



Universidade Federal do Amapá
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais



CÁSSIO RENATO DA GLÓRIA PEREIRA DOS SANTOS

ADSORÇÃO DE TETRACICLINA EM CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO CAROÇO DO
AÇAÍ (*Euterpe oleracea* M.)

MACAPÁ - AP

2023

CÁSSIO RENATO DA GLÓRIA PEREIRA DOS SANTOS

ADSORÇÃO DE TETRACICLINA EM CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO CAROÇO DO
AÇAÍ (*Euterpe oleracea* M.)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais (PPGCA) da Universidade Federal do Amapá, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Dr. Tiago Marcolino de Souza.

MACAPÁ - AP

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Central/UNIFAP-Macapá-AP
Elaborado por Mário das Graças Carvalho Lima Júnior – CRB-2 / 1451

S237 Santos, Cássio Renato da Glória Pereira dos.
Adsorção de tetraciclina em carvão ativado obtido do caroço do açaí (*Euterpe oleracea* M.)
/ Cássio Renato da Glória Pereira dos Santos. - Macapá, 2023.
1 recurso eletrônico. 60 folhas.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Amapá, Programa de Pós-graduação
em Ciências Ambientais, Macapá, 2023.
Orientador: Tiago Marcolino de Souza.

Modo de acesso: World Wide Web.
Formato de arquivo: Portable Document Format (PDF).

1. Biomassa. 2. Contaminante emergente. 3. Carvão ativado. I. Souza, Tiago Marcolino
de, orientador. II. Universidade Federal do Amapá. III. Título.

CDD 23. ed. – 662.88

SANTOS, Cássio Renato da Glória Pereira dos. **Adsorção de tetraciclina em carvão ativado obtido do caroço do açaí (*Euterpe oleracea* M.)**. Orientador: Tiago Marcolino de Souza. 2023. 60 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais. Universidade Federal do Amapá, Macapá, 2023.


CÁSSIO RENATO DA GLÓRIA PEREIRA DOS SANTOS

ADSORÇÃO DE TETRACICLINA EM CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO CAROÇO DO
AÇAÍ (*Euterpe oleracea* M.)


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais (PPGCA) da Universidade Federal do Amapá, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Aprovada em 29 de dezembro de 2023.


BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 TIAGO MARCOLINO DE SOUZA
Data: 22/01/2024 11:13:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Tiago Marcolino de Souza – Universidade do Estado do Amapá (UEAP)

Documento assinado digitalmente
 ERVETON PINHEIRO PINTO
Data: 19/01/2024 22:54:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Erveton Pinheiro Pinto – Universidade Federal do Amapá (UNIFAP)

Documento assinado digitalmente
 WILLIANS LOPES DE ALMEIDA
Data: 18/01/2024 20:29:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Willians Lopes de Almeida – Instituto Federal do Amapá (IFAP)

Documento assinado digitalmente
 MATHEUS CORDAZZO DIAS
Data: 20/01/2024 22:03:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Matheus Cordazzo Dias – Universidade do Estado do Amapá (UEAP)

RESUMO

SANTOS, C. R. G. P. **Adsorção de tetraciclina em carvão ativado obtido do caroço do açaí (*Euterpe oleracea* M.)**. 2023. 60 f. Dissertação – Departamento de Meio Ambiente e Desenvolvimento, Universidade Federal do Amapá, Macapá, 2023.

Entre os contaminantes emergentes destacam-se os fármacos e, nesta categoria, os antibióticos que são substâncias amplamente usadas e prescritas para tratamento de infecções em humanos e outros animais. Os antibióticos não são completamente metabolizados pelo organismo e são parcialmente eliminados nas fezes e urina que vão para os sistemas de tratamento de esgoto junto aos efluentes hospitalares e da indústria farmacêutica. Pesquisas recentes indicam que antibióticos aparecem em água e esgoto tratado em concentrações praticamente inalteradas quando comparadas com as concentrações de entrada, indicando que os sistemas convencionais não são eficientes para a remoção destas substâncias. Enquanto não há regulamentação para os limites destas substâncias no ambiente, o desafio da ciência é estudar os possíveis métodos de remoção. Neste estudo, foi avaliada a adsorção do antibiótico tetraciclina usando carvões ativados por H_3PO_4 e KOH obtidos a partir do caroço do açaí (*Euterpe oleracea* M.) que foram carbonizados em diferentes temperaturas. Para análise estatística foi aplicado o planejamento misto ($3^1 \times 2^2$) onde se verificou que a ativação com KOH e o pH 3,0 da solução de tetraciclina são variáveis que favorecem a adsorção do antibiótico. O material obtido foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Os estudos de cinética e equilíbrio de adsorção apontaram que os modelos de pseudo-segunda ordem e de Freundlich, respectivamente, descrevem a interação adsorvato-adsorvente com o melhor ajuste aos dados.

Palavras-chave: biomassa, contaminante emergente, carvão ativado.

ABSTRACT

SANTOS, C. R. G. P. **Adsorption of tetracycline on activated carbon from açai seeds (*Euterpe oleracea* M.)**. 60 p. Master Thesis – Department of Environment and Development, Federal University of Amapá, Macapá, 2023.

Emerging contaminants include pharmaceuticals and, in this category, antibiotics, which are substances exclusively used and prescribed to treat infections in humans and other animals. Antibiotics are not completely metabolized by the body and are partially eliminated in feces and urine that are part of sewage treatment systems along with hospital and pharmaceutical industry effluents. Recent research shows that antibiotics appear in water and treated sewage in practically unchanged concentrations when compared to input concentrations, reducing the fact that conventional systems are not efficient in removing the substances produced. Although there is no regulation for the limits produced in the environment, the challenge for science is to study possible removal methods. In this study, the adsorption of the antibiotic tetracycline was evaluated using carbons activated by H_3PO_4 and KOH obtained from the açai seed (*Euterpe oleracea* M.) which were carbonized at different temperatures. For statistical analysis, the mixed design ($3^1 \times 2^2$) was applied, which shows that activation with KOH and pH 3.0 of the tetracycline solution are variables that favor the adsorption of the antibiotic. The material obtained was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. Adsorption kinetics and equilibrium studies showed that the pseudo-second order and Freundlich models, respectively, described an adsorbate-adsorbent interaction with the best fit to the data.

Keywords: biomass, emerging contaminant, activated carbon.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	8
2 OBJETIVOS	10
2.1 Geral	10
2.2 Específicos	10
3 REFERENCIAL TEÓRICO	11
3.1 Contaminantes emergentes	11
3.2 Contaminação de recursos hídricos	11
3.3 Fármacos e a contaminação de recursos hídricos	12
3.4 Tetraciclina	13
3.5 Métodos de purificação de água	13
3.6 Adsorção	14
3.6.1 <i>Equilíbrio de adsorção</i>	<i>15</i>
3.6.2 <i>Cinética de adsorção</i>	<i>16</i>
3.7 Carvão ativado	18
3.8 Produção de carvão ativado (CA)	19
3.8.1 <i>Pirólise</i>	<i>20</i>
3.8.2 <i>Ativação</i>	<i>20</i>
3.9 Caroço do açaí (<i>Euterpe oleracea</i> M.) como matéria-prima para carvão ativado..	21
3.10 Adsorção de antibióticos em carvão ativado	24
4 MATERIAL E MÉTODOS	26
4.1 Adsorvato	26
4.2 Reagentes	26
4.3 Adaptação do forno mufla	26
4.4 Carvão ativado	27
4.4.1 <i>Moagem e peneiramento da biomassa</i>	<i>27</i>
4.4.2 <i>Impregnação do agente ativante</i>	<i>29</i>

4.4.3 Pirólise/Ativação	29
4.4.4 Neutralização e lavagem dos carvões	30
4.5 Ensaio de adsorção.....	31
4.6 Planejamento fatorial misto.....	32
4.7 Estudo da cinética de adsorção	33
4.8 Estudo do equilíbrio de adsorção	33
4.9 Caracterização do carvão ativado.....	34
4.9.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 Moagem e peneiramento da biomassa	35
5.2 Impregnação da matéria-prima com o agente ativante	35
5.3 Pirólise	35
5.4 Neutralização e lavagem dos carvões.....	37
5.5 Caracterização das amostras	37
5.5.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	37
5.6 Curva padrão da tetraciclina	41
5.7 Planejamento Fatorial Misto	41
5.7.1 Análise de variância do planejamento	43
5.7.2 Comparação de médias (Tukey).....	45
5.8 Cinética de adsorção.....	46
5.9 Equilíbrio de adsorção	49
5.10 Mecanismo de adsorção	51
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53
REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO GERAL

Os contaminantes emergentes (CE), também referenciados como micropoluentes e poluentes emergentes, constituem uma classe de substâncias que não possuem limites de tolerância no ambiente estabelecidos por legislação. Essas substâncias têm chamado atenção da comunidade científica devido aos seus efeitos na matriz ambiental (solo, água e ar).

Entre as principais substâncias consideradas CE, destacam-se os fármacos, compostos usados em produtos de higiene pessoal, hormônios, alquilfenóis e seus derivados, drogas ilícitas, sucralose e outros adoçantes artificiais, pesticidas, subprodutos provenientes de processos de desinfecção de águas, retardantes de chama bromados, compostos perfluorados, siloxanos, benzotriazóis, ácidos naftênicos, percloratos, dioxinas, nanomateriais, líquidos iônicos e microplásticos (FARTO *et al.* 2021; VALDEZ-CARRILLO *et al.* 2020; ARSAND *et al.*, 2023).

Os fármacos constituem uma das classes de CE mais estudadas em todo o mundo e estão entre as substâncias que mais causam preocupação devido a dois fatores: (i) são produzidas para terem efeito biológico duradouro; e (ii) não são completamente metabolizadas por humanos e outros animais. Os fármacos estão presentes na urina e fezes que vão parar nos sistemas de coleta de esgoto (LIMA *et al.*, 2017; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Em locais onde não há esta coleta, o destino de excretas e outros efluentes são fossas sépticas, canais urbanos, rios, etc. Sem o encaminhamento e tratamento adequados, os fármacos presentes em efluentes domésticos, hospitalares e industriais contaminam o ambiente e preocupam por sua persistência e possibilidade de bioacumulação.

Há estudos que indicam que mesmo em pequenas concentrações (micro ou nanogramas por litro), os fármacos persistem na água mesmo após o processo de tratamento dos efluentes (SILVA *et al.*, 2016). Isto é um indicativo de que os sistemas de tratamento convencionais não são eficientes na remoção de tais substâncias.

Dentre os fármacos, os que mais preocupam são os antibióticos, como por exemplo, sulfanomidas, trimetoprima, cloranfenicol e tetraciclina, pois a presença destas substâncias no ambiente induz a seleção de bactérias resistentes e podem ser cancerígenas devido exposição crônica (MELENDEZ-MARMOLEJO *et al.* (2020); LIMA *et al.* (2017)).

Diante deste cenário, investigar métodos de remoção de fármacos presentes em recursos hídricos se faz necessário para que sejam definidos quais são os materiais e métodos mais eficazes para essa tarefa.

Neste sentido, a adsorção por carvão ativado (CA) tem se revelado um método eficiente e de baixo custo, principalmente quando a matéria-prima do carvão é obtida a partir de resíduos agrícolas e agroindustriais e tem recebido crescente atenção em estudos de adsorção de contaminantes emergentes. O resíduo agrícola é aquele que resulta diretamente da atividade de cultivo, como folhas, raízes e caules. Já o resíduo agroindustrial é aquele que resulta do processamento na indústria, como bagaços, cascas e sementes.

O endocarpo do açaí (*Euterpe oleracea*), popularmente chamado caroço, é um resíduo que nem sempre é descartado adequadamente e que representa 85% da massa do fruto (MOREIRA; SOUSA, 2020). Segundo Miranda *et al.* (2022), diariamente são gerados 24.455 kg de caroço de açaí que resultam do despulpamento em pontos de comercialização do açaí – popularmente chamados de batedeiras – nos municípios de Macapá e Santana. Deste quantitativo, 47,4% são encaminhados para olarias, 16,6% são descartados em lagos, ressacas e terrenos baldios, 12,6% são descartados em lixões a céu aberto e aterro controlado, 6,5% são usados como adubo e 16,9% tem destinação final desconhecida.

Portanto, conclui-se que 53% do resíduo possui destinação inadequada e geram problemas sociais e ambientais, como, por exemplo, lixeiras viciadas que, além da questão estética e ambiental representam desperdício de energia e material e facilitam a propagação de vetores de doenças (MIRANDA; MIRANDA; AMANAJÁS, (2021); MOREIRA; SOUSA, 2020).

Assim, esta pesquisa analisou a obtenção de carvão ativado tendo como matéria-prima o caroço de açaí descartado pelas batedeiras e avaliar sua aplicação na adsorção do antibiótico tetraciclina.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a adsorção do antibiótico tetraciclina por carvão ativado obtido a partir do endocarpo do açaí (*Euterpe oleracea* Mart.).

2.2 Específicos

- Produzir carvão ativado a partir do endocarpo do açaí com diferentes agentes ativantes.
- Caracterizar propriedades químicas e físicas do carvão ativado.
- Avaliar a cinética e o equilíbrio de adsorção de tetraciclina pelo carvão ativado.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

O uso de carvão ativado aplicado à adsorção de fármacos constitui um campo de crescente interesse científico com enfoque em uma abordagem multidisciplinar que envolve fatores ambientais, físico-químicos e econômicos. O referencial deste trabalho aborda especificidades da adsorção do antibiótico tetraciclina por carvão ativado.

3.1 Contaminantes emergentes

Contaminantes emergentes (CE) são definidos como micropoluentes encontrados em concentrações muito baixas (micro ou nanogramas por litro) em diferentes matrizes biológicas, sendo na maioria dos casos de origem antropogênica (SILVA *et al.*, 2016). Dentre os CE, destacam-se substâncias como fármacos, esteróis, hormônios sintéticos e naturais, produtos de higiene pessoal, surfactantes, hidrocarbonetos e drogas ilícitas. O fato dessas substâncias ainda não possuírem limite de tolerância definidos por legislação vêm sendo discutido pela comunidade científica devido as alterações que provocam no ambiente e no sistema endócrino humano (HOPPEN, 2017).

Um estudo de revisão sobre a ocorrência de CEs em estações de tratamento de esgoto no Brasil conduzido por Farto *et al.* (2021) foi identificada a presença de 16 CEs, sendo 8 da classe dos fármacos, 4 compostos da classe dos hormônios, 2 compostos são drogas ilícitas, 1 plastificante e 1 produto de uso industrial.

A presença de CEs nos efluentes de entrada ou saída das estações de tratamento de esgoto é preocupante porque indica a presença destas substâncias no ambiente e revela a baixa eficiência dos sistemas de tratamento atuais na remoção destas substâncias. Cabe destacar tais sistemas não foram projetados para tratar efluentes a fim de remover os CEs.

3.2 Contaminação de recursos hídricos

A principal forma de contaminação de recursos hídricos se dá por conta do uso indevido do solo a partir do crescimento desordenado das cidades, que colocam os corpos d'água em contato com efluentes domésticos e industriais sem tratamento prévio (BELÉM, 2018). Campos e Cazarini (2017) destacam que a poluição de recursos hídricos devido aos esgotos urbanos compromete o seu devido uso em outras atividades como abastecimento de água, pesca e irrigação.

Este problema ainda se agrava por causa da ausência de controle de resíduos urbanos, como esgotos cloacais e outros poluentes presentes em águas pluviais, pois a falta de sistemas

de escoamento adequados provocam retenção da água próximo à áreas habitadas, gerando odores e a proliferação de doenças (SOUZA; CRUZ; TUCCI, 2012).

3.3 Fármacos e a contaminação de recursos hídricos

Fármacos são substâncias químicas sintéticas e biologicamente ativas capazes de produzir respostas fisiológicas em humanos, animais e plantas e que por não terem valor-limite de tolerância definidos na maioria dos países, estão entre os contaminantes emergentes (LIMA *et al.*, 2017). Hoppen (2017) aponta que as principais rotas de entrada de fármacos no ambiente se devem ao descarte inadequado de resíduos contaminados em unidades de saúde, na indústria farmacêutica e principalmente ao consumo humano e animal adequado ou não. A Figura 1 apresenta as principais rotas de contaminação e exposição humana aos fármacos.

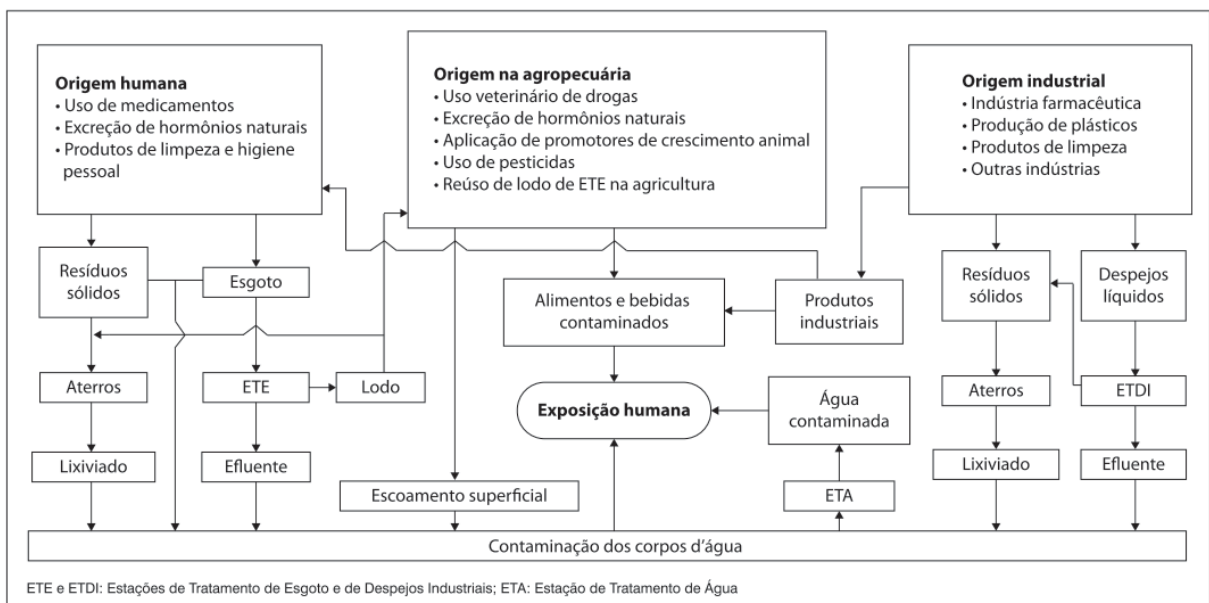


Figura 1: Rotas de contaminação e exposição humana aos fármacos e desreguladores endócrinos. Fonte: AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013.

Algumas pesquisas já apontam efeitos nocivos da presença de fármacos em recursos hídricos, dentre os quais destacam-se a feminização de peixes machos, danos na produção de esperma, declínio da capacidade de reprodução e até óbitos e danos à descendentes (HOPPEN, 2017; LIMA *et al.*, 2017). Os antibióticos representam a classe de fármacos que tem recebido atenção especial no que diz respeito a contaminação ambiental, pois uma vez descartados no ambiente podem causar toxicidade biológica, indução de resistência a antibióticos em bactérias patogênicas e alterações genéticas em seres devido a exposição crônica. (LI *et al.*, 2022; LIMA *et al.*, 2017).

3.4 Tetraciclina

A tetraciclina (TC) é um antibiótico da família das tetraciclinas, de uso amplo na medicina humana para tratamento de infecções causadas por microrganismos como bactérias e protozoários, também usado na medicina veterinária como suplemento alimentar para animais criados em confinamento (COSTA, 2019a). A Figura 2 mostra a estrutura molecular da tetraciclina.

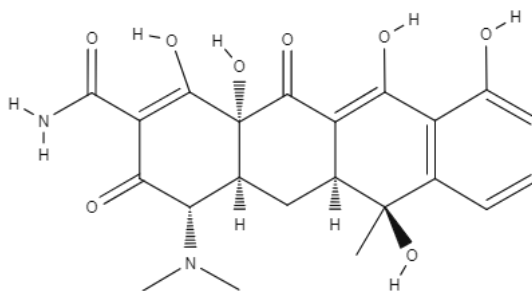


Figura 2 – Estrutura molecular da tetraciclina. Fonte: molview.com

A tetraciclina tem como características a apresentação em pó de cor amarelo-escuro, escurece quando exposto a luz solar intensa (SIGMA-ALDRICH, 2023; BAZEI, 2019). Em sua forma natural, a tetraciclina apresenta baixa solubilidade em água e alta solubilidade em álcoois como o metanol e etanol.

Assim como outros antibióticos, mais de 80% da tetraciclina não é metabolizada por humanos e outros animais (BORGHI; PALMA, 2014; SASSMAN; LEE, 2005). Desta forma, grande parte do antibiótico consumido é eliminado nas fezes e urina que quando não pré-tratadas, misturam-se aos demais efluentes que podem chegar à leitos de rios, lagos e solo.

3.5 Métodos de purificação de água

Diversos métodos têm sido empregados no processo de tratamento de águas residuais, dentre os quais destacam-se: osmose inversa; floculação, separação por membrana, filtração, precipitação química, oxidação, redução, coagulação, troca iônica, evaporação, eletrólise, entre outros. No caso da remoção de contaminantes emergentes, destacam-se a ozonização, os processos oxidativos avançados, os processos de remoção com membrana e os processos de adsorção em carvão ativado (QIN *et al.*, 2022). Porém, muitos destes processos apresentam custo operacional elevado.

O uso de adsorventes de baixo custo apresenta grandes vantagens pois se trata de um processo eficaz, ambientalmente seguro e que não apresenta risco a saúde do operador (BELÉM, 2018). Entre os adsorventes de baixo custo, destacam-se os produzidos a partir do

reaproveitamento de resíduos oriundos de atividades agrícolas, agroindustriais, resíduos florestais e resíduos biogênicos. Destaca-se, ainda que o uso de matéria-prima a partir do reaproveitamento de resíduos domésticos, industriais ou de atividades agrícolas contribui para um modelo de desenvolvimento sustentável uma vez que este reaproveitamento mitiga o desperdício e a poluição ambiental evitando o descarte inadequado (BARROS, 2020).

Devido ao baixo custo de produção e o elevado grau de adsorção de micro e macromoléculas, o carvão ativado tem sido empregado em taxas cada vez maiores em processos de purificação de efluentes em qualquer parte do tratamento (CHENG *et al.*, 2021).

3.6 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de transporte físico-químico no qual se estuda a transferência de massa de determinada substância na interface entre duas fases que podem ser líquido-líquido, líquido-sólido e gás-líquido (SILVA, 2017). Devido a possibilidade de promover a acumulação de determinada substância em uma superfície, a adsorção se tornou um método amplamente aplicado para promover a separação de substâncias. (FERREIRA, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014). A substância alvo, que se encontra na fase líquida ou gasosa que é transferida para outra fase é chamada adsorvato, a fase que retém o adsorvato é chamada adsorvente.

Em outras palavras, a adsorção ocorre quando o adsorvato contido em um meio fluido (líquido ou gasoso) entra em contato com o adsorvente. Durante o contato, o adsorvato é transferido para a superfície do adsorvente devido a diferença de concentrações da substância entre o fluido e a superfície do sólido adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Dado que o adsorvato se concentra na superfície externa do adsorvente, quanto maior for a área de superfície disponível na interface de contato, maior será a capacidade de adsorção (FERREIRA, 2011; SILVA, 2017). Por este motivo, os adsorventes sólidos, em geral, são materiais que apresentam elevada porosidade.

Considerando a interação entre o adsorvato e o adsorvente, o processo de adsorção pode ser caracterizado como sendo físico (fisissorção) ou químico (quimissorção). Na adsorção física a interação se dá predominantemente devido as forças de Van der Waals e é inespecífica. Isto é, a transferência do adsorvato para a superfície do adsorvente se dá sem a formação de ligações químicas enquanto que na adsorção química predominam as ligações químicas que unem o adsorvente ao adsorvato. Sendo assim, a adsorção química é específica e depende da presença de sítios ativos na superfície do adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

No caso do carvão ativado, a presença de sítios ativos depende da presença de grupos ácidos ou básicos em sua superfície, de modo que os grupos que contêm oxigênio são os mais influentes nas características de adsorção (SILVA, 2017).

Do exposto, fica claro que adsorção química é preferível se o objetivo for realizar a adsorção de contaminantes em baixas concentrações, tais como os contaminantes emergentes, devido à especificidade deste método, que permite a adsorção de substâncias escolhidas como alvo da adsorção.

3.6.1 Equilíbrio de adsorção

Quando o adsorvente é posto em contato com o adsorvato presente em solução aquosa, as moléculas ou íons deste adsorvato tendem a se transferir para a superfície do adsorvente até o momento em que a concentração da solução permaneça constante. Quando esta condição de equilíbrio é alcançada, é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Nos estudos de equilíbrio de adsorção, uma massa de adsorvente é colocada em contato com a solução que contém o adsorvato em diferentes concentrações sob temperatura constante e decorrido o tempo de contato estabelecido, são gerados gráficos da capacidade de adsorção q_e em função da concentração de equilíbrio C_e , chamados de isoterma de adsorção. A Figura 3 ilustra como a forma da curva do gráfico q_e versus C_e fornece informações importantes sobre o mecanismo de adsorção.

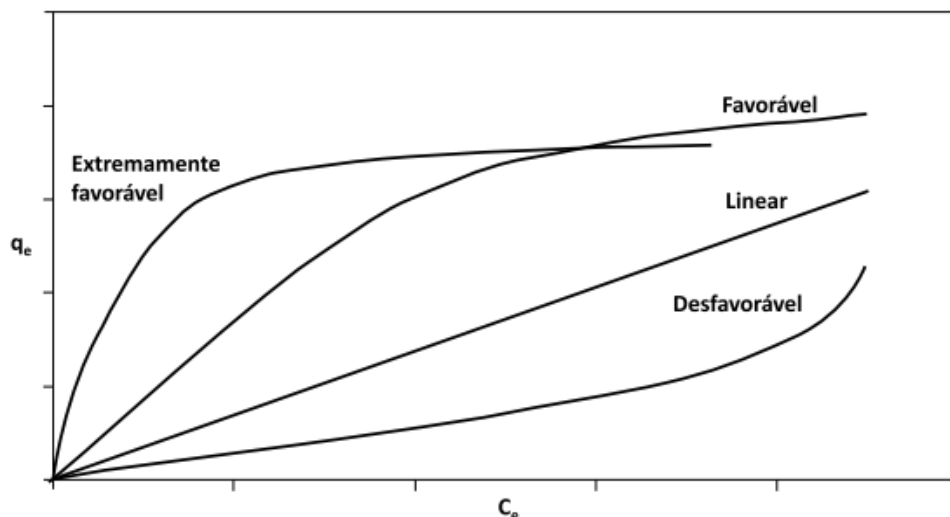


Figura 3 – Formas possíveis de isoterma de adsorção. Fonte: (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A isoterma do tipo linear mostra que a quantidade adsorvida é diretamente proporcional à concentração de equilíbrio, mas não permite calcular a capacidade adsorptiva máxima. As isoterma cômicas são classificadas como favoráveis porque apresentam capacidade adsorptiva

alta mesmo para concentrações baixas de adsorvato ao passo que as isotermas convexas são consideradas desfavoráveis por apresentarem baixa capacidade adsorvativa em baixas concentrações (GOMES, 2017).

Ainda, de posse dos dados obtidos experimentalmente, aplica-se modelagem matemática com o objetivo de avaliar o ajuste dos dados a fim de se obter a capacidade máxima de adsorção. As principais equações de isotermas são as de Langmuir e Freundlich. A primeira tem como pressuposto fundamental que a superfície do adsorvente é homogênea e que a adsorção ocorre em sítios específicos deste em monocamada, enquanto que a segunda tem como pressuposto a heterogeneidade da superfície, permitindo a adsorção em múltiplas camadas (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A isoterma de Sips é um modelo, que combina as equações Langmuir e Freundlich (COSTA, 2019b). Estas equações são apresentadas na Tabela 1 (MARTINS *et al.*, 2015).

Tabela 1 – Modelos não lineares de isoterma de adsorção.

Equação de isoterma	Nome
$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	Langmuir
$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$	Freundlich
$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot K_S \cdot C_e^N}{1 + K_S \cdot C_e^N}$	Sips

q_e é a quantidade adsorvida em equilíbrio (mg/g), $Q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg/g), K_L é a constante de Langmuir (L/mg), C_e é a concentração da solução no equilíbrio (mg/L), K_F (mg/g(mg/L)^{-1/n_F}) e n_F são constantes de Freundlich, K_S é a constante de Sips (L/mg)^N e N é o parâmetro de heterogeneidade do sistema.

3.6.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é a expressão da taxa de remoção do adsorvato em função do tempo e a princípio pode acontecer de maneiras diferentes (PEIRIS *et al.*, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014): (i) transferência de massa externa: corresponde a transferência do adsorvato na fase líquida para a superfície do adsorvente sólido, atrás do filme líquido que envolve a partícula do adsorvente; (ii) difusão no poro: ocasionada pela difusão das moléculas no fluido para o interior dos poros do adsorvente; e (iii) difusão na superfície: corresponde à difusão das moléculas adsorvidas ao longo da superfície do poro. A Figura 4 ilustra esses mecanismos de adsorção.

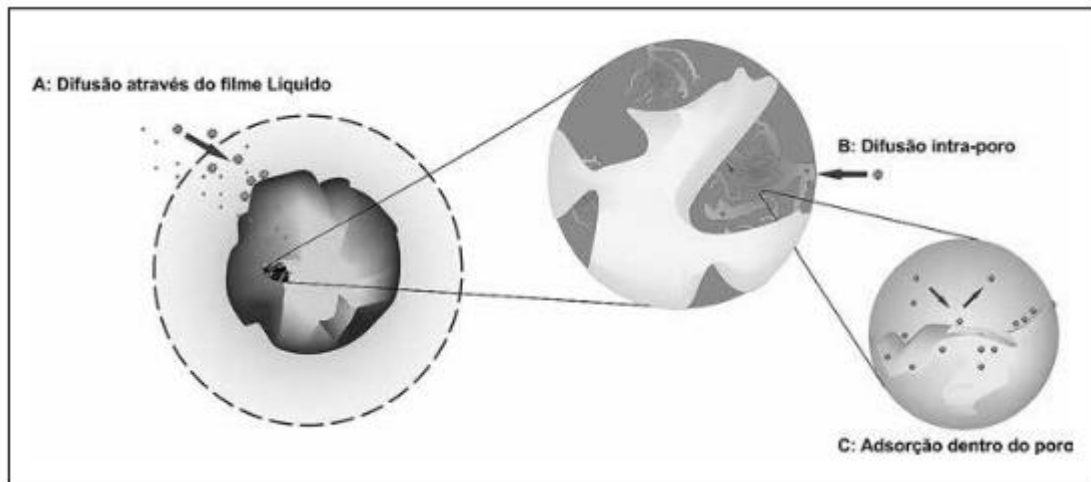


Figura 4 – Etapas da adsorção. Fonte: (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Há diversos modelos matemáticos para descrever a taxa de adsorção. Em essência, estes modelos diferem entre si principalmente pelos seus pressupostos de modo que o ajuste dos dados permite compreender se o que predomina no processo de adsorção é a transferência de massa, difusão no poro ou difusão na superfície.

Os modelos que foram utilizados neste trabalho foram os de pseudo-primeira (PPO) ordem, pseudo-segunda (PSO) ordem e difusão intrapartícula (DIP), que têm sido os modelos mais empregados em estudos de adsorção de antibióticos.

O modelo de PPO, assume que a taxa de adsorção é controlada principalmente por interações físicas, como forças de Van de Waals, entre adsorvato e adsorvente e que esta taxa é diretamente proporcional a diferença entre as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no instante t (NASCIMENTO, 2019). O modelo de PPO geralmente é aplicável em situações onde a concentração inicial é relativamente alta.

O modelo de PSO assume que a adsorção se dá principalmente por meio de interações químicas entre adsorvente e adsorvato (COSTA, 2019b) e é favorecido em baixas concentrações. Já o modelo de difusão intrapartícula assume que a difusão de moléculas do soluto dentro da partícula de adsorvente é o principal fator que influencia a velocidade de adsorção.

É importante ressaltar que os modelos não informam se um único processo foi o que ocorreu, mas sim qual o processo foi determinante, pois todas as interações ocorrem simultaneamente e a única diferença é que a depender das interações entre adsorvente e

adsorvato, um destes processos irá predominar em relação aos demais. As equações que governam estes modelos são apresentadas na Tabela 2 (MARTINS *et al.*, 2015).

Tabela 2- Modelos de cinética de adsorção.

Equação de cinética de adsorção	Nome
$q_t = q_e(1 - e^{-(K_1 t)})$	Pseudo-primeira ordem
$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + q_e K_2 t}$	Pseudo-segunda ordem
$q_t = K_D \sqrt{t} + C$	Difusão intrapartícula

q_t (mg/g) é a quantidade adsorvida no instante t , q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida no equilíbrio, k_1 (min^{-1}) é a constante de pseudo-primeira ordem, K_2 ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0,5}$) é a constante de pseudo-segunda ordem e C (mg/g) é a constante de difusão intrapartícula.

3.7 Carvão ativado

De acordo com a definição apresentada por Kapoor, Treichel e Shah (2021), o carvão é um material rico em carbono, obtido a partir da degradação térmica (pirólise lenta) de biomassa em uma atmosfera pobre em oxigênio e elevadas temperaturas. Quando o carvão obtido é submetido a algum processo que provoca alterações físicas (texturais) e químicas (composição da superfície), este é chamado carvão ativado (CA) e o processo que provoca tais alterações, ativação. A Figura 5 apresenta características físicas e químicas do CA.

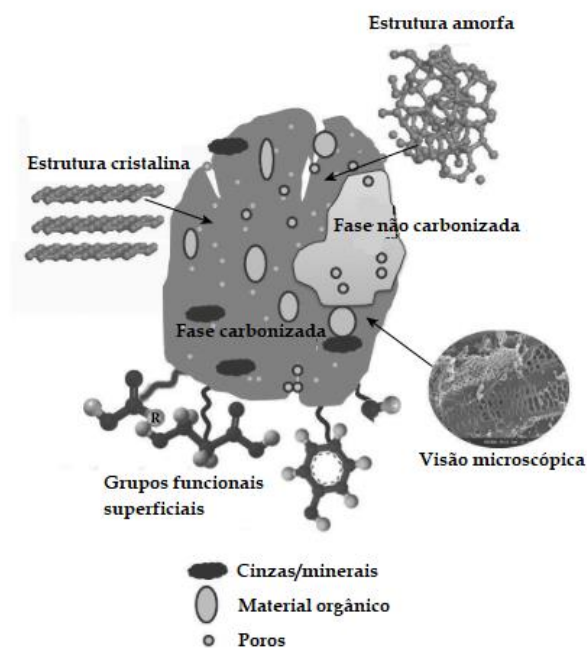


Figura 5 – Esquema de carvão ativado e seu conteúdo. Fonte: adaptado de Ok *et al.*, (2015)

Entre as principais características do CA destacam-se a presença de uma fase carbonizada e outra fase não carbonizada, cinzas e minerais, poros, carbono distribuído em estruturas cristalinas e amorfas e a presença de grupos funcionais ricos em oxigênio (OK *et al.*, 2015).

O CA tem recebido um crescente interesse nos últimos anos e tem sido empregado em diversas áreas, tais como correção do solo, sequestro de carbono e remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos de águas residuais (KAPOOR; TREICHEL; SHAH, 2021). Entretanto, a composição do CA depende de fatores como a matéria-prima, agente ativante, condições de pirólise e tipo de reator de pirólise.

Por apresentar estrutura porosa com camadas de carbono com características hidrofóbicas e grupos funcionais superficiais hidrofílicos, o carvão ativado comercial tem apresentado resultados satisfatórios quando aplicado em processos de adsorção. Contudo, o alto custo do processo de ativação do material precursor é um fator limitante para a produção de carvão ativado em larga escala (NÓBREGA, 2021).

Além disso, com o crescente interesse nas aplicações do CA, a demanda por este material aumentou significativamente nos últimos anos, o que provoca escassez das matérias-primas que normalmente são usadas como precursoras na produção pela indústria que, por sua vez, ocasiona elevação de preço. Assim, é de considerável relevância a pesquisa por materiais e métodos que possam resultar em diminuição dos custos de produção.

Entre os precursores que vêm sendo usados, menciona-se o bagaço de cana de açúcar, cascas de frutas (banana, laranja, coco verde e de maracujá), farelo de arroz, ossos, caroços de frutas (caroço de azeitona, caroço de pêssego, caroços de cereja e damasco, sementes de uva), cascas duras (casca de pistache, amêndoa e noz), polpa de frutas e grãos de café (HEIDARINEJAD *et al.*, 2020; HOPPEN, 2017).

Diante deste cenário, o Brasil se destaca com 597 milhões de toneladas de biomassa lignocelulósica (NOBREGA, 2021) oriundas do cultivo de produtos agrícolas em seus 72 milhões de hectares de terras cultivadas (IBGE, 2022).

3.8 Produção de carvão ativado (CA)

O CA é obtido através de duas etapas básicas: a ativação e a carbonização pela pirólise do precursor (JUNIOR, 2014). A ordem em que estas etapas acontecem depende das características finais desejadas para o carvão.

3.8.1 Pirólise

A pirólise consiste na carbonização do precursor em atmosfera inerte e temperatura superior a 200 °C (CLAUDINO, 2003). Este processo provoca alterações nos componentes e morfologia do precursor resultando nos três produtos descritos a seguir (KANTARELIS; YANG; BLASIAK, 2013):

- um resíduo sólido (que consiste principalmente de carbono e cinzas) conhecido como carvão;
- gases (principalmente CO, CO₂, CH₄, H₂ e outros hidrocarbonetos leves);
- vapores/líquidos conhecidos como bio-óleo (principalmente oxigenados, aromáticos, água, produtos de baixo grau de polimerização, alcatrões, etc.).

Há diferentes variações da classificação dos processos de pirólise como os apresentados por Kantarelis, Yang e Blasiak (2013), mas genericamente a pirólise pode ser classificada como pirólise lenta ou pirólise rápida. A pirólise lenta caracteriza-se por uma taxa de aquecimento menor que 10 °C/min e uma duração típica de horas ou dias, seu produto principal é o carvão, com rendimento acima de 30%. A pirólise rápida caracteriza-se por uma taxa de aquecimento maior que 10 °C/s e seu principal produto é o bio-óleo, com rendimento acima de 50% (KANTARELIS; YANG; BLASIAK, 2013; KRASUCKA *et al.*, 2021).

As características do carvão obtido na pirólise são influenciadas pela natureza do precursor e condições da pirólise (taxa de aquecimento, temperatura final e tempo de residência) (CLAUDINO, 2003). Deste modo, a seleção da matéria-prima precursora e a manipulação das condições de pirólise resultam em um carvão feito sob medida para a adsorção de uma substância alvo e, portanto, adequado para aplicações ambientais (LI *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2014).

3.8.2 Ativação

A ativação do carvão é qualquer processo físico ou químico a que a matéria-prima ou o material carbonizado é submetido com o objetivo de aumentar a sua capacidade de adsorção sendo aplicados e agindo de diferentes maneiras. Em essência, os processos de ativação provocam alterações na superfície e estrutura dos poros do carvão.

A ativação física é o processo mais aplicado na indústria e tem início ainda durante a pirólise sob temperaturas de 400 °C a 800 °C, seguida de uma segunda etapa conduzida em temperaturas mais elevadas (> 900 °C) onde o carvão é exposto a gases oxidantes como vapor

de água, CO₂ ou uma mistura de ambos que produz reações de gaseificação que resulta em um carvão com porosidade mais desenvolvida (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Na ativação química, um ácido, base ou sal, chamado agente ativante, é impregnado na matéria-prima do carvão antes da pirólise, onde atua como agente desidratante durante a carbonização (em temperaturas de 400 °C a 700 °C), o que aumenta a quantidade de poros no produto final (SCHULTZ, 2016). Entre as substâncias mais comuns usadas na ativação química, destacam-se o cloreto de zinco (ZnCl₂), o ácido fosfórico (H₃PO₄), o ácido sulfúrico (H₂SO₄), o hidróxido de sódio (NaOH), o hidróxido de potássio (KOH), etc. (LEHMANN; JOSEPH, 2009; SCHULTZ, 2016).

Além da distribuição e aumento de poros, a ativação química também influencia na presença de grupos funcionais na superfície (CHENG *et al.*, 2021) que pôde ser verificada através do aumento do conteúdo de carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S) e redução do conteúdo de oxigênio em carvões brutos obtidos de casca de arroz e esterco suíno no estudo conduzido por Chen *et al.* (2018).

Segundo Schultz (2016), a ativação química apresenta como vantagens sobre a ativação física um maior rendimento de carvão ativado, necessidade de menores temperaturas de pirólise e tempo de ativação que, por sua vez, demandam menos energia.

3.9 Caroço do açaí (*Euterpe oleracea* M.) como matéria-prima para carvão ativado

Euterpe oleracea Mart. é uma palmeira nativa de diversas áreas da Amazônia, sendo uma das espécies mais abundantes e que produz o fruto comestível bastante apreciado na região (BERNI, 2020). A palmeira é popularmente conhecida como açaizeiro e o seu fruto, açaí, destaca-se como um importante alimento para as populações locais. As maiores e mais densas populações desta palmeira estão localizadas ao longo do estuário do Rio Amazonas, adaptadas às elevadas condições de temperatura, precipitação pluviométrica e umidade do ar (HOMMA *et al.*, 2005).

O açaí tem ganhado participação no mercado nacional cada vez maior e constitui a base de renda de muitas famílias (TEIXEIRA *et al.*, 2013). Porém, a exploração deste fruto ainda é majoritariamente voltada à retirada e comercialização da sua polpa, que corresponde a 15% de sua massa total (MOREIRA; SOUSA, 2020). O endocarpo do açaí (caroço), considerado um subproduto da extração da polpa, corresponde a 85% de sua massa total e tem sido aproveitado na produção de cosméticos, fibras em móveis, placas acústicas, compensados, extração de óleo

comestível, fitoterápicos, ração animal, carvão vegetal e adubo orgânico (HOMMA *et al.*, 2005). Contudo, o reaproveitamento deste resíduo ainda não ocorre de forma significativa (MONTEIRO; COSTA; PINHEIRO, 2017).

Em 2020, o Brasil produziu 220.489 toneladas de açaí, onde o Pará aparece como o maior produtor sendo responsável por 67,9% desta quantidade. O Amapá é o quinto maior produtor, sendo responsável 1,3% do total, ou seja, 3.067 toneladas (IBGE, 2022).

É importante salientar que a população amazônica realiza consumo diário do açaí, em sua forma mais conhecida na região, chamada “vinho” – que é a polpa diluída em água, que forma um líquido viscoso consistente. O açaí nesta forma é normalmente comercializado em estabelecimentos conhecidos como bateadeiras. Na principal forma de organização das bateadeiras, o fruto do açaí processado e o vinho comercializado no mesmo ponto comercial.

Monteiro, Costa e Pinheiro (2017), destacam que, em Belém, esta comercialização resulta em grande quantidade de caroços que são coletados junto ao lixo doméstico e destinados ao lixão municipal. Destacam ainda que os sacos de caroços poluem as calçadas e o descarte inadequado feito em canais causa alagamentos e assoreamento. Embora a referida pesquisa tenha sido realizada em Belém, esta é uma situação que ocorre em todas as cidades da Amazônia onde o açaí é consumido. De forma geral, a maior parte da massa do fruto do açaí é transformada em resíduo que nem sempre é descartado de forma adequada.

Já foi reportado que o endocarpo do açaí é composto por 53,20% de celulose, 12,26% de hemicelulose e 22,30% de lignina (NOBRE, 2017). Contudo, a composição desta biomassa pode ser influenciada por fatores genéticos, condições de cultivo e sazonalidade do clima (Oliveira *et al.* 2021; Bufalino *et al.* 2018; Nobre, 2017), mas isso se constitui em variabilidade natural característica de materiais lignocelulósicos. Oliveira *et al.* (2021) conduziram análise de amostras dos caroços de açaí e obtiveram os dados de análise centesimal e composição química apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise centesimal e composição química do endocarpo de açaí. Fonte: (OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Análise centesimal	
Umidade	10,00%
Voláteis	63,00%
Carbono fixo	26,00%

Tabela 3 (Continuação) – Análise centesimal e composição química do endocarpo de açaí.
 Fonte: (OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Cinzas	1,00%
Composição química	
Elemento	Quantidade (%)
Carbono (C)	46,72 ± 0,50
Hidrogênio (H)	5,18 ± 0,17
Oxigênio (O)	47,42 ± 0,65
Nitrogênio (N)	0,68 ± 0,03
Enxofre (S)	Não detectado

Neste estudo de Oliveira *et al.* (2021) não foi possível detectar a quantidade de enxofre (S), mas Sato *et al.* (2019) e Nobre (2017) detectaram 0,22% e 0,25%, respectivamente.

Os voláteis são gases condensáveis que são eliminados quando a matéria é aquecida à uma temperatura padrão, sendo que temperatura depende da metodologia de análise adotada (BUFALINO *et al.*, 2018). Junto aos voláteis, o carbono fixo e cinzas influenciam na qualidade do carvão, de modo que elevados teores de carbono fixo e baixos de cinzas são desejáveis para a produção deste material (NOBRE, 2017).

A quantidade de carbono (C) observada no endocarpo do açaí é característica de um bom precursor para carvão ativado (NOBRE, 2017) que, por sua vez, está associado ao alto teor de carbono fixo observado que influencia no teor de lignina que é mais resistente a degradação térmica. Desse modo, os caroços de açaí constituem um material rico em carbono, disponível, e com elevado potencial de aproveitamento na produção de carvão ativado.

Conhecer as quantidades de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) é importante para, a partir da fórmula química, poder estimar o rendimento das reações químicas complexas e liberação de gases que ocorrem durante a pirólise (OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Há trabalhos que já avaliaram o desempenho de carvão ativado obtido a partir do caroço do açaí e mostraram desempenho satisfatório na adsorção de diferentes substâncias contaminantes sob diferentes métodos de ativação. Este é o caso da pesquisa de Berni *et al.* (2019) que avaliou a adsorção dos antibióticos amoxicilina e cefalexina, Sousa *et al.* (2021) que

avaliou a adsorção de verde malaquita e Queiroz *et al.* (2020) que avaliou a adsorção de íons metálicos. Nestes estudos foram usados carvões ativados quimicamente com KOH, NaOH e H₃PO₄. Sato *et al.* (2019) também produziu carvões sem ativação a partir do endocarpo de açaí para estudo da aplicação em remediação do solo.

3.10 Adsorção de antibióticos em carvão ativado

Os antibióticos são uma das classes de fármacos que mais preocupam por serem substâncias pouco biodegradáveis e terem elevado potencial de bioacumulação no ambiente. Embora os efeitos da presença destas substâncias em recursos hídricos sobre a saúde humana ainda sejam controversos, não resta dúvidas de sua influência sobre a ictiofauna e na seleção de agentes patogênicos resistentes (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; LIMA *et al.*, 2017).

As principais fontes de entrada destas substâncias no ambiente são os efluentes da indústria farmacêutica, o descarte feito de maneira inadequada em unidades de saúde e os efluentes domésticos, pois parte dos antibióticos não metabolizados por humanos são excretados nas fezes e urina (BERNI *et al.*, 2019). Outro fator de preocupação é que estas substâncias apresentam a mesma concentração antes e após o tratamento realizado em estações de tratamento de esgoto, indicando que os métodos convencionais de tratamento de efluentes não são eficientes na remoção destes compostos (BERNI *et al.*, 2019).

Deste modo, é extremamente importante que os antibióticos sejam removidos antes de lançar águas residuais no ambiente, mas este processo de remoção geralmente envolve alto custo (AHMED *et al.*, 2015). É neste contexto que o estudo e desenvolvimentos de métodos eficazes e de baixo custo para remoção de antibióticos ganha destaque.

A adsorção tem sido amplamente estudada na remoção de diversos poluentes orgânicos, incluindo antibióticos, e tem se mostrado eficiente, de baixo custo quando comparado a outros métodos, ambientalmente segura e de fácil manipulação (CHEN *et al.*, 2018). Diferentes métodos de adsorção têm sido empregados na remoção de antibióticos, entre os quais Ahmed *et al.* (2015) destacam nanotubos de carbono, argila mineral (bentonita), resinas de troca iônica e carvão ativado. Este último se destaca em relação aos demais materiais pela relativa facilidade de obtenção de matérias-primas a serem usadas como precursoras. Como já mencionado, tais matérias-primas podem ser resíduos agrícolas e da agroindústria, o que torna o carvão ativado obtido nesta condição a alternativa mais barata em comparação com a outras citadas e aos carvões ativados comerciais.

A tetraciclina é um antibiótico amplamente usado em humanos e animais para tratamento de uma gama de infecções e têm sido detectados em águas residuais em concentrações elevadas devido ao grande uso e prescrições de ambos (DAI *et al.*, 2020; REZENDE *et al.*, 2019). Neste sentido, o carvão ativado de diferentes matérias-primas tem sido empregado para avaliar a remoção destas substâncias em diferentes condições. Dentre as diferentes matérias-primas empregadas na produção de CA para adsorção de tetraciclina, já foi relatado o uso de palha de arroz, esterco suíno, casca de banana, pneus, entre outros. (ACOSTA *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2018; DAI *et al.*, 2020; PROVENZI *et al.*, 2020). Outras matérias-primas também têm sido empregadas na produção de carvão ativado para adsorção de outros antibióticos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no laboratório do Núcleo de Engenharia e Materiais Sustentáveis (NEMAS) da Universidade do Estado do Amapá (UEAP) e no Núcleo Tecnológico de Engenharia de Produção (NTE), da UEAP.

4.1 Adsorvato

O adsorvato usado neste trabalho foi o antibiótico tetraciclina (TC) (fórmula molecular: $C_{22}H_{24}O_8$; peso molecular: 444,43 g/mol; CAS N°: 60-54-8; pureza > 98%) adquirido da empresa Sigma-Aldrich. Foi preparado 1,0 L de solução estoque de concentração 300 mg/L diluída em água destilada e álcool etílico a 1 % para solubilizar. A solução foi armazenada a aproximadamente 4 °C e protegida da luz.

A curva padrão da tetraciclina foi obtida por meio de soluções aquosas com concentrações variando de 0,5 a 28 mg/L e leitura da absorbância das soluções na faixa UV/vis em espectrofotômetro (marca BEL Photonics, modelo UV-M51).

4.2 Reagentes

Os reagentes que foram usados na impregnação da matéria-prima, neutralização dos carvões ativados e para ajuste de pH de soluções. São eles: ácido fosfórico (H_3PO_4 , 85%, Synth), preparado na concentração de 1,0 mol/L, hidróxido de potássio (KOH, 85%, Synth) preparado na concentração de 1,0 mol/L, hidróxido de sódio (NaOH, 98%, Synth) preparado nas concentrações de 1,0 mol/L e 0,1 mol/L e ácido clorídrico (HCl, 37%, Synth) preparado nas concentrações de 1,0 mol/L e 0,1 mol/L.

4.3 Adaptação do forno mufla

Para a realização da pirólise nesta pesquisa, foi feita a adaptação do forno mufla (marca MYLABOR, modelo FM1200).

Um reator cilíndrico feito em aço inox foi fabricado para ser acomodado horizontalmente no interior da mufla e um tubo, também de aço inox, acoplado à tampa do reator atua como exaustor dos gases resultantes da pirólise. Dessa maneira, para minimizar os a emissão de gases e fumaça, foi acoplado um condensador feito em aço inox por onde circula a água resfriada em banho ultratermostático (marca MYLABOR, modelo SSDu-20 L). Um kitassato de 1,0 litro é encaixado à saída do condensador para coletar o líquido pirolenhoso resultante da carbonização. A depender da quantidade de gases gerados durante a pirólise, pode-

se recorrer à combustão dos gases não-condensáveis por meio de uma centelha dada à saída do kitassato com isqueiro ou outro dispositivo semelhante.

A função deste conjunto adaptado à mufla é obter uma atmosfera pobre em oxigênio para realizar a pirólise. A Figura 6 mostra o forno mufla pronto após as adaptações, onde foi acrescentado um condensador por onde circula água resfriada em um banho ultratermostático.



Figura 6 – Forno mufla adaptado para pirólise. Fonte: autor, 2023.

4.4 Carvão ativado

Nesta etapa, foram seguidas, de forma combinada, as metodologias empregadas por Berni (2020) e Sousa *at al.* (2021). Os caroços de açaí que foram usados como matéria-prima precursora do carvão ativado foram coletados em um ponto de comercialização do vinho do açaí na cidade Macapá. Inicialmente os caroços recém-processados passaram por lavagem em água corrente a fim de eliminar resíduos de fibra e polpa resultantes do processo de despulpamento. Em seguida, o material passou por secagem por 24 horas a 100 °C em uma estufa (marca SOLAB, modelo SL-102) e foi obtido aproximadamente 7,36 kg de biomassa composta pelos caroços ainda inteiros que foi armazenada em sacolas plásticas para facilitar a estocagem e o transporte.

4.4.1 Moagem e peneiramento da biomassa

O objetivo desta etapa foi separar as fibras dos caroços e padronizar a granulometria do precursor entre 1,0 mm e 2,0 mm.

Inicialmente, os caroços inteiros foram moídos em um moinho de martelo da (marca SOLAB, modelo SL-33) com o objetivo de quebrá-los para facilitar a separação das fibras do restante da biomassa. O material obtido no moinho de martelos foi peneirado em um conjunto de quatro peneiras com aberturas 9,50 mm, 5,0 mm, 4,75 mm e 2,36 mm com o objetivo de concluir a separação das fibras e reter os caroços que eventualmente não foram quebrados ou que resultaram em um grão pouco moído. Assim, todo material retido nas peneiras de 9,45 mm e 5,00 mm foi retirado e o passante nas peneiras de 5,00 mm, 4,75 mm e retido na peneira de 2,36 mm foi aproveitado em novo processo de moagem. A Figura 7 mostra os materiais resultantes do processo neste ponto.



Figura 7 – Material separado no peneiramento. Fibras (esquerda), retirado do processo (meio) e material aproveitado nas etapas seguintes (direita). Fonte: autor (2023).

Este processo resultou em aproximadamente 5,17 kg de biomassa de caroço de açaí que foi separada igualmente em três sacolas plásticas e nomeadas por lote 1, lote 2 e lote 3 com cada uma contendo aproximadamente 1,72 kg (Figura 8). Deste ponto em diante, os três lotes foram submetidos, separadamente, ao mesmo processo.



Figura 8 – Matéria-prima separada em lotes. Fonte: autor, 2023.

A seguir, os três lotes foram triturados usando um moedor (marca Botini, modelo B07DD173K1) para diminuir ainda mais o tamanho dos grãos. Cada lote foi passado duas vezes no moedor com o objetivo de aumentar a quantidade de material na granulometria desejada.

Finalmente, os três lotes passaram separadamente por peneiramento em peneiras de 2,0 mm e 1,0 mm. O conjunto de peneiras com fundo era alimentado com aproximadamente 300 g de biomassa e agitado em um agitador de peneiras (marca Retsch, modelo AS 200) em uma amplitude de agitação contínua de 2,2 mm durante três minutos. O material passante na peneira de 2,0 mm e retido na de 1,0 mm foi separado para prosseguir para a impregnação do agente ativante.

4.4.2 Impregnação do agente ativante

A fim de obter dois carvões ativados diferentes, o material precursor passou por dois processos de ativação química distintos separadamente, sendo: um básico com hidróxido de potássio (KOH 1,0 mol/L) e outro ácido com ácido fosfórico (H_3PO_4 1,0 mol/L). Em ambos os processos, 25 g da massa da matéria-prima foi mergulhada em 100 mL da solução do agente ativante (proporção 1:4 $m_{\text{precursor}}:V_{\text{ativante}}$) em frascos Erlenmeyer de 250 mL. Em seguida os frascos foram agitados por 6 h à 140 rpm em uma incubadora shaker (marca SOLAB, modelo SL-223) sob a temperatura de 25 °C.

Foram usados 11 frascos Erlenmeyers para se obter 275 g da matéria-prima impregnada. Em seguida, o material passou por processo de filtração à vácuo e secagem a 105 °C em estufa durante 24 horas.

4.4.3 Pirólise/Ativação

A biomassa impregnada quimicamente foi submetida à pirólise em um processo que durou aproximadamente 3 horas. As temperaturas de pirólise adotadas neste trabalho foram de 400 °C, 600 °C e 800 °C e um tempo de residência de 1 hora. Para cada temperatura de pirólise, foram estabelecidos três patamares de temperatura anteriores e um tempo de residência de 10 minutos em cada um com o objetivo de promover a carbonização mais homogênea possível.

Cabe destacar que a soma dos tempos de cada patamar, que corresponde 1 hora e 30 minutos não coincide com o mencionado tempo total de aproximadamente 3 horas da pirólise por conta de imprecisões do controlador de temperatura da mufla que não permite o controle da rampa de aquecimento com exatidão, especialmente para temperaturas até 400 °C. A Tabela 4 detalha este processo.

Tabela 4 – Descrição dos patamares e respectivos tempos de residência.

1° patamar (10 minutos)	2° patamar (10 minutos)	3° patamar (10 minutos)	4° patamar (60 minutos)
100 °C	200 °C	300 °C	400 °C
300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
500 °C	600 °C	700 °C	800 °C

Cabe destacar que a soma dos tempos de cada patamar, que corresponde 1 hora e 30 minutos não coincide com o mencionado tempo total de aproximadamente 3 horas da pirólise por conta de imprecisões do controlador de temperatura da mufla que não permite o controle da rampa de aquecimento com exatidão, especialmente para temperaturas até 400 °C.

Considerando dados de rendimento da pirólise de testes prévios realizados em mufla em cadinhos com tampas, as carbonizações a 400 °C, 600 °C e 800 °C têm rendimento aproximado de 35%, 24 % e 19%, respectivamente. Desta forma, as massas de precursor foram separadas em quantidades diferentes para a pirólise a fim de se obter aproximadamente 20 g de cada tipo de carvão ativado nas três temperaturas mencionadas.

Parte da matéria-prima, sem tratamento de agente ativante, que foi retirada no peneiramento para padronização da granulometria entre 1,0 mm e 2,0 mm, também passou pelo mesmo processo de pirólise. Contudo, neste caso, optou-se pela pirólise somente da matéria-prima do lote 1, pois não foram feitos ensaios de adsorção com este carvão e ele serviu somente para que características químicas dos carvões ativados fossem comparadas com as suas.

4.4.4 Neutralização e lavagem dos carvões

O carvão ativado quimicamente foi submetido ao processo de neutralização onde o carvão ativado com H₃PO₄ foi mergulhado em solução de NaOH 1,0 mol/L e o carvão ativado com KOH foi mergulhado em solução de HCl 1,0 mol/L à uma razão de 20 g/L em frascos Erlenmeyers de 250 mL. Foram usados 10 Erlenmeyers nos dois casos de modo que em cada frasco foi adicionado 2,0 g de carvão e 100 mL de solução. As soluções com os carvões foram mantidas sob agitação de 140 rpm na incubadora shaker durante 6 horas sob 25 °C. Após este tempo, o conteúdo dos Erlenmeyers foi filtrado e os carvões levados à estufa para secagem à 105 °C por 24 horas.

A seguir, com o objetivo de eliminar o excesso de reagente dos carvões, eles foram submetidos à um processo de lavagens sucessivas com água destilada aquecida a 90 °C até o pH da água na saída ser igual a 6,0 ou se apresentar constante. Um máximo de 20 g de carvão era adicionado ao funil de porcelana que foi encaixado em um kitassato de 1,0 L, ao qual foi conectado a bomba a vácuo para forçar a passagem de água que era despejada sobre o carvão de forma homogênea usando um Becker de 250 mL. A cada 500 mL, a água era retirada do kitassato e o pH medido para averiguar se ainda era necessário prosseguir com a lavagem.

A água foi aquecida em banho Dubnoff (marca SOLAB, modelo SL-157) e o pH foi medido com pHmetro (marca Gehaka, modelo PG1800).

Finalmente, o carvão ativado lavado foi seco em estufa a 110 °C por 24 horas e foi estabelecida a seguinte nomenclatura: CA4, CA6 e CA8 para os carvões ativados com H₃PO₄ e carbonizados a 400 °C, 600 °C e 800 °C, respectivamente; CB4, CB6 e CB8 para os carvões ativados com KOH e carbonizados a 400 °C, 600 °C e 800 °C, respectivamente. Os carvões sem ativação (carvão vegetal) foram nomeados CV4, CV6 e CV8 no caso das carbonizações à 400 °C, 600 °C e 800 °C, respectivamente.

4.5 Ensaios de adsorção

A fim de avaliar a influência do pH da solução de tetraciclina, definir o tempo de contato e identificar o carvão que apresentaria o melhor desempenho na remoção do antibiótico em solução aquosa, foram realizados ensaios de adsorção onde 0,1500 g do adsorvente foram adicionados em 15 mL de solução de tetraciclina com concentração a 30 mg/L em Erlenmeyers de 25 mL, que foram cobertos com papel alumínio para proteger da luz.

Os pH das soluções de tetraciclina foram ajustados em 3 e 9 com ácido clorídrico (HCl 0,1 mol/L) e hidróxido de sódio (NaOH 0,1 mol/L), respectivamente e os ensaios foram realizados em triplicata na incubadora shaker sob agitação de 200 rpm a 25 °C durante 48 horas.

A capacidade de adsorção e eficiência na adsorção da tetraciclina pelos carvões ativados foram determinadas, conforme as equações

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (1)$$

e

$$E(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} 100 \quad (2)$$

Onde, q é a quantidade de tetraciclina adsorvida pelo carvão; C_i e C_f as concentrações inicial e final de tetraciclina na solução; V o volume da solução e m a massa de carvão utilizada no ensaio e $E(\%)$ a eficiência dada em percentual de tetraciclina removida da solução aquosa.

As concentrações inicial e final das soluções foram determinadas por meio da leitura do espectro na faixa do ultravioleta, no comprimento de onda 275 nm, por um espectrofotômetro marca Bel Photonics, modelo UV-M51. Para isso, a curva padrão foi construída dentro do comprimento de onda informado com padrões de solução a 0,5, 6,0, 11,5, 17,0, 22,5 e 28 mg/L e aplicado a Lei de Lambert-Beer para determinar a concentração analisada em determinada faixa da curva.

O carvão que apresentou o melhor desempenho nesta etapa foi utilizado nos estudos de cinética e isotermas de adsorção.

4.6 Planejamento fatorial misto

Para realização dos ensaios de adsorção e análise estatística dos dados, foi aplicado o planejamento misto ($3^1 \times 2^2$) onde buscou-se avaliar a influência dos fatores agente ativante (Atv), temperatura de pirólise (T_P) e pH da solução de tetraciclina. Neste modelo, um fator é mantido fixo enquanto varia-se outros dois a fim de avaliar a influência das diferentes combinações sobre a capacidade adsorptiva e eficiência na remoção da tetraciclina no caso deste estudo. Portanto, os valores das variáveis em análise foram na temperatura de pirólise: 400, 600 e 800 °C; no agente ativante: KOH e H₃PO₄, ambos a 1 mol/L e no pH: 3 e 9, sendo as respostas capacidade de adsorção (q_e (mg/g)) e eficiência de remoção (E (%)).

Com os resultados dos ensaios, a avaliação dos modelos estatísticos foi aplicada com a ANOVA em que os pressupostos foram verificados, primeiramente, nos testes de normalidade, homocedasticidade e independência dos resíduos do modelo conforme validação se p-valor >5%. Sendo ajustado e validado, o modelo seguiu com a ANOVA para identificação das variáveis influentes sob o aceite do p-valor <0,05. Assim, identificados as preditoras, realizou-se o teste de comparação múltiplas das médias por Tukey, para determinação dos valores que possuem maior ou menor efeito entre as demais. Toda a avaliação foi feita por meio de linguagem R (v. 4.2.2) no interpretador desta linguagem RStudio (v. 2023.6.0.421) disponível em <https://dailies.rstudio.com/version/2023.06.0+421.pro1/> (acesso em 10/01/2024).

4.7 Estudo da cinética de adsorção

Os ensaios de cinética de adsorção foram realizados em duplicata na incubadora shaker sob agitação de 200 rpm sob 25 °C durante 168 horas (7 dias), onde 0,1500 g de carvão foram adicionados em 15 mL de solução de tetraciclina com concentração a 30 mg/L em Erlenmeyers de 25 mL que foram cobertos com papel alumínio para proteger da luz. A solução de tetraciclina teve o pH ajustado para 3,0 – determinado conforme os ensaios de adsorção e análise estatística descritos nas seções 4.5 e 4.6, respectivamente. Na sessão 5.7 do capítulo 5 (Resultados e Discussões) é detalhada a análise que justifica a escolha deste pH.

As leituras das concentrações presentes nas soluções em contato com carvão foram feitas no espectrofotômetro por meio de uma alíquota da solução que era retirada e filtrada em tempos predeterminados de 12, 24, 48, 72, 120 e 168 horas.

As modelagens de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula foram utilizadas para verificar qual comportamento difusivo do adsorvato ao longo do tempo é predominante e, assim, compreender tais características fenomenológicas. Novamente os ajustes dos modelos também foram feitos por meio de linguagem R.

4.8 Estudo do equilíbrio de adsorção

No experimento de equilíbrio de adsorção, também realizado em duplicata, variou-se a concentração da tetraciclina em solução aquosa (5, 15, 30, 60, 150, 300 mg/L). Novamente 0,1500 g de carvão ativado foi adicionado em 15 mL de solução com pH 3,0 em Erlenmeyers de 25 mL cobertos com papel alumínio e mantidos sob agitação de 200 rpm a 25 °C na incubadora shaker por 168 horas.

Decorridas as 168 horas, as amostras foram filtradas e uma alíquota da solução foi retirada para determinação da concentração no espectrofotômetro. A quantidade de tetraciclina adsorvida é novamente determinada pela Equação 1. A partir desses dados, os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foram utilizadas para avaliar a disposição de formação de camadas durante o processo de adsorção do contaminante e, a depender do modelo, determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente no adsorvato. Como o anterior, os ajustes dos modelos foram feitos com o uso da linguagem R.

4.9 Caracterização do carvão ativado

Os carvões ativados e a matéria-prima carbonizada foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para obter informações sobre os grupos funcionais e composição do material.

4.9.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A FT-IR foi realizada utilizando a técnica de refletância total atenuada (ATR) em equipamento Spectrum Two, da marca Perkin Elmer Instruments localizado na Polícia Científica do Amapá.

As amostras foram maceradas até se tornarem pó e posteriormente secas em estufa a 105 °C durante 24 horas. A análise se deu na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Moagem e peneiramento da biomassa

Após o extenso processo de moagem e peneiramento os lotes 1, 2 e 3 ficaram com 1,00 kg, 0,90 kg e 0,87 kg, respectivamente da matéria-prima em granulometria padronizada entre 1,0 mm e 2,0 mm.

5.2 Impregnação da matéria-prima com o agente ativante

Para impregnação do agente ativante, 275 g da matéria-prima de cada lote foi mergulhada e mantida sob agitação na solução do agente ativante. Após filtragem e secagem a 105 °C observou-se que o material submerso em KOH apresentou massa final menor do que 275 g, ao passo que isto não ocorreu com as amostras mergulhadas em H₃PO₄. Esta perda de massa nas amostras mergulhadas em KOH pode estar associada ao processo de degradação da hemicelulose (PEDRAZZI *et al.*, 2019).

5.3 Pirólise

Os carvões ativados com ácido e base apresentaram rendimentos gravimétricos diferentes para uma mesma temperatura. Primeiramente isto se deve à forma como cada agente ativante atua sobre a matéria-prima, degradando-a em maior ou menor intensidade durante a impregnação e o impacto disto sobre pirólise, depois, a forma como o calor da carbonização atua sobre o sistema também é determinante.

O rendimento gravimétrico dos carvões ativados com KOH ainda foi impactado pelo fato de eles apresentarem os grãos grudados após a pirólise, como pode ser observado na Figura 9.



Figura 9 – Carvão ativado com KOH após ser retirado do reator. Fonte: autor, 2023.

Este aspecto impactou o rendimento dos carvões ativados porque os grãos tiveram que ser separados por meio de debulhamento feito com as mãos protegidas por luvas, mas que ficava

impraticável conforme este processo ia se aproximando do núcleo de massa agregada devido ao aumento de resistência ao debulhamento. A partir deste ponto, o processo foi conduzido com auxílio de gral com pistilo com o objetivo de vencer esta resistência do material e separar ainda mais os grãos. Ao fim, este processo gerou perda de massa de carvão ativado com KOH devido a formação de um pó que foi separado em peneira.

Para o cálculo do rendimento gravimétrico, foi usada a relação

$$R(\%) = \frac{m_{\text{carvão}}}{m_{\text{biomassa}}} 100 \quad (3)$$

Onde $R(\%)$ é o rendimento do processo em porcentagem, $m_{\text{carvão}}$ é a massa final de carvão ativado e m_{biomassa} é a massa de biomassa antes da pirólise.

As Tabelas 5, 6 e 7 apresentam os rendimentos de cada carvão após a pirólise e o debulhamento, no caso dos carvões ativados com KOH. Como já mencionado, no caso do carvão sem ativação foi feita a pirólise somente do lote 1.

Tabela 5 – Rendimentos dos carvões sem ativação.

Rendimento dos carvões sem ativação	
Temperatura de pirólise	Lote 1
400 °C	36%
600 °C	29%
800 °C	26%

Tabela 6 – Rendimentos dos carvões ativados com H₃PO₄.

Rendimento dos carvões ativados com H₃PO₄			
Temperatura de pirólise	Lote 1	Lote 2	Lote 3
400 °C	52%	51%	52%
600 °C	43%	44%	45%
800 °C	39%	38%	39%

Tabela 7 – Rendimentos dos carvões ativados com KOH.

Rendimento dos carvões ativados com KOH			
Temperatura de pirólise	Lote 1	Lote 2	Lote 3
400 °C	19%	18%	16%
600 °C	14%	12%	13%
800 °C	11%	11%	10%

5.4 Neutralização e lavagem dos carvões

Os carvões ativados com ácido e com base passaram pelo processo de neutralização descrito na subseção 4.3.4 e após secagem a 105 °C, passaram por um processo de sucessivas lavagens com água destilada a fim de remover o excesso de reagente de suas superfícies. Estabeleceu-se que as lavagens seriam interrompidas quando o pH da água de saída atingisse o valor 6,0 ou permanecesse constante.

Nos carvões ativados com H_3PO_4 , o pH da água de saída da lavagem só atingiu 6,0 no caso daqueles carbonizados a 600 °C, nos demais casos deste tipo de ativação, o pH estabilizou em torno de 9,0. Já nos carvões ativados com KOH, em todos os casos o pH da água de saída da lavagem foi estabilizado em torno de 4,0 e não houve perda significativa de massa dos carvões nesta etapa.

5.5 Caracterização das amostras

5.5.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As Figuras 10, 11 e 12 apresentam os espectros de FT-IR obtidos para o carvão vegetal (CV) – isto é, sem ativação – o carvão ativado com H_3PO_4 (CA) e o carvão ativado com KOH (CB) obtidos pela pirólise à 400, 600 e 800 °C, respectivamente. Os algarismos 4, 6 e 8 após as siglas indicam as temperaturas de pirólise de 400, 600 e 800 °C, respectivamente.

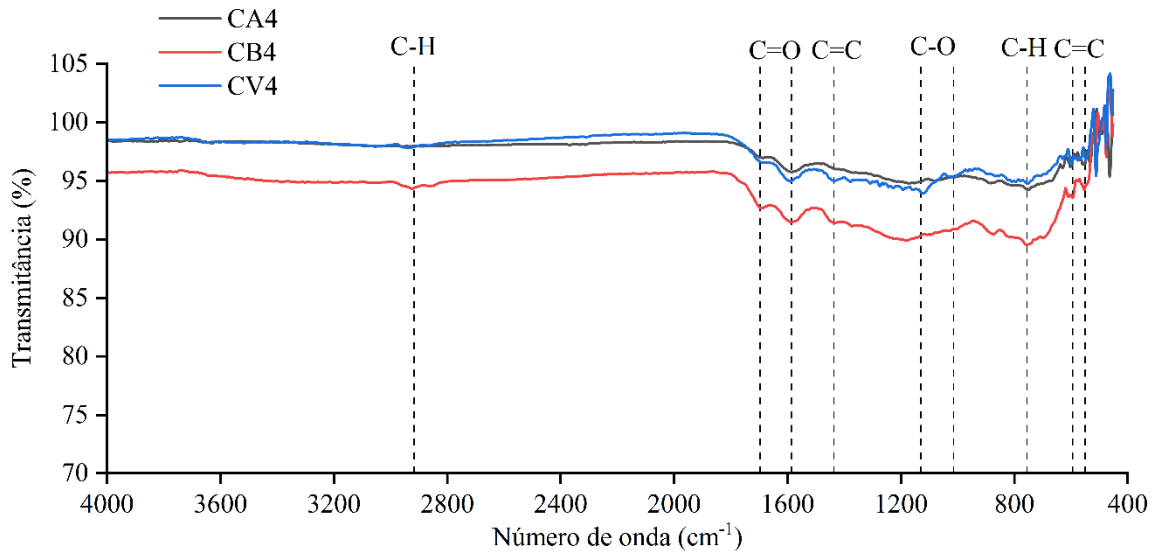


Figura 10 – Espectro FT-IR dos carvões pirolisados à 400 °C.

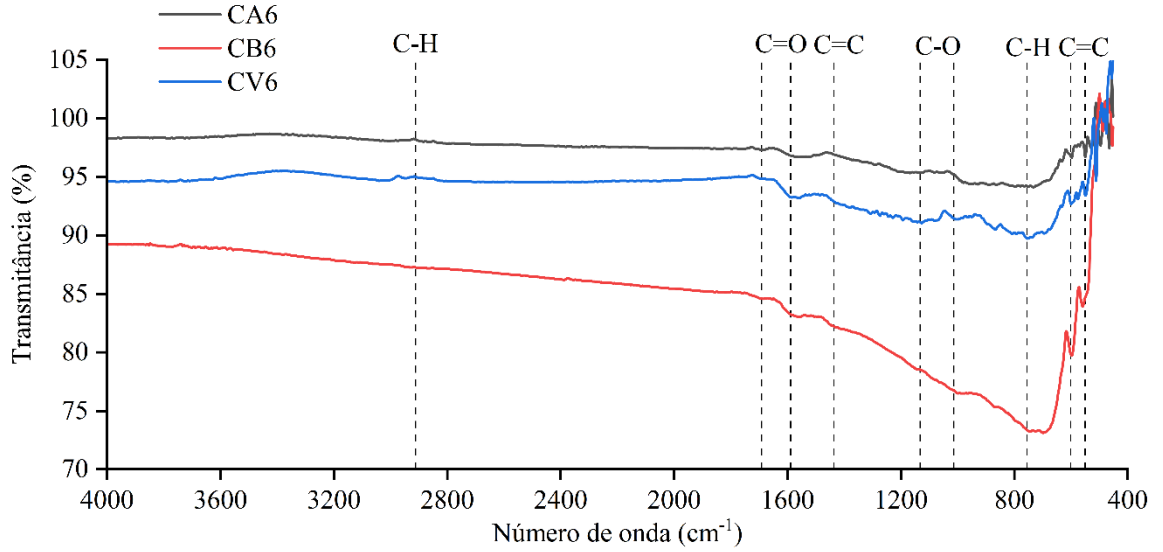


Figura 11 – Espectro FT-IR dos carvões pirolisados à 600 °C.

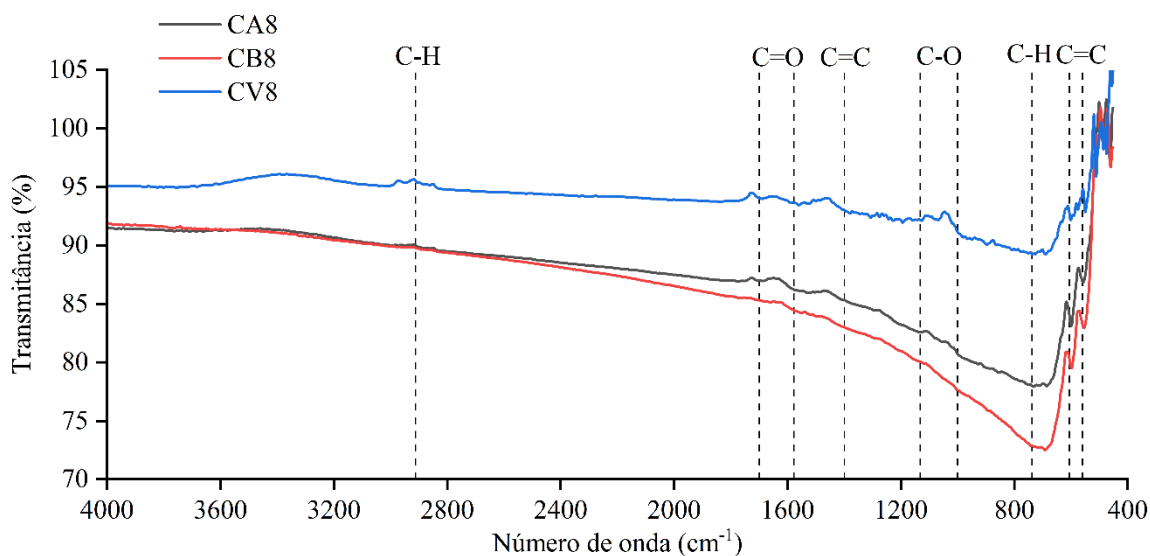


Figura 12 – Espectro FT-IR dos carvões pirolisados à 800 °C.

Os espectros dos carvões ativados com KOH à 600 e 800 °C (Figuras 11 e 12) diferem significativamente dos demais espectros e dos obtidos por Zavarize (2021a), Pessôa *et al.* (2019) e Do Nascimento *et al.*, (2021). As bandas sutis observadas em torno de 3500 cm^{-1} em todos os carvões, atribuídas a ligações O-H de moléculas de água também são significativamente diferentes das observadas por estes autores.

Adotando os carvões vegetais como referência, foram identificadas as principais bandas dos espectros de FT-IR (Tabela 8) para fins de comparações com os carvões ativados e avaliar como o agente ativante e a temperatura de pirólise possivelmente influenciaram as modificações nos materiais resultantes.

Tabela 8 – Identificação de vibrações características dos picos individuais nos espectros de FT-IR.

Número de onda (cm^{-1})	Características vibracionais	Característica funcional	Fonte
2912	Alongamento C-H assimétrico	Alifático	ZHU <i>et al.</i> , (2014a)
1700	Alongamento C=O	Carbonila	ZHU <i>et al.</i> , 2014b)
1600	C=C aromático	Carbonila	QUEIROZ <i>et al.</i> , (2020)

Tabela 8 (Continuação) - Identificação de vibrações características dos picos individuais nos espectros de FT-IR.

1436	C=C aromático	C aromático, indicativo de lignina	DO NASCIMENTO <i>et al.</i> (2021); ZHU <i>et al.</i> (2014a)
1132	Alongamento C-O	Álcoois, fenóis, ácidos, éteres ou ésteres	BERNI (2020)
1018	Alongamento C-O	Característico de materiais lignocelulósicos	OLIVEIRA <i>et al.</i> , (2016)
756	Flexão C-H	Deformação de C-H aromático fora do plano	ZHU <i>et al.</i> , (2014a)
592 e 550	Alongamento C=C	Estruturas aromáticas	BERNI (2020)

Os espectros de CV4, CV6 e CV8 apresentam perfis semelhantes, indicando que tanto os agentes ativantes quanto a temperatura de pirólise de 400 °C foram poucos efetivos em prover alterações significativas no que diz respeito a presença de grupos funcionais na superfície dos carvões nesta temperatura. As bandas em torno de 2912 , 1700, 1600, 1436, 1132 e 1018 cm^{-1} são identificadas em todos os carvões, mas o CB6 e CB8 apresentam estas bandas com menor intensidade, o que sugere que a presença de KOH e o aumento da temperatura foram eficazes para encurtar estas bandas (ZAVARIZE, 2021a).

A banda em torno de 756 cm^{-1} apresenta um alargamento e progressivo aumento de intensidade com o aumento de temperatura tanto para os carvões ativados com H_3PO_4 quanto para os ativados com KOH, mas com maior intensidade nos carvões ativados com a base. Zavarize (2021b) sugere que a presença de KOH pode deslocar as ligações C-H e C-O entre 798 e 1193 cm^{-1} . Embora em menor intensidade, este comportamento foi observado por Souza *et al.* (2019) em carvões ativados por H_3PO_4 e Do Nascimento *et al.* (2021) em carvões ativados por NaOH nos números de onda 1180 e 1000 cm^{-1} , respectivamente. Esta semelhança pode ser devido ao método de preparo dos carvões desta pesquisa, que envolveu o uso de ácidos e bases tanto na impregnação do material, quanto na neutralização.

O alargamento da banda em 756 cm^{-1} pode estar ocorrendo por conta de uma sobreposição das ligações C-H e C-O devido aos deslocamentos mencionados anteriormente. O aumento da presença de oxigênio na superfície dos carvões também pode estar contribuindo para isso, uma vez que este aumento é esperado na ativação com KOH (HUANG *et al.*, 2017).

Nos carvões ativados com H_3PO_4 isto pode estar ocorrendo devido ao NaOH usado na neutralização dos carvões. Pode ser que o NaOH tenha sido mais efetivo em promover mudanças na superfície dos carvões ativados do que o H_3PO_4 por conta das concentrações iguais usadas na impregnação e na neutralização, pois é possível identificar bandas semelhantes em espectros de carvões ativados com NaOH nos estudos de Do Nascimento *et al.* (2021) e Pessôa *et al.* (2019).

As bandas em 592 e 550 cm^{-1} permanecem sem modificações nos carvões estudados, indicando que os agentes ativantes e o aumento de temperatura não afetam as ligações C=C de estruturas aromáticas nesta faixa.

5.6 Curva padrão da tetraciclina

O espectro de absorção da tetraciclina indica dois picos de absorção máxima em 275 nm e 360 nm. Foi escolhida a faixa 275 nm. A Figura 13 apresenta a curva de padrão obtida.

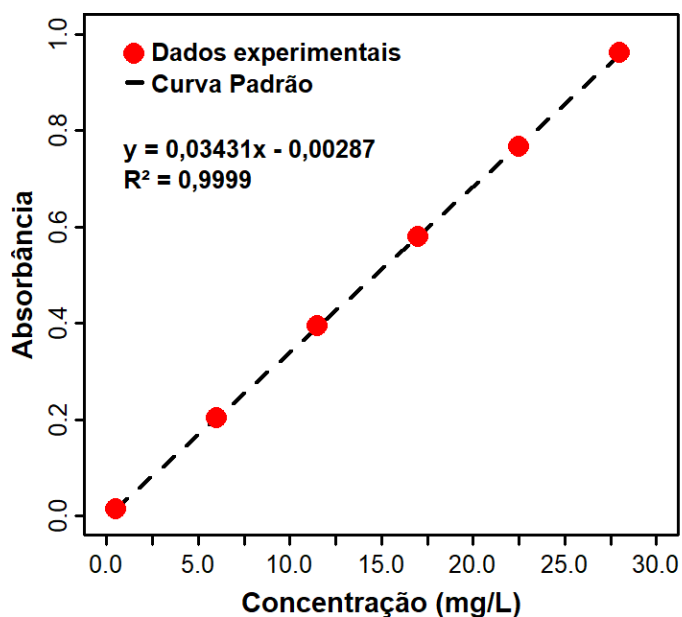


Figura 13 – Curva padrão da tetraciclina. Fonte: autor, 2023.

A curva padrão é resultado das leituras de seis pontos nas concentrações de $0,5$, $6,0$, $11,5$, $17,0$, $22,5$ e 28 mg/L e pode ser expressa pela equação $y = 0,3431x - 0,00287$ ($R^2 = 0,9999$).

5.7 Planejamento Fatorial Misto

A Tabela 9 apresenta os resultados da capacidade de adsorção (q_e) e eficiência (E) conforme ensaios da adsorção de tetraciclina pelos carvões ativados obtidos em rota ácida ou básica. As colunas de cada resposta em q_e e E com números são as réplicas dos ensaios.

Tabela 9 – Resultados do Planejamento Fatorial Misto.

Ensaio	T _p (°C)	Atv	pH	Q _{e1} (mg/g)	Q _{e2} (mg/g)	Q _{e3} (mg/g)	E ₁ (%)	E ₂ (%)	E ₃ (%)
1	400	H ₃ PO ₄	3	-0,0380	0,1979	0,3023	-1,32	6,31	9,54
2	600	H ₃ PO ₄	3	0,1979	0,1907	0,2638	4,18	6,09	8,29
3	800	H ₃ PO ₄	3	0,0090	0,1437	0,1332	0,31	4,57	4,20
4	400	KOH	3	0,8159	0,7797	0,7961	27,83	24,79	25,06
5	600	KOH	3	0,6692	0,7237	0,8240	22,82	23,03	25,92
6	800	KOH	3	0,5724	1,0554	1,1355	19,52	33,52	36,20
7	400	H ₃ PO ₄	9	0,2274	-0,1029	-0,0009	7,23	-3,60	-0,03
8	600	H ₃ PO ₄	9	0,3094	-0,0616	0,0760	9,83	-2,16	2,54
9	800	H ₃ PO ₄	9	0,0433	-0,0786	-0,0653	1,37	-2,75	-2,19
10	400	KOH	9	0,9344	0,6308	0,7609	29,73	22,07	25,55
11	600	KOH	9	0,7677	0,5421	0,7076	24,36	19,02	23,68
12	800	KOH	9	0,5567	0,5544	0,6724	19,46	19,67	22,73

A partir dos resultados observados, os carvões ativados obtidos foram efetivos na redução da tetraciclina. Nessa matriz é possível observar resultados com valores de capacidade adsorptiva negativa ou eficiência negativa, principalmente, nos carvões que foram ativados com H₃PO₄ e em meio de solução básica. Percebe-se que a combinação das condições citadas não levou a uma boa adsorção da tetraciclina e provocou uma possível dessorção de componente orgânico presente nas ligações desse carvão ativado por H₃PO₄ que, levemente, contribuíram para o aumento da região de espectro definido para concentração da tetraciclina.

Entretanto, Chen *et al.* (2018) obtiveram elevadas capacidades de adsorção da tetraciclina em carvões de palha de arroz e esterco suíno ativados por H₃PO₄ a 14% quando em pH elevado (pH = 9) de solução no contaminante. No mesmo estudo é mencionado a discrepância desses achados com os outros estudos relevantes e que se assemelham a pesquisa realizada. Relata-se que em pH < 7 os efeitos devem-se as interações π - π tipo elétrons doador-receptor (EDA), bem como pela atração eletrostática entre o contaminante e o adsorvente, logo, essas interações não são favorecidas ao se elevar o pH e provoca a diminuição de adsorção de antibióticos como a tetraciclina (AHMED *et al.*, 2015).

Neste sentido, resultados semelhantes que corroboram o achado desta pesquisa foram obtidos com carvões ativados de matéria-prima de origem lignocelulósicos na adsorção de tetraciclina em meio aquoso com pH em torno de 3 por Zhou *et al.* (2017) Qin *et al.* (2022) Martins *et al.* (2015). Estudos com carvões ativados obtidos a partir de outras matérias-primas como coque de petróleo, lodo e algas também corroboram os resultados desta pesquisa (WANG; LEI; LIANG (2020); RIVERA-UTRILLA *et al.* (2013); FRANCOEUR *et al.* (2022)).

Das amostras, a que apresentou melhor média para q_e e E foi a amostra de carvão ativado por KOH à 800 °C com a tetraciclina em meio ácido, sendo os valores respectivos a 0,9211 mg/g e 29,75 %, e a menor média foi a amostra de carvão ativado por H₃PO₄ à 800 °C com a tetraciclina em meio básico com valores respectivos a 0,0090 mg/g e 0,31 %.

5.7.1 Análise de variância do planejamento

Dos resultados obtidos no tópico anterior, modelos estatísticos foram utilizados para avaliar as variáveis que possuem influência nas respostas, dentro da região estudada, pelo planejamento fatorial misto (3¹x2²). Dessa forma, a análise de variância (ANOVA) foi aplicada, sendo as premissas verificadas pelos resíduos do modelo e confirmados quanto aos testes paramétricos de normalidade, homocedasticidade e independência dos resíduos, sendo considerado a aceitabilidade de p-valor > 5%. Os resultados referentes aos testes paramétricos são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Testes dos resíduos para os modelos de q_e e E. Parâmetros normais quando $p > 0,05$.

Resíduos do modelo	Shapiro-Wilk (p)	Kolmogorov-Smirnov (p)	Breusch-Pagan (p)	Durbin-Watson (p)
q_e	0,8696	0,9549	0,0746	0,55
E	0,8281	0,9019	0,0998	0,552

Como expostos os pressupostos dos modelos são bem atendidos sem haver a necessidade de quaisquer transformações, logo, foram continuadas as avaliações da ANOVA em cada resposta.

Na Tabela 11 são apresentados os valores obtidos pela ANOVA, bem como os testes de hipótese para cada grupo de variáveis nas respostas q_e e E. Os modelos mostram que as regressões ajustadas possuem forte confiabilidade com coeficiente de determinação ajustado

(R²-ajustado) em 84,2% e 86,6% para os modelos aplicados. As variáveis independentes Atv e pH foram significantes para ambas as variáveis respostas. As demais preditoras e interações entre estas não mostraram significância, logo, pode-se optar em estabelecer valores que gerem menos custos da produção e melhor eficiência na adsorção da tetraciclina.

Tabela 11 – Resultados da ANOVA para as diferentes variáveis respostas.

Fonte	GL	q _e (mg/g)			E (%)		
		SQ	F _{calc}	p-valor	SQ	F _{calc}	p-valor
Modelo	7	4,0452	27,633	<0,001	4450,57	33,18	<0,001
Linear							
T _p	2	0,0157	0,3747	0,69091	11,82	0,31	0,737
Atv	1	3,8361	183,433	<0,001	4280,43	223,37	<0,001
pH	1	0,1468	7,018	0,013	115,02	6,00	0,021
Interações							
T _p *pH	2	0,0457	1,0915	0,34956	43,29	1,13	0,338
Atv*pH	1	0,001	0,0486	0,82719	0,0066	0,0003	0,985
Resíduo	28	0,5856			536,56		
				R² 0,874			R² 0,892
				R²-ajustado 0,842			R²-ajustado 0,866

GL: Graus de liberdade, SQ: Soma dos Quadrados, F_{calc}: teste F calculado

Sobre as variáveis significativas, vale destacar que a variável Atv possui o tamanho do efeito superior a variável pH independente se avaliado para a capacidade de adsorção ou eficiência de remoção desse contaminante. Outros estudos já pontuaram semelhanças destas variáveis de forma isolada, como o estudo de Berni *et al.* (2017) mostrou efeitos distintos na eficiência de remoção de cefalexina e amoxicilina pelo tipo de ativante, tendo melhorias na ativação do epicarpo de açaí tratado, respectivamente, por NaOH e H₃PO₄. Em pesquisa realizada por Fonseca (2017) através da aplicação de delineamento composto central rotacional mostrou que o pH na faixa de 3,7-9,3 influenciava na eficiência de adsorção do sulfametoxazol para o carvão ativado granular comercial. Neste sentido, há extenso relato na literatura de que a adsorção de tetraciclina é favorecida em pH na faixa de 3 a 7 (ZHOU *et al.* 2017; PEIRIS *et al.* 2017; FRANCOEUR *et al.* 2022; ACOSTA *et al.* 2016).

5.7.2 Comparação de médias (Tukey)

Na Tabela 12 são mostrados os resultados agrupados em letras para os ensaios do planejamento e em seus respectivos grupos por variável significativa, sendo A e B o maior e menor valor médio por resposta, respectivamente. Os ensaios com letras iguais são estatisticamente semelhantes (ver relação na Figura 14).

Tabela 12 – Grupo das amostras associadas por variável conforme teste de Tukey.

Capacidade de Adsorção (mg/L)			Eficiência de remoção (%)		
Exp.	Grupo em Atv *	Grupo em pH *	Exp.	Grupo em Atv *	Grupo em pH *
6	A	A	6	A	A
4	A	A	4	A	A
5	A	A	5	A	A
10	A	B	10	A	B
11	A	B	11	A	B
12	A	B	12	A	B
2	B	A	2	B	A
1	B	A	1	B	A
3	B	A	3	B	A
8	B	B	8	B	B
7	B	B	7	B	B
9	B	B	9	B	B

*Ensaio com a mesma letra não diferem estatisticamente (p-valor>0,05);

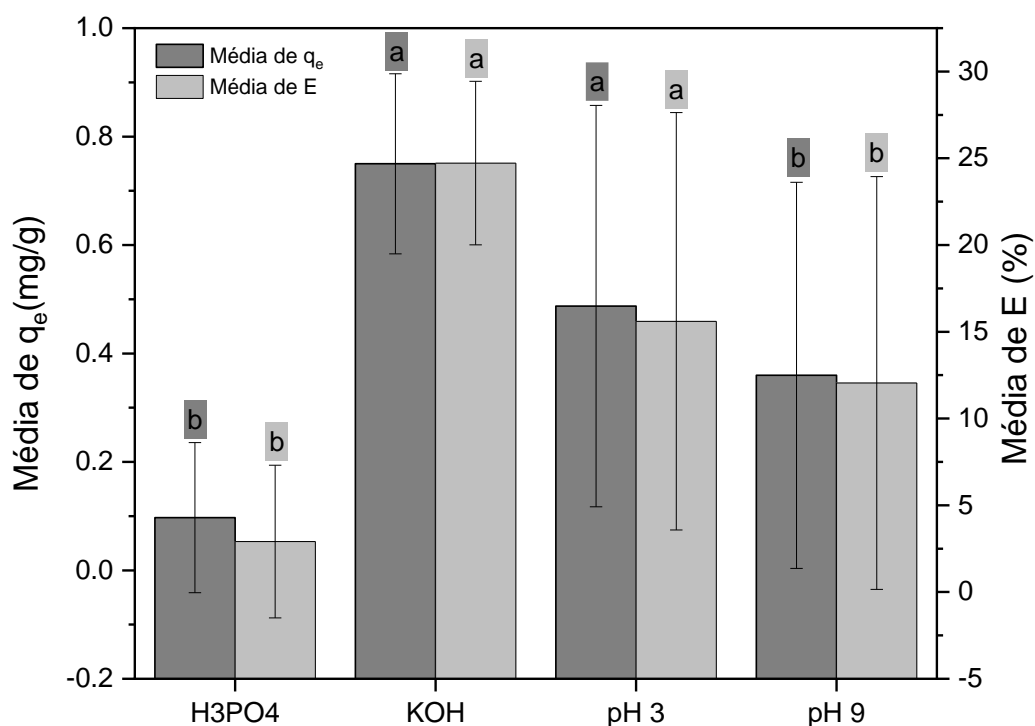


Figura 14 – Resultado dos grupos associados por variável significativa conforme o teste de Tukey e desvios padrões apresentados. Fonte: autor, 2023.

Conforme dados apresentados, observa-se que a capacidade de adsorção média por tipo de ativante (Atv) ficou para $\text{KOH} > \text{H}_3\text{PO}_4$ e o pH do valor $3 > 9$. De igual modo, foi semelhante a ordem do grupo das médias por variável significativa na eficiência de remoção. Para todos esses casos mencionados, foi observado que a redução do pH elevou a capacidade de adsorção e, de igual modo, a eficiência na remoção da tetraciclina. Diante de tais observações, os carvões ativados da biomassa do resíduo do açaí por KOH e aplicados em meio de $\text{pH} = 3$ para adsorção de tetraciclina foram as melhores condições em relação às respostas q_e e E.

5.8 Cinética de adsorção

Após a definição das melhores condições de ativação e pirólise, foram avaliados os dados de cinética de adsorção e das condições de equilíbrio da adsorção. Os ensaios foram feitos em duplicata com o carvão ativado por KOH à 800 °C (CB8) e os modelos cinéticos aplicados foram os de pseudo-primeira (PPO) ordem, pseudo-segunda (PSO) ordem e difusão intrapartícula (DIP).

Os modelos foram ajustados para a concentração inicial de 30 mg/L de tetraciclina em solução aquosa e os parâmetros cinéticos são apresentados na Figura 15 e Tabela 13 considerando o tempo de contato de 168 horas para atingir o equilíbrio.

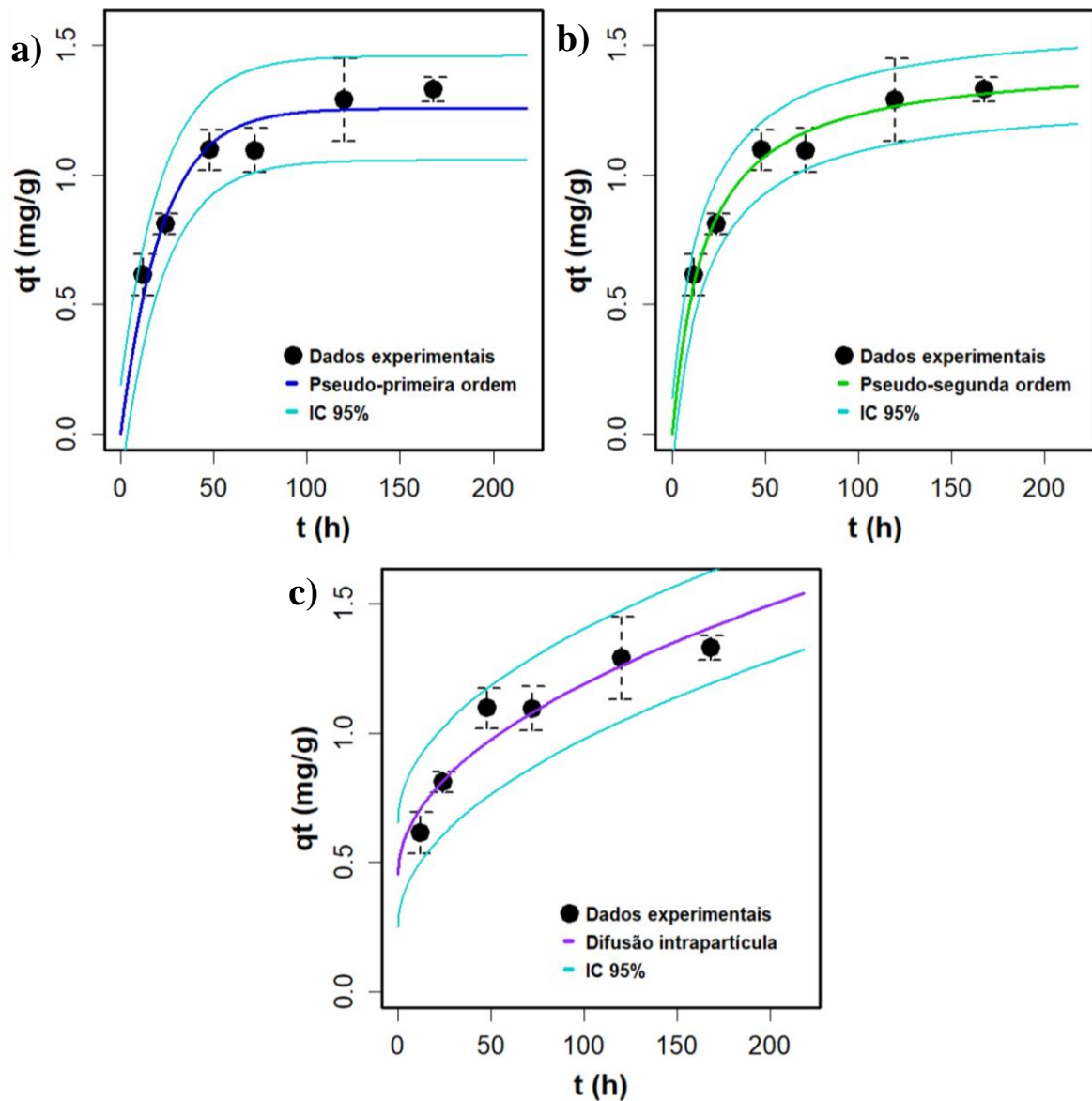


Figura 15 – Resultado dos dados de cinética de adsorção de tetraciclina à 30 mg/L pelo CB8 ajustados aos modelos: a) pseudo-primeira ordem, b) pseudo-segunda ordem e c) difusão intrapartícula.

A análise dos dados mostra que o modelo de PSO foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais (maior R^2) e isto está de acordo com os achados de Ahamed (2017), onde notou-se que a adsorção de tetraciclina por diversos carvões ativados apresenta melhor ajuste a este modelo. Isto indica que a quimissorção é o mecanismo de adsorção predominante na adsorção da tetraciclina pelo adsorvente (POURETEDAL; SADEGH, 2014; HUANG *et al.*, 2017).

Tabela 13 – Parâmetros cinéticos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula aplicado à adsorção de tetraciclina.

Parâmetros cinéticos dos modelos aplicados	
Pseudo-primeira ordem	
q_e (mg/g)	1,2573
K_1 (min^{-1})	0,0454
R^2	95,84%
Pseudo-segunda ordem	
q_e (mg/g)	1,4513
K_2 (g/mg.min)	0,0389
R^2	98,01%
Difusão intrapartícula	
C (mg/g)	0,4527
K_d ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$)	0,0737
R^2	97,95%

K_2 é uma constante relacionada à velocidade de adsorção e o seu baixo valor ajuda a explicar a difusão lenta de TC na superfície do adsorvente indicando assim, que há competição de moléculas de TC pelos sítios de adsorção. Por outro lado, o valor de C maior que zero no modelo de DIP, indica que a difusão nos poros do carvão não foi um fator limitante da adsorção (COSTA, 2019a), embora não determinante. A baixa capacidade de adsorção da TC está relacionada, em parte, às suas grandes moléculas que sofrem um efeito de exclusão de tamanho de modo que poucos poros e cavidades estarão disponíveis para que ocorra o transporte pela estrutura do adsorvente (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013; AHMED, 2017).

A quantidade adsorvida em equilíbrio $q_e = 1,4513$ mg/g obtida neste estudo de cinética é superior a 0,95 mg/g obtida com carvão ativado por NaOH à 600 °C a partir da madeira de videira em estudo realizado por Pouretedal e Sadegh (2014) e menor do que 7,05 mg/g obtida com carvão ativado por NaOH à 700 °C a partir da serragem de choupo em estudo realizado por Huang *et al.*, (2017).

5.9 Equilíbrio de adsorção

Para análise do equilíbrio de adsorção, foram aplicados os modelos matemáticos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips. A Figura 16 e a Tabela 14 apresentam o ajuste dos dados e os parâmetros das isotermas.

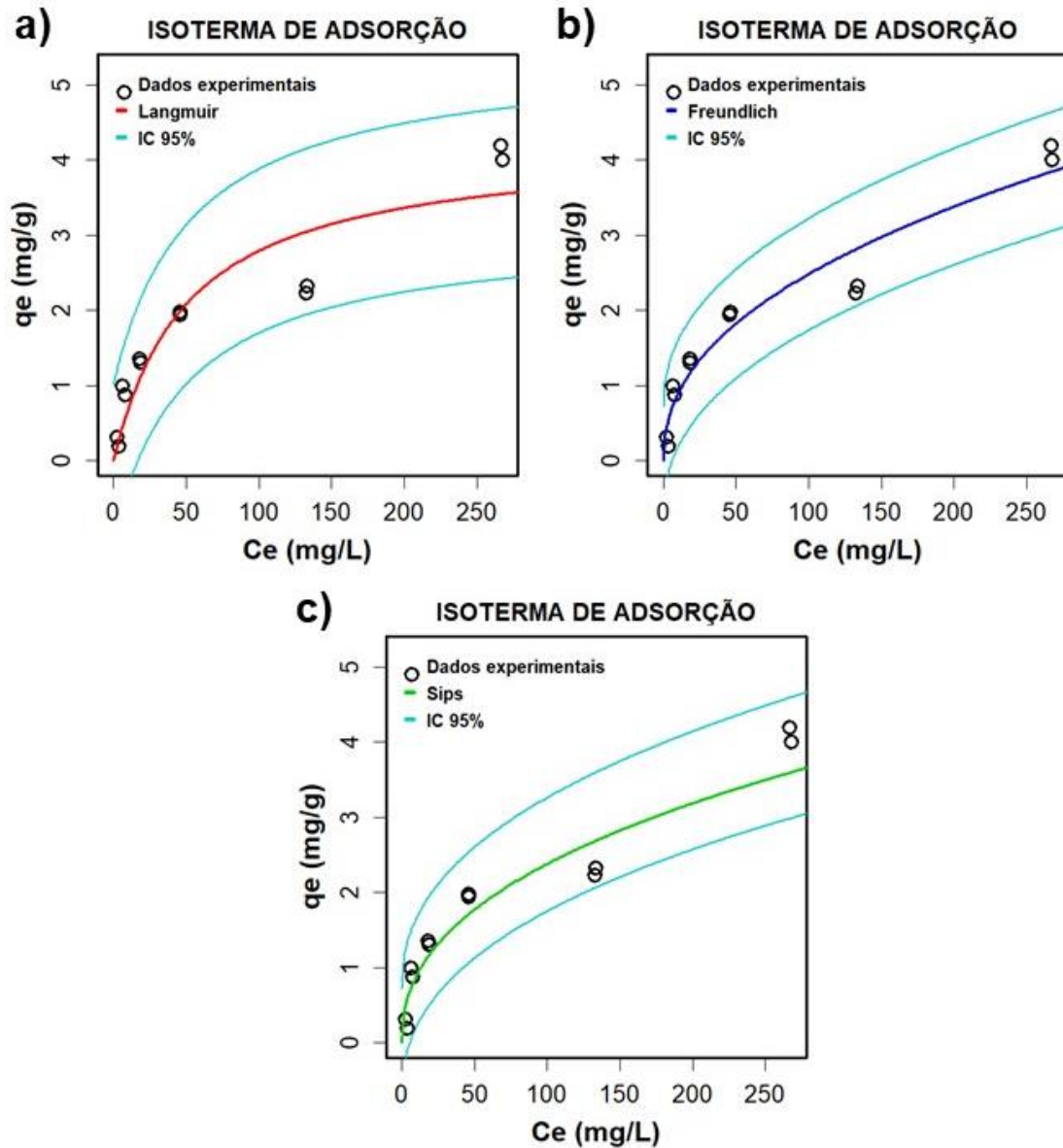


Figura 16 – Resultados das isotermas de adsorção para os modelos de a) Langmuir, b) Freundlich e c) Sips.

Considerando o valor de R^2 , os três modelos se ajustaram aos dados em algumas partes. Contudo, o melhor ajuste se dá com o modelo de Freundlich, tal como nos trabalhos conduzidos por Yang *et al.* (2016) e Zhu *et al.* (2014b), onde foi estudada a adsorção de tetraciclina com carvão ativado obtido a partir de lodo e hidrocarvão obtido a partir de salix psamófila, respectivamente.

Tabela 14 – Resultado dos parâmetros de Langmuir, Freundlich e Sips.

Parâmetros dos modelos de equilíbrio de adsorção	
Langmuir	
q_{\max} (mg/g)	4,2367
K_l (L/mg)	0,0193
R^2	95,84%
Freundlich	
K_f (mg/g (mg.L ⁻¹) ^{-1/n})	0,3182
n	2,2423
1/n	0,4460
R^2	98,01%
Sips	
q_{\max} (mg.g ⁻¹)	68,0132
K_s (L.mg ⁻¹)	0,0048
N	0,4397
R^2	97,95%

O modelo de isoterma de Freundlich indica que a adsorção possivelmente ocorreu com a formação de multicamadas e valor de n entre 1 e 10 indica que a adsorção é favorável e quanto maior for o seu valor, mais forte se dá a ligação entre o adsorvato e o adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Em sistemas de adsorção sólido-líquido, a isoterma de Freundlich geralmente apresenta bom ajuste quando a adsorção é extremamente favorável (COSTA, 2019a).

O estudo da cinética de adsorção apontou que a difusão nos poros do adsorvente embora não seja limitante, não é uma etapa determinante do processo de adsorção. Assim, é possível que as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato tenha tido papel preponderante nos ensaios, que está de acordo com o pressuposto do modelo de Freundlich.

Ao contrário das isotermas de Langmuir e Sips, a de Freundlich não prevê uma capacidade de adsorção máxima q_{\max} , assumindo que a adsorção ocorre infinitamente enquanto

houver disponibilidade no adsorvente. Desse modo, considerando o ajuste dos dados à isoterma de Sips, estima-se que a capacidade de adsorção máxima do adsorvente aplicado neste estudo seja próxima de 68,0 mg/g. Contudo, esta afirmação carece maior investigação, com a análise de concentrações iniciais maiores que 300 mg/L de tetraciclina.

5.10 Mecanismo de adsorção

A molécula de tetraciclina (TC) tem seus grupos funcionais modificados pelo pH da solução e apresenta predominantemente grupos catiônicos para $\text{pH} < 3,3$, grupos catiônicos e aniônicos para pH na faixa de 3,3 a 7,6 e grupos aniônicos para $\text{pH} > 7,6$ (DAI *et al.*, 2020).

De acordo com Qin *et al.* (2022), considera-se que com o pH na faixa de 3,0 a 7,0, independentemente de a superfície do adsorvente ser carregada positivamente ou negativamente, a adsorção será alta porque, em geral, há presença de grupos catiônicos e aniônicos nesta faixa de pH da solução aquosa de TC.

A Figura 17 ilustra graficamente o processo de adsorção da tetraciclina pelo carvão ativado com KOH a 800 °C.

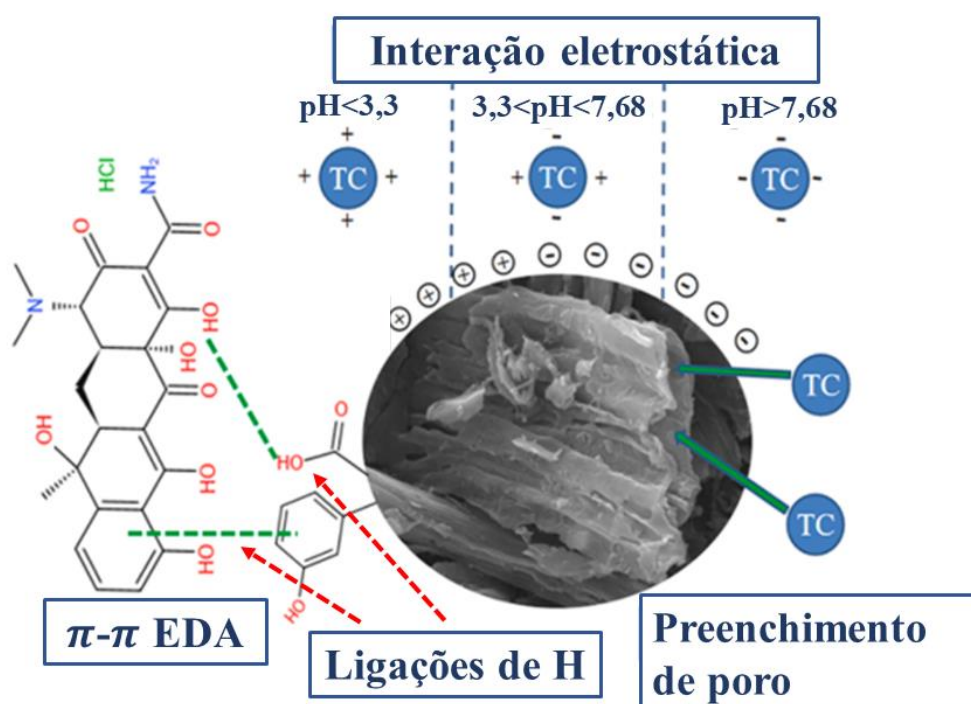


Figura 17 – Ilustração gráfica do mecanismo de adsorção de TC pelo CB8. Fonte: adaptado de Qin *et al.* (2022).

Por outro lado, embora ocorram interações eletrostáticas de atração entre moléculas de TC e o adsorvente, a intensidade destas interações diminuem devido a tendência de

neutralização da superfície do adsorvente e são pouco influentes. Isto sugere que o processo de adsorção é dominado por outros mecanismos, como preenchimento de poros, ligações de hidrogênio ou interação elétrons doador-receptor (EDA) (JANG *et al.* (2018); QIN *et al.* (2022).

Em geral, estes mecanismos têm sido amplamente relatados e há consenso sobre o papel deles na adsorção de TC por carvão ativado nas condições deste estudo. Contudo, futuras caracterizações dos carvões ativados obtidos neste trabalho podem explicitar com maior clareza a influência de cada mecanismo aqui apresentado.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O carvão ativado por KOH à 800 °C mostrou-se eficiente para a remoção de tetraciclina comparado aos outros carvões obtidos neste estudo, apresentando uma capacidade adsortiva de aproximadamente 68,0 mg/g nas condições aplicadas. Capacidades adsortivas maiores já foram relatadas em outros estudos, mas em concentrações de tetraciclina até dez vezes maior do que a adotada nos ensaios de cinética e isoterma de adsorção desta pesquisa.

Os dados apresentados foram suficientes para alcançar o objetivo deste estudo e partir destes resultados, estudos futuros podem ser realizados a fim de testar variações no experimento, tais como concentração de tetraciclina, temperatura dos ensaios de adsorção, velocidade de agitação, tempo de contato. Os carvões ativados obtidos ainda carecem de maior caracterização física, como distribuição e volume de poros, determinação do ponto de carga zero, teor de cinzas, composição elementar, etc.

Finalmente, o uso do endocarpo do açaí como matéria-prima para produção de carvão ativado se mostrou uma alternativa ao descarte inadequado, que indica outras possibilidades de uso deste material, dado que o carvão ativado pode ser usado para tratamento de efluentes a fim de remover uma gama de poluentes podendo ainda, ser aplicado em biorremediação do solo ou com fins agrícolas.

REFERÊNCIAS

- ACOSTA, R. *et al.* Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char. **Chemosphere**, v. 149, p. 168–176, 2016.
- AHMED, M. B. *et al.* Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges. **Science of the Total Environment**, v. 532, p. 112–126, 2015.
- AHMED, M. J. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 50, p. 1–10, 2017.
- AQUINO, S. F. DE; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: Revisão da literatura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013.
- ARSAND, J. B. *et al.* Spatial-temporal occurrence of contaminants of emerging concern in urban rivers in southern Brazil. **Chemosphere**, v. 311, n. July 2022, p. 136814, 2023.
- BARROS, A. C. V. O ser humano globalizado e a sua relação com a natureza: a pauta do desenvolvimento sustentável e o estabelecimento da bioeconomia. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 6, p. 38147–38161, 2020.
- BAZEI, B. C. **Degradação do antibiótico tetraciclina em matriz aquosa por processos oxidativos avançados**. 2019. 109f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, PR, 2019.
- BELÉM, Y. S. **Adsorção do Corante Tartrazina em Carvão Ativado de Casca de Banana Nanica**. 2018. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, PR, 2018.
- BERNI, J. V. *et al.* Avaliação do Tratamento Químico do Epicarpo de Açaí Visando a Remoção de Antibióticos em Solução Aquosa. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 8, n. 2, 2019.
- BERNI, J. V. **Produção de adsorventes derivados do caroço de açaí para remoção de amoxicilina e cefalexina de soluções aquosas**. 2020. 143f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2020.
- BORGHI, A. A.; PALMA, M. S. A. Tetracycline: Production, waste treatment and environmental impact assessment. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 50, n. 1, p. 25–40, 2014.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012.
- BUFALINO, L. *et al.* Local variability of yield and physical properties of açaí waste and improvement of its energetic attributes by separation of lignocellulosic fibers and seeds. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, n. 5, 2018.

CAMPOS, V. R.; CAZARINI, E. W. Indicadores para a avaliação de projetos de saneamento. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 8, n. 3, p. 136–150, 2017.

CHEN, T. *et al.* Sorption of tetracycline on H₃PO₄ modified biochar derived from rice straw and swine manure. **Bioresource Technology**, v. 267, n. July, p. 431–437, 2018.

CHENG, N. *et al.* Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review. **Environmental Pollution**, v. 273, n. 116448, 2021.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes**. 2003. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2003.

COSTA, L. R. DE C. **Avaliação da adsorção de tetraciclina em adsorvente convencional e modificado com cloreto de ferro, sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio: análise regenerativa e aplicação em matriz aquosa real**. 2019. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2019a.

COSTA, L. R. DE C. **Avaliação da adsorção de tetraciclina em adsorvente convencional e modificado com cloreto de ferro, sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio: análise regenerativa e aplicação em matriz aquosa real** Dissertação de Mestrado **Avaliação da adsorção de tetrac.** 2016. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2019b.

DAI, J. *et al.* Effects of modification and magnetization of rice straw derived biochar on adsorption of tetracycline from water. **Bioresource Technology**, v. 311, n. April, p. 123455, 2020.

DO NASCIMENTO, B. F. *et al.* Detoxification of sisal bagasse hydrolysate using activated carbon produced from the gasification of açai waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 409, n. November 2020, 2021.

FARTO, C. D. *et al.* Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 – Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 1919, p. 1–19, 2021.

FERREIRA, J. C. R. **Remoção de micropoluentes emergentes em efluentes sanitários através de carvão ativado**. 2011. 160f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2011.

FONSECA, B. A. B. **Adsorção do antibiótico sulfametoxazol em carvão ativado**. 2017. 61F. Monografia (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Medianeira, PR, 2017.

FRANCOEUR, M. *et al.* Optimization of the synthesis of activated carbon prepared from Sargassum (sp .) and its use for tetracycline, penicillin, caffeine and methylene blue adsorption from contaminated water. **Environmental Technology & Innovation**, v. 28, p. 102940, 2022.

GOMES, P. B. **Obtenção de carvão ativado a partir da fuligem da candeia por diferentes processos de ativação**. 2017. 89p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2017.

HEIDARINEJAD, Z. *et al.* Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 2, p. 393–415, 2020.

HOMMA, A. K. O. *et al.* **Açaí**. 1. ed. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2005. 137p.

HOPPEN, M. I. **Adsorção e dessorção do ácido acetilsalicílico em carvão ativado de casca de coco de babaçu in natura e funcionalizado com HNO₃**. 2017. 186f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, PR, 2017.

HUANG, H. *et al.* Characterization of KOH modified biochars from different pyrolysis temperatures and enhanced adsorption of antibiotics. **RSC Advances**, v. 7, p. 14640–14648, 2017.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola Brasil**, 2022. Disponível em: https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/2415/epag_2022_maio.pdf. Acesso em: 18 ago. 2023.

JANG, H. M. *et al.* Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on Pinus taeda -derived activated biochar. **Bioresource Technology**, v. 259, n. March, p. 24–31, 2018.

JUNIOR, S. S. DA C. **Carvão ativado produzido a partir do endocarpo de coco da baía (Coccus Nucifera) aplicado no tratamento de efluente têxtil**. 2014. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2014.

KANTARELIS, E.; YANG, W.; BLASIAK, W. Biomass pyrolysis for energy and fuel production. In: DAHLQUIST, E. (Ed.). **Technologies for Converting Biomass to Useful Energy**. Boca Raton: CRC Press, 2013. p. 245–291.

KAPOOR, R. T.; TREICHEL, H.; SHAH, M. P. **Biochar and its Application in Bioremediation**. Singapura: Springer Singapore, 2021. 471p.

KRASUCKA, P. *et al.* Engineered biochar - A sustainable solution for the removal of antibiotics from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, n. Fevereiro 2021, p. 126926, 2021.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: science and technology**. Londres: Earthscan, 2009. 449p.

LI, C. *et al.* Adsorption of two antibiotics on biochar prepared in air-containing atmosphere: Influence of biochar porosity and molecular size of antibiotics. **Journal of Molecular Liquids**, v. 274, p. 353–361, 2019.

- LI, R. *et al.* Adsorption of Toxic Tetracycline, Thiamphenicol and Sulfamethoxazole by a Granular Activated Carbon (GAC) under Different Conditions. **Molecules**, v. 27, p. 7980, 2022.
- LIMA, D. R. S. *et al.* Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental [online]**, v. 22, n. 6, p. 1043–1054, 2017.
- MARTINS, A. C. *et al.* Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells : Kinetic and equilibrium studies. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 260, p. 291–299, 2015.
- MELENDEZ-MARMOLEJO, J. *et al.* Emerging contaminants. Environmental problems associated with antibiotic use. New detection and remediation techniques and legislative perspectives in Latin America. **Revista De Salud Ambiental**, v. 20, n. 1, p. 53–61, 2020.
- MIRANDA, L. DE V. A. *et al.* Descarte e destino final de caroços de açaí na Amazônia Oriental - Brasil. **Ambiente & Sociedade [online]**, v. 25, 2022.
- MIRANDA, L. DE V. A.; MIRANDA, S. B. DE; AMANAJÁS, V. V. DE V. Destino do caroço de açaí no município de Oiapoque - AP. **Revista Geonorte**, v. 12, n. 39, p. 202–215, 2021.
- MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. 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.
- MONTEIRO, L. H. O.; COSTA, R. O. S. DA; PINHEIRO, P. F. V. **Resíduos Produzidos pelos Processadores de Açaí na Região Metropolitana de Belém e Avaliação do seu Potencial Energético**. IX SBEA - Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental. **Anais...** Belo Horizonte: 2017. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/resduos-produzidos-pelos-processadores-de-aa-na-regio-metropolitana-de-belme-e-avaliacao-do-seu-potencial-energtico-26823#:~:text=O.Acesso em: 23 set. 2023>.
- MOREIRA, M. A.; SOUSA, A. L. F. DE. Tratamento e análise de resíduos da produção de açaí: um estudo sob a ótica da ecoeficiência. **Revista Ambiental Contábil**, v. 12, n. 2, p. 279–297, 2020.
- NASCIMENTO, B. F. DO. **Adsorção de Furfural em Carvão Ativado do Endocarpo do Açaí**. 2019. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2019.
- NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256p.
- NOBRE, J. R. C. **Resíduos agroindustriais da região amazônica: potencial na produção de carvão ativado**. 2017. 92f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2017.

NOBREGA, R. Q. **Síntese e caracterização de carvão ativado do resíduo do cacau (*Theobroma Cacao*) para a remoção de furfural**. 2021. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2021.

OK, Y. S. *et al.* **Biochar: Production, Characterization, and Applications**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2015. 432p.

OLIVEIRA, J. A. R. *et al.* Evaluation of microstructure of açai seeds biomass untreated and treated with H₂SO₄ and NaOH by SEM, RDX and FTIR. **Chemical Engineering Transactions**, v. 50, p. 379–384, 2016.

OLIVEIRA, L. DOS S. *et al.* Thermal degradation of açai seeds and potential application in thermochemical processes. **Revista Produção e Desenvolvimento**, v. 7, n. e531, p. 1–18, 2021.

PEDRAZZI, C. *et al.* **Química da madeira**. 1. ed. Santa Maria: Imprensa Universitária UFSM, 2019. 69p.

PEIRIS, C. *et al.* Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 150–159, 2017.

PESSÔA, T. S. *et al.* Açai waste benefiting by gasification process and its employment in the treatment of synthetic and raw textile wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 240, n. 118047, 2019.

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

PROVENZI, E. L. D. *et al.* Estudo da adsorção de tetraciclina em uma matriz de poliuretano expandido com carvão ativado de casca de banana. **Revista Tecnológica**, v. 29, n. 2, p. 430–435, 2020.

QIN, Y. *et al.* Removal of tetracycline onto KOH-activated biochar derived from rape straw : Affecting factors , mechanisms and reusability inspection. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 640, n. January, p. 128466, 2022.

QUEIROZ, L. S. *et al.* Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. **Journal of Environmental Management**, v. 270, n. May, p. 110868, 2020.

REZENDE, J. C. T. *et al.* Assessment of sulfamethoxazole adsorption capacity on Pirangi clay from the State of Sergipe, Brazil, modified by heating and addition of organic cation. **Cerâmica**, v. 65, n. 376, p. 626–634, 2019.

RIVERA-UTRILLA, J. *et al.* Tetracycline removal from water by adsorption / bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. **Journal of Environmental Management**, v. 131, p. 16–24, 2013.

SASSMAN, S. A.; LEE, L. S. Sorption of Three Tetracyclines by Several Soils: Assessing the

Role of pH and Cation Exchange. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 19, p. 7452–7459, 2005.

SATO, M. K. *et al.* Biochar from Acai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions. **Waste Management**, v. 96, p. 158–167, 2019.

SCHULTZ, J. **Obtenção de carvão ativado a partir de biomassa residual para a adsorção de poluentes**. 2016. 138f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2016.

SIGMA-ALDRICH. **Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ. Tetraciclina**, 2023. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/sds/sigma/t3258?userType=anonymous>. Acesso em 20 dez. 2023.

SILVA, L. Â. **Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado e bentonita para a remoção de micropoluentes**. 2017. 112f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2017.

SILVA, R. F. *et al.* Identificação e Quantificação de Contaminantes Emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 702–715, 2016.

SOUSA, A. A. O. DE *et al.* Adsorção do corante básico Verde Malaquita via carvão ativado a partir do caroço de açaí. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 2, p. e49110212871, 2021.

SOUSA, T. N. V. *et al.* H₃PO₄ - activated carbons produced from açai stones and Brazil nut shells : removal of basic blue 26 dye from aqueous solutions by adsorption. **Alternative Adsorbent Materials For Application In Industrial Processes**, v. 26, p. 28533–28547, 2019.

SOUZA, C. F.; CRUZ, M. A. S.; TUCCI, C. E. M. Desenvolvimento Urbano de Baixo Impacto: Planejamento e Tecnologias Verdes para a Sustentabilidade das Águas Urbanas. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 17, n. 2, p. 9–18, 2012.

SUN, Y. *et al.* Effects of feedstock type , production method , and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 574–578, 2014.

TEIXEIRA, M. A. *et al.* Assaí - An energy view on an Amazon residue. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, n. 3, p. 76–86, 2013.

VALDEZ-CARRILLO, M. *et al.* Pharmaceuticals as emerging contaminants in the aquatic environment of Latin America : a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 44863–44891, 2020.

WANG, J.; LEI, S.; LIANG, L. Preparation of porous activated carbon from semi-coke by high temperature activation with KOH for the high-efficiency adsorption of aqueous tetracycline. **Applied Surface Science**, v. 530, n. June, p. 147187, 2020.

YANG, X. *et al.* Preparation of ferric-activated sludge-based adsorbent from biological

sludge for tetracycline removal. **Bioresource Technology journal**, v. 211, p. 566–573, 2016.

ZAVARIZE, D. G. Insights on preparation and characteristics of KOH-doped carbons derived from an abundant agroindustrial waste in Brazil: Amazon açai berry seeds. **Bioresource Technology Reports**, v. 13, n. September 2020, p. 100611, 2021a.

ZAVARIZE, D. G. Brazilian açai berry seeds : an abundant waste applied in the synthesis of carbon-based acid catalysts for transesterification of low free fatty acid waste cooking oil. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 21285–21302, 2021b.

ZHOU, Y. *et al.* Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: Adsorption mechanism and modelling. **Bioresource Technology**, v. 245, n. September, p. 266–273, 2017.

ZHU, X. *et al.* A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline. **Carbon**, v. 77, p. 627–636, 2014a.

ZHU, X. *et al.* Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal. **Bioresource Technology**, v. 154, p. 209–214, 2014b.