando biocarvão é o de pseudo segunda ordem (LI et al., 2019; INGLEZAKIS, FYRILLAS & PARK, 2019). Entretanto, o melhor ajuste encontrado utilizando o modelo de pseudo primeira ordem para a adsorção de cafeína nesse presente estudo contraria a literatura. Contudo, o modelo de pseudo primeira ordem é muito similar ao de pseudo segunda ordem. Oliveira et al. (2018) utilizaram bentonita como adsorvente para remover cafeína presente na água e concluíram também que o modelo de pseudo primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Conforme verificado no experimento de pH/PCZ, as amostras de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar apresentam em suas superfícies cargas positivas devido ao excesso de íons H^+ , apesar disso, são capazes de adsorverem espécies catiônicas devido a outros mecanismos de interação.

A presença de grupos funcionais ricos em oxigênio nas superfícies dos adsorventes contribui para o aumento da adsorção de contaminantes, que pode ser atribuída em parte pelas interações π - π dos doadores e aceptores de elétrons. Superfícies que apresentam grupos de ácidos carboxílicos e de carbonilas tendem a ser aceptoras de elétrons para formar interações π - π com moléculas aromáticas, contribuindo para a adsorção (AHMED et al., 2018; KEILUWEIT & KLEBER, 2009). A partir das análises de FTIR foram observadas que as amostras de biocarvão contém em sua superfície grupos de ácidos carboxílicos e a presença de nitrogênio que foi verificado na análise da composição elementar. Sendo assim, as interações π - π podem ter contribuído para a adsorção de cafeína nos biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar.

Outro fator que pode ter contribuído para a adsorção de cafeína nos biocarvões é o tamanho da estrutura molecular da cafeína e o tamanho dos poros dos biocarvões. A partir das análises dos experimentos de área superficial verifica-se que as amostras de biocarvão possuem um tamanho de poro entre 108 e 126 Å. As dimensões da cafeína são 7,8 x 6,1 x 2,1 Å (PENDOLINO, 2014), e portanto, o tamanho de poro dos biocarvões contribuiu para adsorção da cafeína em sua estrutura.

Esse experimento, além de verificar a cinética de adsorção nos biocarvões, foi utilizado para avaliar a estabilidade das amostras de biocarvão em meio aquoso sob

agitação durante as 24 h de ensaio. A amostra BG260C provocou uma coloração amarelada à solução e alguns biocarvões se desintegraram. Nas amostras BG270C e BG290C houve parcialmente a desintegração de alguns biocarvões, porém não houve mudança de cor. A amostra BG280C foi a que obteve melhor estabilidade no meio aquoso, não tendo se desintegrado e muito menos provocado alteração na coloração da solução, conforme pode ser observado na Figura 3.3.



Figura 3.3 – Ensaio de adsorção da solução de cafeína $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ após 24 h, usando as amostras BG260C, BG270C, BG280C e BG290C. Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Pela amostra BG280C ter obtido a melhor estabilidade em solução e por ter alcançado a melhor eficiência de adsorção, foi escolhida para ser utilizada como adsorvente para os próximos experimentos.

3.4.1.2 Cinética de adsorção dos fármacos usando biocarvão em esgoto lab-made

A partir da escolha da amostra de biocarvão BG280C como adsorvente, foram realizados experimentos de cinéticas de adsorção para a cafeína, ciprofloxacina, norfloxacina e carbamazepina presentes no esgoto lab-made ($550 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$). Na Figura 3.4 estão apresentados os resultados da eficiência de remoção desses quatro fármacos usando a amostra BG280C como adsorvente.

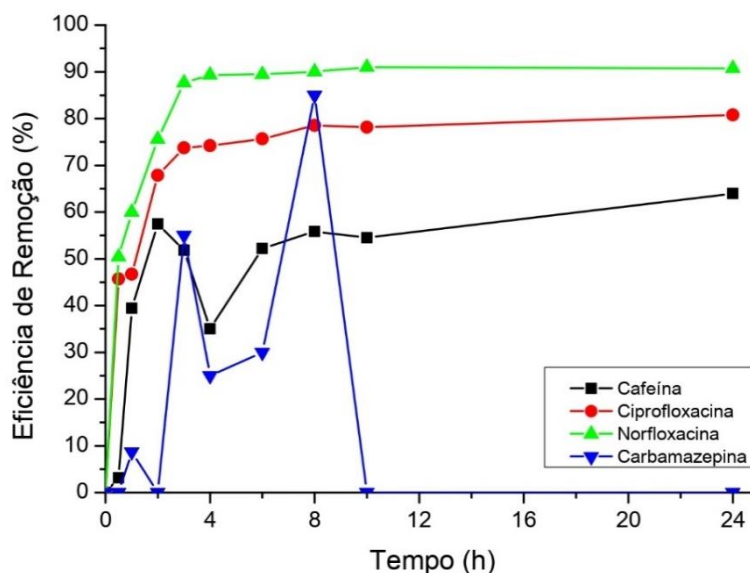


Figura 3.4 – Eficiência de remoção por adsorção de cafeína $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$, ciprofloxacina $10 \mu\text{g L}^{-1}$, norfloxacina $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e carbamazepina $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em esgoto lab-made usando a amostra BG280C. Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Percebe-se que a ciprofloxacina e a norfloxacina apresentaram comportamento semelhante, sendo que a norfloxacina teve maior adsorção ao biocarvão com 91 %, enquanto que 81 % da ciprofloxacina foi removida do esgoto lab-made. Para a norfloxacina o equilíbrio foi atingido após 4 h de ensaio, já para a ciprofloxacina o tempo de equilíbrio foi alcançado após 8 h. Essa remoção pode estar relacionada com a carga positiva presente na superfície do biocarvão, que atraem moléculas negativas como ciprofloxacina e norfloxacina. Estas moléculas possuem grupo ácido carboxílico que se encontra ionizado em pH acima de 6,0

A cafeína alcançou rapidamente o equilíbrio com o tempo de 2 h. Observa-se pela Figura 3.4 uma queda na adsorção nos tempos de 3 e 4 h, contudo o equilíbrio já havia sido atingido, e após esse período teve um aumento da adsorção. Aproximadamente 58 % de cafeína foi removida do esgoto lab-made, valor esse inferior ao que foi obtido pela remoção de cafeína presente em água ultra-pura (92,8 %). A diferença observada na eficiência de remoção desse fármaco em um meio de maior complexidade como esgoto lab-made interfere de forma significativa na eficiência de adsorção.

Na análise da carbamazepina na Figura 3.4 verifica-se que a eficiência de remoção oscilou em alguns pontos, tendo atingido o máximo no tempo de 8 h com remoção de aproximadamente 85 %. Após as 8 h observa-se uma queda acentuada até atingir o 0 %, permanecendo assim no restante do tempo de ensaio.

Conforme observado no item anterior, as interações π - π dos grupos funcionais do biocarvão com os anéis aromáticos das moléculas dos fármacos podem ter contribuído para a adsorção. A partir da análise de FTIR e da composição elementar, a presença de grupos que contêm elementos eletronegativos como o oxigênio e o nitrogênio na superfície do BG280C fornecem sítios abundantes de adsorção (TRAN et al., 2017).

Também, outros fatores podem ter contribuído para a adsorção dos fármacos ao BG280C. A superfície do biocarvão contém diversos grupos funcionais como fenólicos, carboxilas e hidroxilas que facilmente formam ligações de hidrogênio com os elétrons dos anéis aromáticos dos fármacos (LI et al., 2019). O mecanismo de preenchimento de poros também pode ter auxiliado na adsorção dos fármacos ao biocarvão, pois a ciprofloxacina tem dimensões $13,5 \times 3 \times 7,4$ Å (MA et al., 2017) e a carbamazepina possui um diâmetro molecular entre 4,3 e 5,8 Å (SEKULIC et al., 2019) e podem, assim como a cafeína, terem sido adsorvidos devido as suas dimensões serem menores que os poros do biocarvão.

Paralelamente ao estudo de adsorção de fármacos usando biocarvão foi aplicado lodo anaeróbio inativado como adsorvente para a remoção dos fármacos do estudo presentes no esgoto lab-made, conforme é apresentado na Figura 3.5. Esse lodo foi previamente secado em estufa a 105°C por 12 h para garantir a inativação.

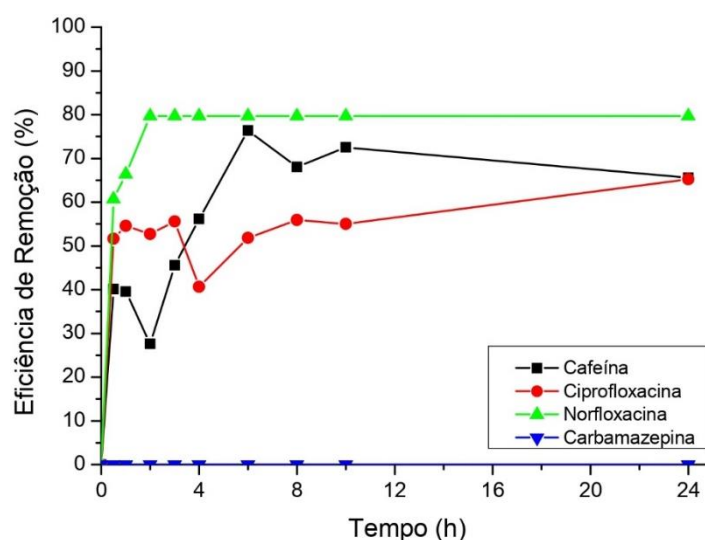


Figura 3.5 – Eficiência de remoção por adsorção de cafeína $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$, ciprofloxacina $10 \mu\text{g L}^{-1}$, norfloxacin $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e carbamazepina $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em esgoto lab-made usando lodo anaeróbio inativado. Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Observa-se na Figura 3.5 que após 2 h de ensaio o equilíbrio de adsorção é atingido para a norfloxacin e ciprofloxacina, enquanto que para a cafeína o equilíbrio é conseguido após 6 h de ensaio. Já para a carbamazepina não houve adsorção no lodo.

Comparado com o biocarvão, o lodo adsorveu menor quantidade de norfloxacin (80 %) e de ciprofloxacina (55 %), enquanto que a cafeína apresentou maior adsorção ao lodo (75 %) do que ao biocarvão (58 %).

Na Figura 3.6 são apresentadas a capacidade de remoção de cada fármaco do estudo usando a amostra de biocarvão BG280C e na Tabela 3.7 os parâmetros obtidos com o ajuste dos dados.

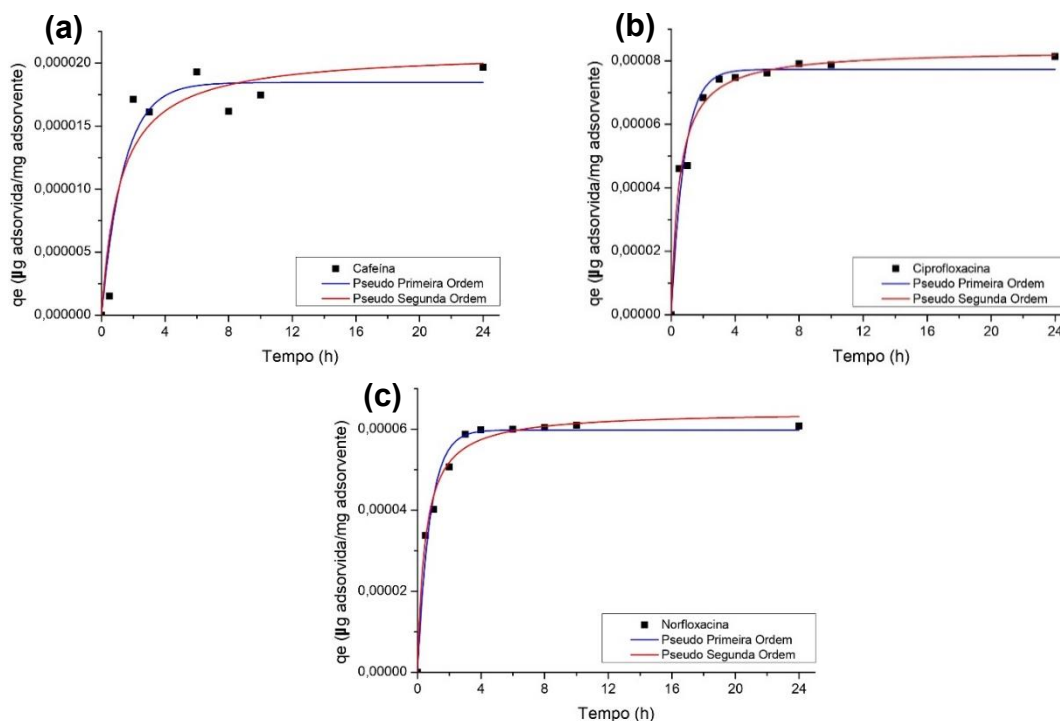


Figura 3.6 – Capacidade de adsorção de cafeína $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (a), ciprofloxacina $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (b) e norfloxacin $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (c) em esgoto lab-made usando BG280C.

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Tabela 3.7 – Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas cinéticas para o BG280C.

Modelo	Parâmetro	Valor		
		Cafeína ($5,0 \mu\text{g L}^{-1}$)	Ciprofloxacina ($10 \mu\text{g L}^{-1}$)	Norfloxacin ($10 \mu\text{g L}^{-1}$)
Pseudo Primeira Ordem	$q_e (\mu\text{g mg}^{-1})$	$1,85 \times 10^{-5}$	$7,73 \times 10^{-5}$	$5,98 \times 10^{-5}$
	$k_1 (\text{h}^{-1})$	0,717	1,23	1,28
	R^2	0,911	0,961	0,981
	AIC	-197	-236	-248
Pseudo Segunda Ordem	$q_e (\mu\text{g mg}^{-1})$	$2,10 \times 10^{-5}$	$8,36 \times 10^{-5}$	$6,44 \times 10^{-5}$
	$k_2 (\text{h}^{-1})$	40781	23353	31951
	R^2	0,872	0,981	0,989
	AIC	-195	-243	-254

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

A partir dos dados da Tabela da 3.7 e da Figura 3.6, o melhor ajuste para a cafeína foi obtido pelo modelo de pseudo primeira ordem, que obteve um q_e mais próximo do dado experimental e ao utilizar o AIC esse modelo obteve um valor mais negativo que o modelo de pseudo segunda ordem. Para a ciprofloxacina, o q_e alcançado pelo modelo de pseudo segunda ordem ficou mais próximo do experimental obtido a partir do tempo de equilíbrio de 8 h, e também pela análise do R^2 e do AIC, esse modelo se ajustou melhor aos dados. Para a norfloxacina o tempo de equilíbrio aconteceu em 4 h e verifica-se que o modelo de pseudo primeira ordem obteve o q_e também mais próximo do experimental, embora o R^2 e o AIC mostrar que o modelo de pseudo segunda ordem tenha se ajustado melhor. Para a carbamazepina não foi aplicado o ajuste utilizando os modelos, pois pela análise da Figura 3.4 não dá para afirmar o tempo de equilíbrio da adsorção desse fármaco.

Li et al. (2019) citam alguns trabalhos encontrados na literatura científica sobre o ajuste dos dados utilizando os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem para experimentos de adsorção de diferentes tipos de fármacos usando biocarvões. Para a ciprofloxacina, que foi adsorvida em biocarvão produzido de plantas medicinais, o melhor ajuste foi obtido pelo modelo de pseudo segunda ordem. Para a norfloxacina, que foi adsorvida em biocarvão produzido de argilas, o melhor ajuste também foi dado pelo modelo de pseudo segunda ordem.

Na Tabela 3.8 são apresentados os parâmetros obtidos com o ajuste dos dados da capacidade de remoção de cada fármaco do estudo usando a amostra de lodo anaeróbio inativado, conforme a Figura 3.7.

Tabela 3.8 – Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas cinéticas para o lodo anaeróbio inativado.

Modelo	Parâmetro	Valor		
		Cafeína (5,0 µg L ⁻¹)	Ciprofloxacina (10 µg L ⁻¹)	Norfloxacina (10 µg L ⁻¹)
Pseudo Primeira Ordem	q _e (µg mg ⁻¹)	2,11 x10 ⁻⁵	3,44 x10 ⁻⁵	4,11 x10 ⁻⁵
	k ₁ (h ⁻¹)	1,33	5,06	2,54
	R ²	0,831	0,954	0,988
	AIC	-192	-224	-262
Pseudo Segunda Ordem	q _e (µg mg ⁻¹)	2,31 x10 ⁻⁵	3,50 x10 ⁻⁵	4,23 x10 ⁻⁵
	k ₂ (h ⁻¹)	75263	465872	131966
	R ²	0,903	0,961	0,992
	AIC	-197	-225	-266

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

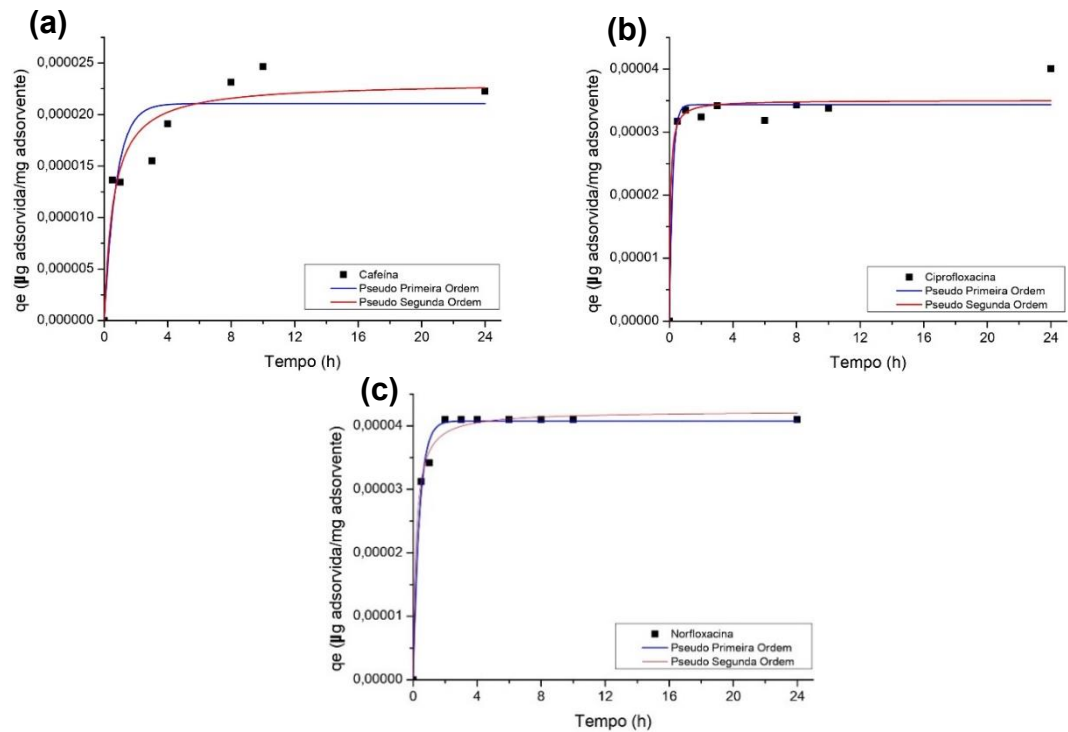


Figura 3.7 – Capacidade de adsorção de cafeína 5,0 µg L⁻¹ (a), ciprofloxacina 10 µg L⁻¹ (b) e norfloxacina 10 µg L⁻¹ (c) em esgoto lab-made usando lodo anaeróbio inativado.
Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Pela análise dos dados da Tabela da 3.8 e da Figura 3.7, observa-se que para todos os fármacos o modelo de pseudo segunda ordem obteve o q_e mais próximo dos dados experimentais que foram obtidos a partir dos tempos de equilíbrio da cafeína (6 h), ciprofloxacina (2 h) e norfloxacina (2 h), que é confirmado ao analisar também os valores

de R^2 e do AIC. Para a carbamazepina não foi aplicado o ajuste utilizando os modelos, pois não houve adsorção desse fármaco ao lodo anaeróbio inativado.

Não foi encontrado na literatura científica pesquisas que envolvessem adsorção dos fármacos desse estudo usando lodo anaeróbio inativado para serem comparados e discutidos com os dados obtidos experimentalmente.

3.4.1.3 Cinética de adsorção dos fármacos no biocarvão em água

Na Figura 3.8 são apresentados os dados da eficiência de remoção dos fármacos presentes individualmente em água ultra-pura a uma concentração de $150 \mu\text{g L}^{-1}$ e que foram adsorvidos usando BG280C.

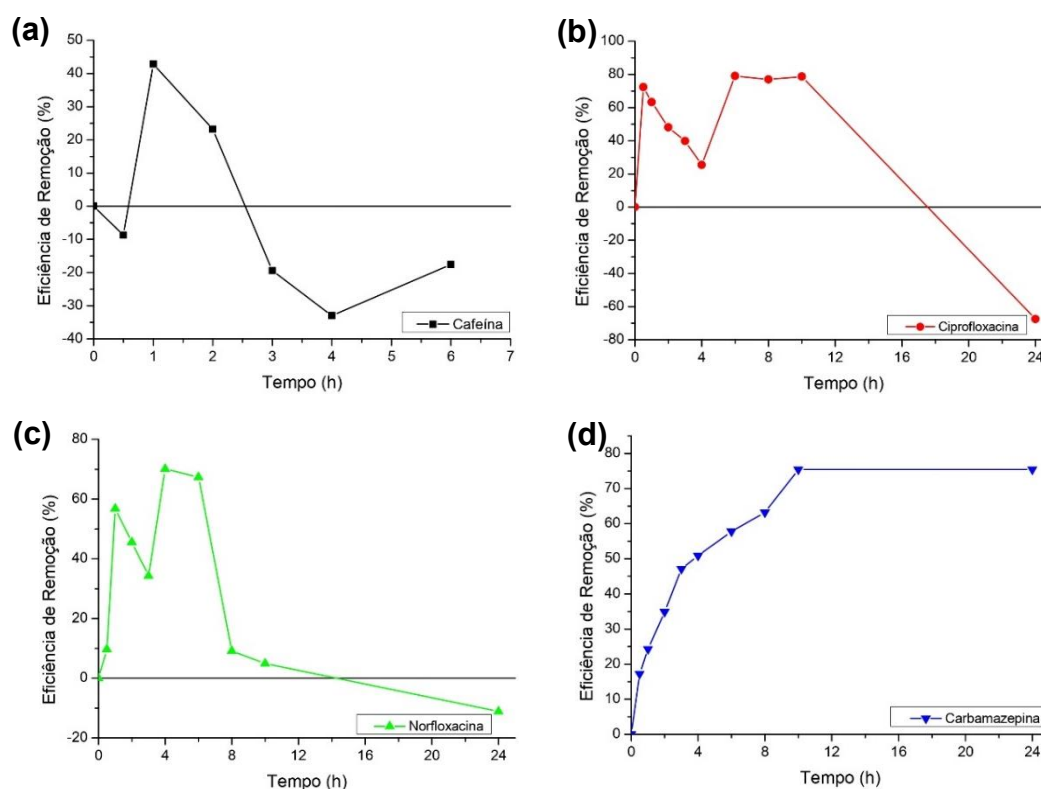


Figura 3.8 – Eficiência de remoção por adsorção de cafeína (a), ciprofloxacina (b) e norfloxacina (c) e carbamazepina (d) $150 \mu\text{g L}^{-1}$ em água usando BG280C.

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Na análise da Figura 3.8 percebe-se com o aumento da concentração da cafeína, ciprofloxacina e norfloxacina para $150 \mu\text{g L}^{-1}$ em água ultra-pura, continuando com a mesma massa aproximada de biocarvão em comparação com os ensaios anteriores, fez com que a eficiência de remoção desses fármacos fosse menor em relação aos ensaios observados na Figura 3.4. A cafeína teve uma remoção máxima de 45 %, porém não foi possível estabelecer o tempo de equilíbrio, haja visto que após esse ponto ocorreu uma

queda acentuada da eficiência ao longo do tempo. A ciprofloxacina atingiu o equilíbrio após 6 h de experimento, tendo uma eficiência máxima de remoção próxima a 80 %. A norfloxacina obteve uma remoção máxima de 70 %, tendo alcançado o equilíbrio após 4 h de experimento. A carbamazepina atingiu o equilíbrio após 10 h e obteve aproximadamente uma eficiência máxima de 75 %.

Verifica-se que após a adsorção dos fármacos ter atingido o equilíbrio ocorreu a dessorção, conforme apresentado pelos dados que estão abaixo do eixo $y=0$. A carbamazepina em alta concentração teve o comportamento diferente dos outros fármacos, pois a eficiência de remoção desse fármaco aumentou no decorrer do tempo. Chu et al. (2017) citam que a conformação planar da carbamazepina com a presença de dois anéis benzênicos é benéfico para as interações π - π , aumentando a adsorção.

Estudos anteriores têm demonstrado que o aumento da concentração de contaminantes causa a saturação dos sítios de adsorção do adsorvente, gerando um aumento da competição das moléculas por esses sítios (WANG et al, 2019; ASAFARAM et al, 2015). Esse fato foi observado para o presente estudo ao avaliar a remoção de cafeína, ciprofloxacina e norfloxacina, pois a eficiência de remoção desses fármacos presentes em alta concentração foi menor se comparado quando esses estavam em baixas concentrações. Outro fato observado no estudo foi a possível dessorção desses três fármacos, sendo um indicativo de que os sítios de adsorção se encontravam totalmente ocupados.

Na Figura 3.9 são apresentados os dados da capacidade de adsorção para cada fármaco do estudo usando BG280C e na Tabela 3.9 são apresentados os parâmetros obtidos com o ajuste desses dados.

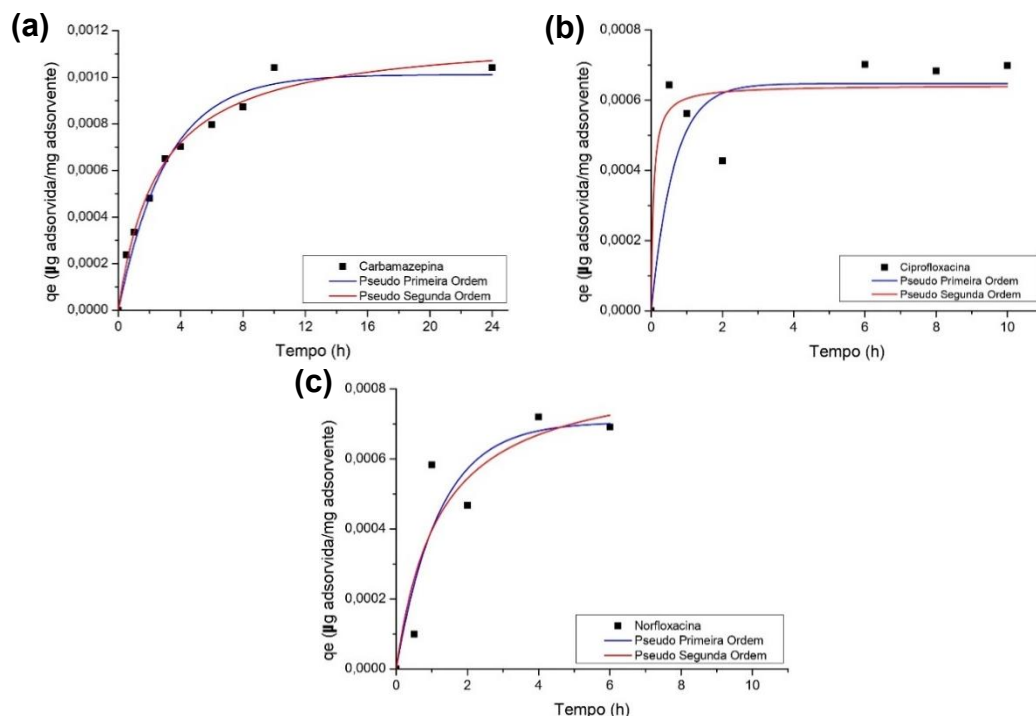


Figura 3.9 – Capacidade de adsorção de carbamazepina (a), ciprofloxacina (b) e norfloxacin (c) $150 \mu\text{g L}^{-1}$ em água usando BG280C.

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

Tabela 3.9 – Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas cinéticas para o BG280C.

Modelo	Parâmetro	Valor		
		Carbamazepina ($150 \mu\text{g L}^{-1}$)	Ciprofloxacina ($150 \mu\text{g L}^{-1}$)	Norfloxacin ($150 \mu\text{g L}^{-1}$)
Pseudo Primeira Ordem	$q_e (\mu\text{g mg}^{-1})$	$1,01 \times 10^{-3}$	$6,47 \times 10^{-4}$	$7,06 \times 10^{-4}$
	$k_1 (\text{h}^{-1})$	0,323	1,58	0,831
	R^2	0,973	0,611	0,824
	AIC	-188	-111	-92
Pseudo Segunda Ordem	$q_e (\mu\text{g mg}^{-1})$	$1,20 \times 10^{-3}$	$6,43 \times 10^{-4}$	$8,71 \times 10^{-4}$
	$k_2 (\text{h}^{-1})$	324	24646	962
	R^2	0,983	0,831	0,821
	AIC	-193	-117	-92

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2019).

De acordo com os dados da Tabela da 3.9, a carbamazepina teve o melhor ajuste pelo modelo de pseudo primeira ordem, que obteve um q_e mais próximo do dado experimental, apesar de que ao analisar o AIC esse modelo obteve um valor menos negativo que o modelo de pseudo segunda ordem, porém em ambos os modelos o R^2 são próximos de 1. Ao comparar com a literatura, o estudo feito por Chu et al. (2017)

utilizando biocarvão da casca de amendoim para adsorção de carbamazepina, obtiveram o melhor ajuste dado pelo modelo de pseudo primeira ordem.

Para a ciprofloxacina, o q_e alcançado pelo modelo de pseudo primeira ordem ficou mais próximo do dado experimental obtido a partir do tempo de equilíbrio, porém pela análise do R^2 e do AIC, esse modelo não foi o que melhor se ajustou aos dados. Para a norfloxacina o tempo de equilíbrio aconteceu em 4 h e verifica-se que o modelo de pseudo primeira ordem obteve o q_e mais próximo do dado experimental, porém em ambos os modelos o R^2 e o AIC são praticamente iguais. Para a cafeína não foi aplicado o ajuste utilizando os modelos, pois através análise da Figura 3.8 não dá para afirmar o tempo de equilíbrio da adsorção desse fármaco.

3.4.2 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Para o experimento das isotermas foi adotado os seguintes tempos de equilíbrio para os fármacos: ciprofloxacina (6 h), norfloxacina (4 h) e carbamazepina (10 h). Através da análise da Figura 3.8 não foi possível afirmar o tempo de equilíbrio para a cafeína. A concentração inicial para os fármacos foi de $150 \mu\text{g L}^{-1}$ em água ultra-pura e variou a massa de biocarvão BG280C seis vezes.

Na Figura 3.10 estão os gráficos dos dados das isotermas para cada fármaco e também os ajustes feitos pelos modelos de Langmuir e Freundlich e na Tabela 3.10 são apresentados os valores dos parâmetros utilizados pelos modelos.

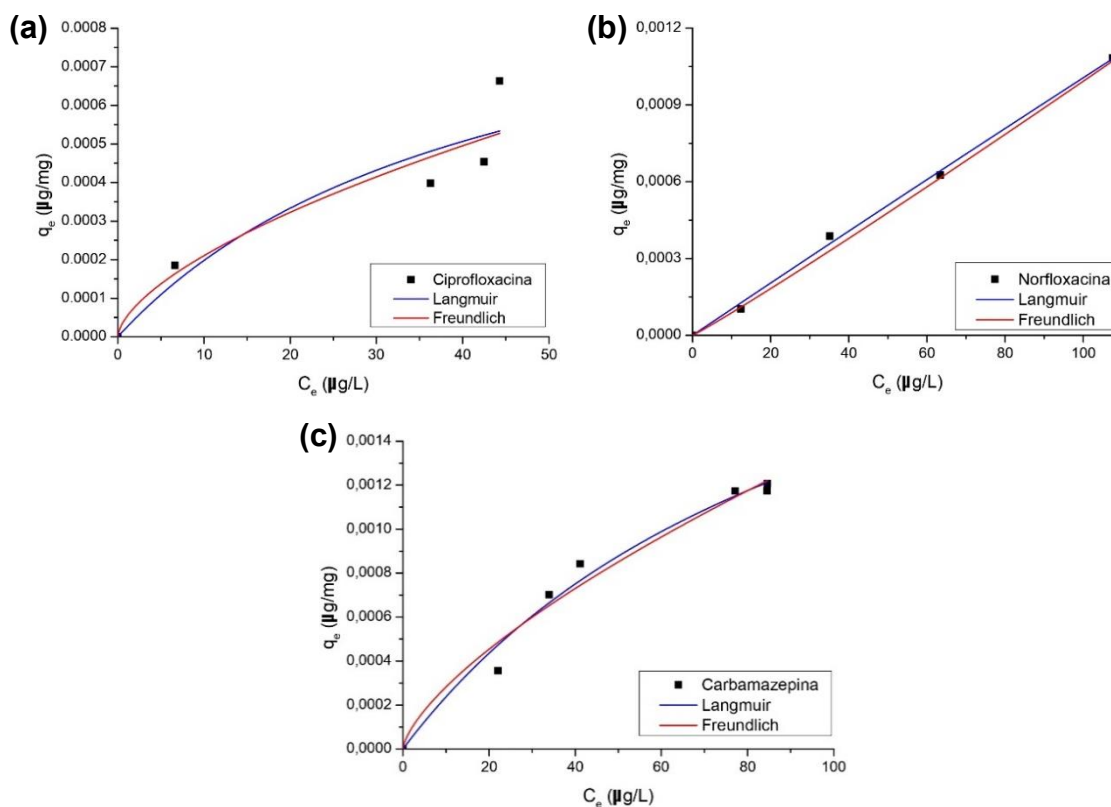


Figura 3.10 – Isotermas de adsorção de ciprofloxacina (a) e norfloxacina (b) e carbamazepina (c) $150 \mu\text{g L}^{-1}$ em água usando BG280C.

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2020).

Tabela 3.10 – Parâmetros obtidos das isotermas de Langmuir e Freundlich para cada analito estudado usando como adsorvente o BG280C.

		Valor		
		Ciprofloxacina	Norfloxacina	Carbamazepina
Modelo	Parâmetro	($150 \mu\text{g L}^{-1}$)	($150 \mu\text{g L}^{-1}$)	($150 \mu\text{g L}^{-1}$)
Langmuir	$q_{\text{máx}} (\mu\text{g mg}^{-1})$	$1,05 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-3}$
	$K_L (\text{L } \mu\text{g}^{-1})$	$23,1 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$9,6 \times 10^{-3}$
	R^2	0,844	0,996	0,986
	AIC	-65	-79	-123
Freundlich	$K_F (\text{mg } \mu\text{g}^{-1})$	$5,07 \times 10^{-5}$	$0,78 \times 10^{-5}$	$5,81 \times 10^{-5}$
	n	1,62	0,95	1,46
	R^2	0,861	0,994	0,970
	AIC	-65	-75	-120

Fonte: Cottorello-Fonsêca (2020).

Observa-se da análise da Figura 3.10 e da Tabela 3.10 que para os fármacos norfloxacina e carbamazepina os modelos de Langmuir e Freundlich proporcionaram

excelentes ajustes para os dados, o que pode ser observado pelo R^2 e AIC. Para a ciprofloxacina os modelos de Langmuir e Freundlich não proporcionaram excelentes ajustes para os dados como é observado pelos valores de R^2 . Também pela análise do parâmetro “n”, percebe-se que a ciprofloxacina e a carbamazepina possuem um valor acima de 1 o que indica que o processo de adsorção é favorável para esses fármacos presentes nessa concentração inicial. A norfloxacina, o “n” está muito próximo de 1.

Para a cafeína e ciprofloxacina esses experimentos ainda serão reavaliados, mas devido a necessidade de finalizar a presente dissertação, não houve tempo hábil para incluir essa reavaliação.

Para a análise da adsorção usando biocarvões de diferentes biomassas lignocelulósicas, foi observado estudos que utilizaram as isotermas de Langmuir e de Freundlich (HUANG et al., 2019; LIU et al., 2020).

Verifica-se que no trabalho realizado por Sekulic et al (2019) que utilizou biocarvão modificado com H_3PO_4 para adsorção de carbamazepina, sulfametoxazol e cetoprofeno em 23 °C, observaram que o melhor ajuste para todos esses fármacos foi dado pela Isoterma de Langmuir em comparação com a Isoterma de Freundlich. Portanto é um indicativo de que a adsorção ocorreu em monocamada. Diferentemente do trabalho citado por Li et al. (2019), onde estudaram a adsorção de carbamazepina usando biocarvão de cascas de amendoim pirolisados, e obtiveram o melhor ajuste usando a Isoterma de Freundlich.

Li et al. (2019) ainda citam um trabalho que utilizou biocarvões em mistura com argila para adsorção de norfloxacina a 25 °C. Verificou-se que ambos os modelos foram adequados para o ajuste dos dados, porém de acordo com os resultados houve o predomínio da adsorção em monocamada.

Kong et al. (2017) utilizaram biocarvão magnetizado produzido a partir de planta medicinal para adsorção de ciprofloxacina. Avaliaram que o modelo de Langmuir foi o que melhor ajustou os dados em comparação com o modelo de Freundlich.

Na Tabela 3.11 são mostrados alguns dados de trabalhos que utilizaram biocarvão de diferentes biomassas para adsorção de carbamazepina, ciprofloxacina e norfloxacina e que foram citados por Li et al. (2019).

Tabela 3.11 – Biomassas utilizadas na remoção de norfloxacin, carbamazepina e ciprofloxacina.

Biomassa do biocarvão	Temperatura de torrefação/pirólise (°C)	Fármaco adsorvido	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	Isoterma	Modelo
Argila Atapulgita	500	Norfloxacin	5,24	Langmuir e Freundlich	PSO ¹
Casca de amendoim	200–600	Carbamazepina	2,00	Freundlich	PPO ²
Erva medicinal	700	Ciprofloxacina	68,9	Langmuir	PSO ¹

¹Pseudo Segunda Ordem; ²Pseudo Primeira Ordem.

Fonte: adaptado de Li et al. (2019).

3.5 CONCLUSÃO

Nesse capítulo foi possível verificar a capacidade de adsorção do biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar de adsorver os fármacos do estudo. Inicialmente foram avaliadas as amostras BG260C, BG270C, BG280C e BG290C na adsorção de cafeína em meio aquoso, sendo o BG280C obteve a melhor eficiência de adsorção (92,8 %) e a melhor estabilidade no meio.

Com a amostra BG280C foram feitos os ensaios cinéticos de adsorção dos fármacos em baixas concentrações ($1,0\text{--}10\ \mu\text{g L}^{-1}$) presentes no esgoto lab-made ($550\ \text{mg O}_2\ \text{L}^{-1}$). Observou-se que a norfloxacin foi o fármaco mais adsorvido pelo BG280C, com remoção de 91 %, enquanto que para a carbamazepina, ciprofloxacina e cafeína houve remoção de 85, 81 e 58 %, respectivamente. Paralelamente, ao utilizar lodo anaeróbio inativado como adsorvente foram observadas as seguintes eficiências de remoção: norfloxacin (80 %), ciprofloxacina (55 %) e cafeína (75 %).

Também, a amostra BG280C foi utilizada para os ensaios de adsorção envolvendo altas concentrações de fármacos ($150\ \mu\text{g L}^{-1}$) presentes em meio aquoso, sendo observado diferenças no comportamento de adsorção desses fármacos. Com o tempo de equilíbrio estabelecido para cada fármaco a partir desse ensaio de cinética de adsorção, foram feitos experimentos de isotermas de adsorção.

Os modelos matemáticos utilizados para os ajustes dos dados são os mais utilizados pelos trabalhos encontrados na literatura científica que estudaram a adsorção em biocarvões, e no caso desse presente estudo, ofereceram bons ajustes.

A utilização de métodos analíticos como o LC-DAD-UV e o LC-MS/MS foram importantes para a obtenção dos dados e avaliação dos experimentos de adsorção. O uso do método de LC-MS/MS para a determinação desses fármacos em baixas concentrações ($1,0\text{--}10\ \mu\text{g L}^{-1}$) foi fundamental para o presente estudo.

3.6 REFERÊNCIAS

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Insights into the isotherm and kinetic models for the coadsorption of pharmaceuticals in the absence and presence of metal ions: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 252, 13 p., 2019.

AHMED, M. B. et al. Sorption of hydrophobic organic contaminants on functionalized biochar: Protagonist role of π - π electron-donor-acceptor interactions and hydrogen bonds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 360, p. 270-278, 2018.

ASAFARAM, M. A. et al. Removal of basic dye Auramine-O by ZnS: Cu nanoparticles loaded on activated carbon: optimization of parameters using response surface methodology with central composite design. **RSC**, 5, 18438-18450, 2015.

BILAL, M. et al. Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation – A review. **Environment International**, v. 124, p. 336-353, 2019.

BONATE, P. L. **Pharmacokinetic-Pharmacodynamic Modelling and Simulation**. Springer Science & Business Media, 2011.

CHU, G. et al. Physi-chemical and sorption properties of biochars prepared from peanut shell using thermal pyrolysis and microwave irradiation. **Environmental Pollution**, v. 227, p. 372-379, 2017.

EVGENIDOU, E. N. et al. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters a review. **Sci. Total Environ**, v. 505, p. 905-926, 2015.

GÓMEZ-RAMOS, M. D. M. et al. Chemical and toxicological evolution of the antibiotic sulfamethoxazole under ozone treatment in water solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 18-25, 2011.

HUANG, S, et al. Sulfurized biochar prepared by simplified technic with superior adsorption towards aqueous Hg(II) and adsorption mechanisms. **Materials Chemistry and Physics**, v. 238, 9 p., 2019.

INGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; PARK, J. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 367, p. 224-245, 2019.

KARGE, H. G. **Adsorption and Diffusion**. Springer Science & Business Media, 2008.

KEILUWEIT, M.; KLEBER, M. Molecular-level interactions in soils and sediments: the role of aromatic π -systems. **Environ. Sci. Technol.**, v. 43, p. 3421-3429, 2009.

KONG, X. et al. Low-cost magnetic herbal biochar: characterization and application for antibiotic removal. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 24, p. 6679-6687, 2017.

LI, L. et al. Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use. **Journal of Cleaner Production**, v. 210, p. 1324-1342, 2019.

LI, Z. et al. Competitive adsorption of tylosin, sulfamethoxazole and Cu(II) on nano-hydroxyapatite modified biochar in water. **Chemosphere**, v. 240, 9 p., 2020.

LIU, N. et al. Adsorption of 17 β -estradiol from aqueous solution by raw and direct/pre/post-KOH treated lotus seedpod biochar. **Journal of Environmental Sciences**, v. 87, p. 10-23, 2020.

MA, S. et al. Interaction processes of ciprofloxacin with graphene oxide and reduced graphene oxide in the presence of montmorillonite in simulated gastrointestinal fluids. **Scientific Reports**, v. 7, 11 p., 2017.

MARTINS, G. S. et al. Removal of sulfamethoxazol and trimethoprim using horizontal-flow anaerobic immobilized bioreactor. **Scientia Chromatographica**, v. 9, p. 253-264, 2017.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária, Edições UFC, 2014.

OLIVEIRA, M. F. et al. Equilibrium and kinetic studies of caffeine adsorption from aqueous solutions on thermally modified Verde-lodo bentonite. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 366-373, 2018.

PENDOLINO, F. Self-assembly of molecules on nanostructured graphene. Thesis (Doctorate in Physical Sciences), Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 101 p., 2014

QUADRA, G. R. et al. A global trend of caffeine consumption over time and related environmental impacts. **Environmental Pollution**, article in press, 2019.

QUESADA, H. B. et al. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. **Chemosphere**, v. 222, p. 766-780, 2019.

SEKULIC, M. T. 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**, v. 284, p. 372-382, 2019.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), **Pure Appl. Chem.**, 2015.

TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

WANG, P. et al. Characterization of peanut-shell biochar and the mechanisms underlying its sorption for atrazine and nicosulfuron in aqueous solution. **Science of the Total Environment**, v. 702, 9 p., 2020.

WANG, W. et al. Novel insights into the competitive adsorption behavior and mechanism of per- and polyfluoroalkyl substances on the anion-exchange resin. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 557, p. 655-663, 2019.

ZHANG, P. et al. A green biochar/iron oxide composite for methylene blue removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, 8 p., 2020.

ZHENG, Y. et al. Comparison of tetracycline rejection in reclaimed water by three kinds of forward osmosis membranes. **Desalination**, v. 359, p. 113-122, 2015.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS

4.1 CONCLUSÃO GERAL

A revisão da literatura demonstra tecnologias alternativas para a remoção dos contaminantes emergentes, o uso de adsorventes derivados de biomassa lignocelulósica foi o foco dessa pesquisa. Dessa forma, devido a falta de estudos relativos ao uso do biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar para remoção de fármacos, o presente estudo definiu essa opção como tecnologia alternativa. Além disso, ao usar o biocarvão como adsorvente incorpora conceitos de biorrefinaria, ao aplicar rejeito sólido produzido em grande abundância para remediar a presença de fármacos em águas residuárias.

A partir de uma revisão de literatura, verificou-se que os biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar utilizados como adsorventes passaram por tratamentos de pirólise (acima de 300 °C) e/ou foram ativados/modificados quimicamente ou fisicamente. No presente estudo foi utilizadas temperaturas de torrefação (260 a 290°C) e as amostras de biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar não foram ativadas.

Foram realizados experimentos para a caracterização das amostras de biocarvão bem como experimentos de adsorção referentes a remoção de cafeína. A partir da adsorção da cafeína, foi possível selecionar o biocarvão torrefado a 280°C para ser aplicado para os demais fármacos. Além disso, a adsorção foi avaliada em água e no esgoto lab-made e o uso de lodo inativado como adsorvente também foi verificado. Não foram encontrados estudos avaliando a adsorção de fármacos em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. Todos os estudos utilizaram concentrações muito elevadas (mg L^{-1}) e que não condizem com as concentrações tipicamente relatadas em amostras de águas residuárias.

4.2 PERSPECTIVAS

- Realizar ensaios de isotermas de adsorção para os fármacos em baixas concentrações ($1,0\text{--}10\ \mu\text{g L}^{-1}$) presentes no esgoto lab-made e aplicar os modelos de Langmuir e Freundlich.
- Estudar a adsorção com os fármacos presentes simultaneamente em solução.
- Avaliar a formação de biofilme na superfície do biocarvão.
- Avaliar a viabilidade do uso do biocarvão como material suporte em reatores anaeróbios de leito fixo e fluxo contínuo.