



ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES POR HIDROCARVÕES ATIVADOS

*Ederaldo Luiz Beline¹, Débora Federici dos Santos², João Vitor Salvadego Manzotti³,
Murilo Pereira Moises⁴, Maria Angélica Simões Dornellas de Barros⁵*

¹Doutorando em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá, Paraná. pg54831@uem.br

²Doutoranda em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá, Paraná. Bolsista CAPES. pg54597@uem.br

³Acadêmico de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá, Paraná. Bolsista PIBIC/CNPq. ra117175@uem.br

⁴Co-orientador, doutor, Departamento de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná UTFPR/COLIQ, Apucarana, Paraná. murilomoises@utfpr.edu.br

⁵Orientadora, doutora, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá, Paraná. masdbarros@uem.br

RESUMO

Inúmeros contaminantes emergentes estão sendo detectados em corpos d'água superficiais, destacando-se os fármacos, que, devido à baixa biodegradabilidade, alta persistência e fácil bioacumulação, tornam a sua remoção uma tarefa complexa. Dentre as muitas técnicas avançadas e consolidadas a adsorção é considerada uma das melhores alternativas para remoção de poluentes orgânicos, por seu custo/benefício. Nas duas últimas décadas, as pesquisas têm sido direcionadas na busca de novos materiais adsorventes que sejam seletivos, de baixo custo e de alta disponibilidade. Nesse aspecto, o objetivo desse trabalho foi sintetizar dois novos materiais adsorventes a partir de resíduos de MDF, água e glicerol por meio da carbonização por rotas hidrotérmica e solvotérmica, e avaliar comparativamente a eficiência desses materiais na adsorção de diferentes contaminantes emergentes. Com esse estudo foi possível concluir que a massa e o tempo de processo para otimização da síntese do hidrocarvão foi de 4,5g e 24 horas e para a síntese do solvocarvão foi de 4,5g e 30 horas, respectivamente. Os carvões ativados obtidos mostraram-se promissores na adsorção de cafeína, cloroquina e paracetamol.

PALAVRAS-CHAVES: Fármacos; Hidrocarbonização; Solvocarbonização.

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com os efeitos nocivos causados pelo gerenciamento ineficaz dos contaminantes emergentes, tem recebido atenção de pesquisadores em todo o mundo (LIMA et al., 2017). Dentre os inúmeros contaminantes emergentes detectados em águas superficiais, se destacam os produtos farmacêuticos. Considerados extremamente tóxicos, tornaram-se uma grande preocupação, pois muitos de seus princípios ativos, mesmo em baixas concentrações, são persistentes no ambiente, possuem baixa degradabilidade e são de fácil bioacumulação (PORTER et al., 2018, AHMED; HAMEED, 2018).

Dentre as muitas técnicas avançadas e consolidadas a adsorção é considerada uma das melhores alternativas para remoção de poluentes orgânicos, pela sua versatilidade, simplicidade e confiabilidade, sendo um processo prático e de baixo custo (CALISTO et al., 2019). Pela sua eficiência na remoção de diferentes contaminantes, tem sido foco de atenção entre as comunidades científica e industrial (GOMES; AZARUJA; MOURÃO, 2016). Além disso, a técnica permite que uma grande quantidade de materiais seja utilizada como precursora de adsorventes. Nas duas primeiras décadas do século XXI há inúmeros resultados reportados sobre novos materiais adsorventes que sejam seletivos, de baixo custo de aquisição e ainda, que possuam uma elevada eficiência e disponibilidade (VALÉRIO FILHO et al., 2022).

A obtenção de novos materiais pode ser feita por diversos métodos. Entretanto, a maneira mais comum de carbonizar biomassa é por pirólise (CORREA et al., 2017). Porém,



a pirólise é realizada em altas temperaturas de reação que afetam o consumo de energia e rendimento, e conseqüentemente, os custos de produção (THINES et al., 2017). Neste contexto, a carbonização hidrotérmica tem se destacado como um processo promissor na produção de carvões eco amigáveis, apresentando muitas vantagens sobre outros processos mais consolidados.

A carbonização hidrotérmica, ou hidrocarbonização, é um processo termoquímico e exotérmico de conversão da matéria orgânica na faixa de temperatura de 180–260 °C em que a biomassa é submersa em água e aquecida em um sistema confinado sob pressão autógena (2–6 MPa) por tempos de processo ideal variando de 0,5 a 72 h (GAO et al., 2013, MANNARINO et al., 2022). Semelhantemente, a carbonização solvotérmica, ou solvocarbonização, é caracterizada pelo sistema líquido composto por solventes ao invés da água. O processo solvotérmico apresenta algumas vantagens dentre elas, maior ponto de ebulição destes solventes em comparação com a água, o que permite o aumento da temperatura do processo sem que haja aumento significativo da pressão, tornando o processo mais seguro (LEE; PARK, 2021). Os processos de carbonização hidrotérmica e solvotérmica são comumente empregados como uma primeira etapa de carbonização para transformar a biomassa lignocelulósica em um material rico em carbono, com uma superfície funcional, além de elevar a quantidade de oxigênio em carboidratos (WHITE et al., 2014).

Em princípio, qualquer tipo de biomassa pode ser carbonizada (FUNKE; ZIEGLER, 2010), fato que amplia a aplicabilidade dos processos hidrotérmico e solvotérmico. Além disso, para o processo solvotérmico, qualquer solvente pode ser utilizado, aumentando consideravelmente as possibilidades de investigação. Assim sendo, a escolha do solvente e do material precursor contribuem diretamente para a qualidade e a eficiência do hidrocarvão obtido. Dentre as inúmeras possibilidades, glicerol e MDF são ambos aplicáveis e atrativos para o processo uma vez que são, respectivamente, subproduto da fabricação de propileno e da transesterificação de ésteres, e resíduo da indústria moveleira (ARRUDA et al., 2007; ZAZYCKI et al., 2020). Tais fatos contribuem para um processo eco amigável agregando valor ao produto gerado, ou seja, o adsorvente a ser usado num posterior tratamento de águas contaminadas.

Geralmente o hidrocarvão não tem as características necessárias à adsorção, pois tem uma baixa área específica (NIZAMUDDIN et al., 2017; SEVILLA; FUERTES, 2009; TITIRICI et al., 2007) e a quantidade de grupos funcionais também são pequenas (LIANG; ZENG; QI, 2010). Assim, o hidrocarvão deve passar por um tratamento para modificar sua superfície, mais conhecido como ativação (NIZAMUDDIN et al., 2017).

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar as condições otimizadas da síntese dos carvões hidrotérmico e solvotérmico oriundo de resíduos de MDF e água ou glicerol por meio de um planejamento fatorial 3^2 e ainda, avaliar comparativamente as eficiências desses materiais na remoção de contaminantes emergentes como cafeína, cloroquina e paracetamol por meio de testes de adsorção de varreduras.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

O MDF utilizado para os experimentos foi o resíduo resultante da serragem de painéis para a fabricação de móveis e foi utilizado como coletado, sem qualquer tratamento prévio. Através de análise elementar, constatou-se um teor de carbono de 46,19% para o resíduo nas condições iniciais. O MDF foi fornecido por uma empresa do polo moveleiro de Arapongas, Paraná. O Glicerol, utilizado no processo solvotérmico, e o Hidróxido de



Potássio utilizado na ativação dos carvões foram adquiridos de Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

2.2 METODOLOGIA

2.2.1 Síntese dos Carvões Hidrotérmico e Solvotérmico

Para o processo hidrotérmico, resíduo de MDF e água foram adicionados em um recipiente de teflon de forma que o volume total preenchesse 60% do volume do recipiente. O mesmo procedimento foi adotado para o processo solvotérmico, substituindo a água por glicerol. Dentre os vários parâmetros dos processos, foram avaliados a razão biomassa/líquido (massa/volume) de MDF e água para o processo hidrotérmico ou glicerol para o processo solvotérmico (1:10; 1:20; 1:30) e, o tempo de processo (12, 24, 36 h). Em seguida o recipiente de teflon foi introduzido em uma autoclave e aquecido em uma estufa com circulação de ar forçada a 200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após os carbonização, o material foi lavado com água destilada, filtrado e seco em estufa a 105 °C por 24 h. O rendimento em massa e o teor de carbono (%) foram avaliados de forma a determinar uma condição ótima de conversão dos resíduos em material adsorvente. Assim, para avaliar a influência dos tais parâmetros na síntese dos carvões, utilizou-se um planejamento fatorial 3² utilizando o modelo de 2^{**}(K-p) standard designs (Box, Hunter, & Hunter).

2.2.2 Ativação dos Carvões Hidrotérmico e Solvotérmico

Os carvões obtidos por meio da carbonização hidrotérmica e solvotérmica foram ativados com hidróxido de potássio (KOH). Inicialmente 120g de KOH foram dissolvidos em 200 mL de água destilada e posteriormente foi adicionado 30g de carvão hidrotérmico ou solvotérmico, mantendo uma relação mássica de 1:4 (carvão:KOH). Essa mistura foi agitada por 3h a 210 °C a fim de reduzir seu volume até a formação de uma pasta que, em seguida, foi seca em uma estufa a 105 °C por 24 h. Na sequência, a mistura seca foi introduzida em um reator tubular sob fluxo de nitrogênio (150 mL.min⁻¹) a 900 °C por 1 h. O produto sólido resultante foi lavado abundantemente com água destilada, filtrado e seco em uma estufa a 105 °C.

2.2.3 Seletividade dos Carvões Ativados na Adsorção de Contaminantes Emergentes

A capacidade de adsorção dos carvões hidrotérmico e solvotérmico ativados foram avaliadas para os contaminantes emergentes cafeína, cloroquina e paracetamol, de forma a avaliar a seletividade do processo de adsorção. De forma sucinta, os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, em triplicata, a partir de 50 mL da solução sintética do contaminante em estudo e 20 mg de carvão ativado. Os experimentos foram realizados em um banho orbital, a 25 °C, 120 rpm e concentração inicial de 100 mg.L⁻¹. Após 24 horas, as amostras foram filtradas. O clarificado bem como as soluções iniciais tiveram suas concentrações obtidas por espectrofotometria de UV/Vis. As capacidades de adsorção foram calculadas de acordo com a Equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (1)$$



em que, q (mg.g^{-1}) é a capacidade de adsorção, C_0 e C_f (mg.L^{-1}) são a concentração inicial e final da solução em estudo, respectivamente, V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa de adsorvente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA E SOLVOTÉRMICA NAS VARIÁVEIS RESPOSTAS

Na Tabela 1 é apresentado os resultados obtidos para as condições experimentais realizadas em relação ao rendimento e ao teor de carbono. A partir dos dados apresentados é possível observar que, para o processo solvotérmico, houve uma diminuição do teor de rendimento e de carbono com o decréscimo da razão de massa de MDF por volume de glicerol para as três condições de tempo avaliadas. À medida que a hidrocarbonização prossegue, compostos de hidrogênio e oxigênio são liberados, enquanto a fase sólida se torna mais rica em carbono (FAGANI et al., 2019).

Tabela 1. Resultados de rendimento e teor de carbono em relação as condições experimentais.

Relação Biomassa/Líquido	Massa MDF(g)	Volume (mL)	Tempo (h)	Processo Hidrotérmico		Processo solvotérmico	
				Rendimento (%)	Carbono (%)	Rendimento (%)	Carbono (%)
1:30	1,50	45	12	56,69	56,96	60,43	48,66
	1,50	45	24	54,04	59,65	61,68	48,67
	1,50	45	36	47,21	60,14	63,23	48,73
1:20	2,25	45	12	60,12	56,39	72,58	48,39
	2,25	45	24	55,65	59,07	74,60	48,83
	2,25	45	36	49,62	61,15	66,52	48,83
1:10	4,50	45	12	59,42	57,98	75,73	49,23
	4,50	45	24	54,16	60,80	78,42	49,05
	4,50	45	36	48,46	63,97	78,01	49,16

Fonte: Dados da pesquisa

No processo hidrotérmico, foi possível observar que a quantidade de carbono aumentou significativamente para todas as amostras, demonstrando que o carbono foi fixado no sólido, aumentando sua concentração neste. Outro fato importante a ser destacado, é que o percentual de carbono nas amostras de mesmo tempo de processo foi semelhante, indicando que a relação biomassa/líquido tem pouca influência na fixação do carbono. Além disso, é possível verificar uma variação positiva na quantidade de carbono em relação direta com o tempo de processo (MANNARINO et al., 2022).

Comparando os dados da Tabela 1 para os dois processos, observa-se maior rendimento para o processo solvotérmico. No entanto, a fixação de carbono foi significativamente maior no processo hidrotérmico.

A superfície ajustada ao modelo para a variável rendimento está apresentada na Figura 1.

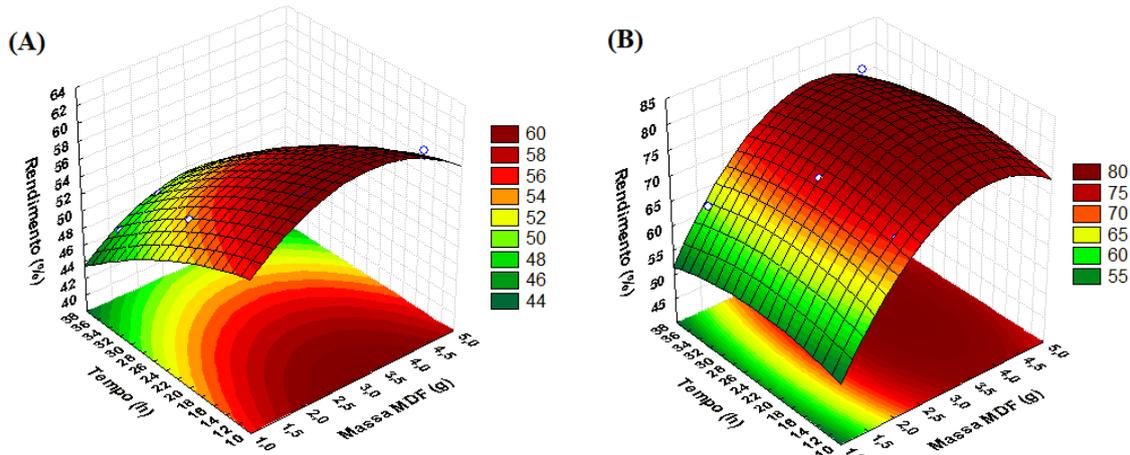


Figura 1: Superfície ajustada para a variável Rendimento (%) em relação ao carvão produzido pela carbonização hidrotérmica (A) e pela carbonização solvotérmica (B).

Fonte: Dados da pesquisa

A partir da análise da superfície de resposta da Figura 1(A) foi possível observar que tempos de processo menores correspondem a rendimentos maiores, e conseqüentemente, conforme a temperatura aumenta o rendimento diminui. Os dados coletados e assim analisados estão de acordo com os dados previamente já reportados na literatura para biomassas parecidas com a utilizada neste trabalho (SHARMA; PANIGRAHI; DUBEY, 2021). É possível observar também que a relação biomassa/líquido exerce pouca influência no processo hidrotérmico. Por outro lado, ao analisar a superfície de resposta da Figura 1(B), observa-se que o rendimento foi maior para maiores massas de MDF, ao passo em que, o tempo pouco influenciou no rendimento do processo.

Na Figura 2 é apresentada a superfície ajustada para a variável teor de carbono. A partir da análise do gráfico apresentado na Figura 2 (A), correspondente ao processo hidrotérmico, foi possível concluir que o teor de carbono foi maior para maiores tempos de processo. Em contrapartida, para o processo solvotérmico, a análise da Figura 2 (B) demonstra que melhores teores de carbono estão relacionados com menores massas de MDF com ligeira influência para tempos de processos maiores.

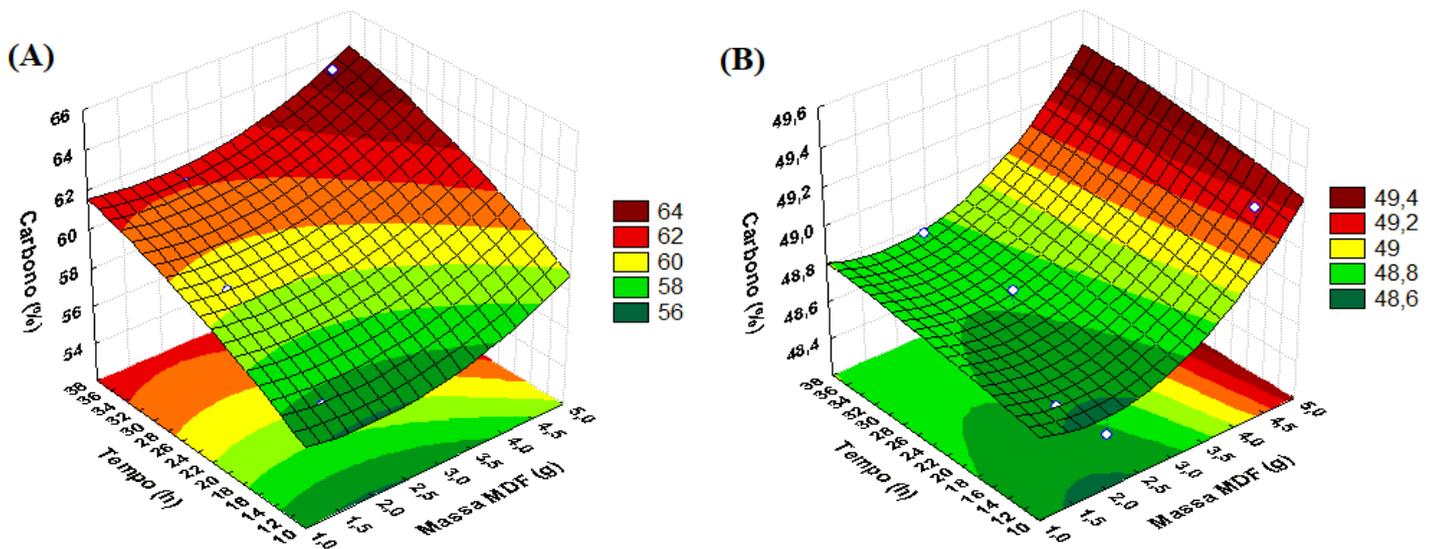


Figura 2: Superfície ajustada para a variável Carbono (%) em relação ao carvão produzido pela carbonização hidrotérmica (A) e pela carbonização solvotérmica (B).

Fonte: Dados da pesquisa



3.2 ESTUDOS DOS PERFIS PARA VALORES PREDITOS E DESEJABILIDADE

Através da projeção realizada pelo *software Statistic* é possível prever os valores adequados de massa de MDF e de tempo para se obter os maiores rendimento e teor de carbono, buscando atingir melhores condições experimentais.

Na Figura 3 é apresentado os perfis para valores preditos e desejabilidade em relação ao rendimento (%) e teor de carbono (%) para o processo hidrotérmico. A partir da análise dos gráficos é possível constatar que a faixa de massa de MDF e tempo de processo otimizados para os experimentos de carbonização foram 4,5 g e 24 horas, respectivamente.

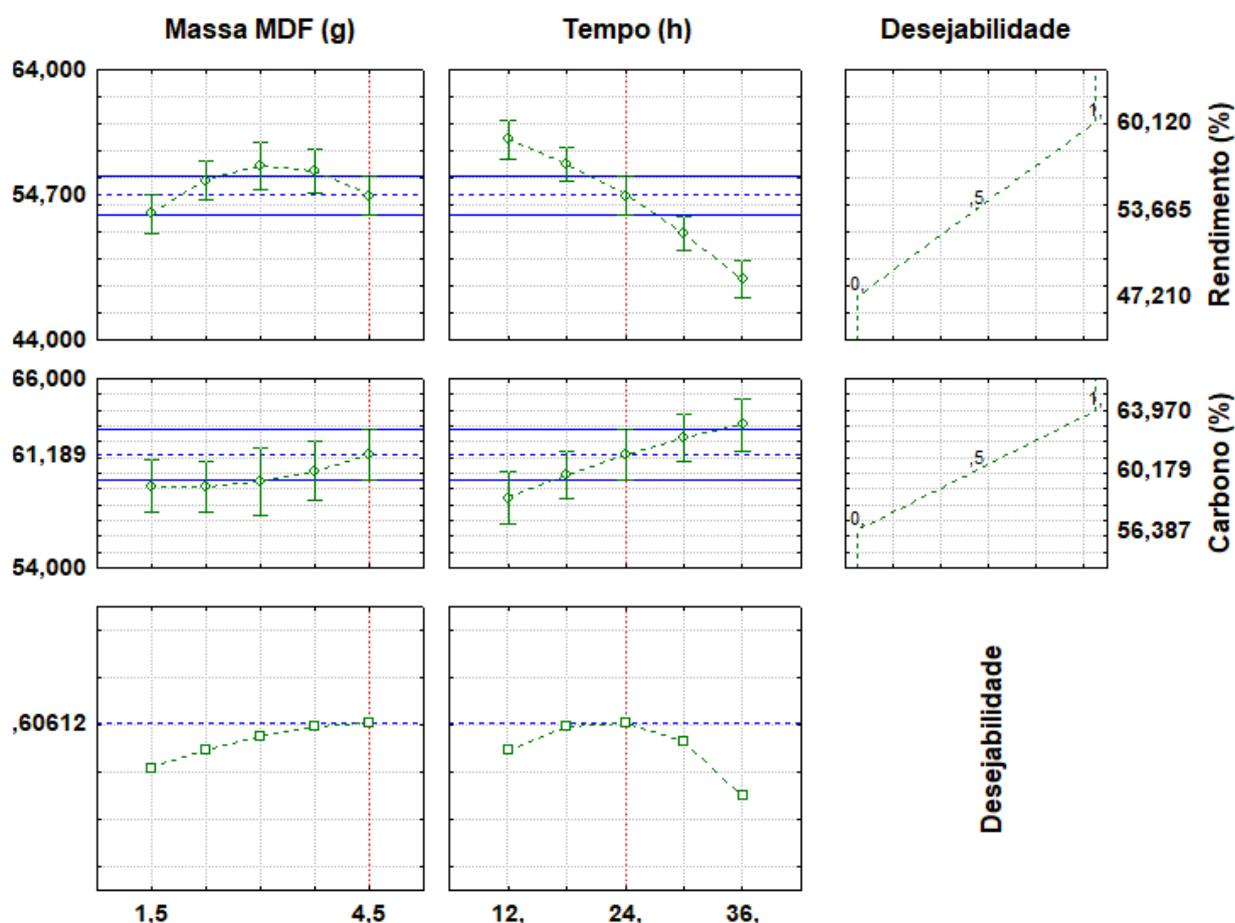


Figura 3: Perfis para valores previstos e desejabilidade para as variáveis relação biomassa/água e tempo de processo, respectivamente, para o carvão sintetizado pela carbonização hidrotérmica.

Fonte: Dados da pesquisa

Na Figura 4 é apresentado os perfis para valores preditos e desejabilidade em relação ao rendimento (%) e teor de carbono (%) para o processo solvotérmico. A partir da análise dos gráficos é possível constatar que a faixa de massa de MDF e tempo de processo otimizados para os experimentos de carbonização solvotérmica foram 4,5 g e 30 horas, respectivamente.

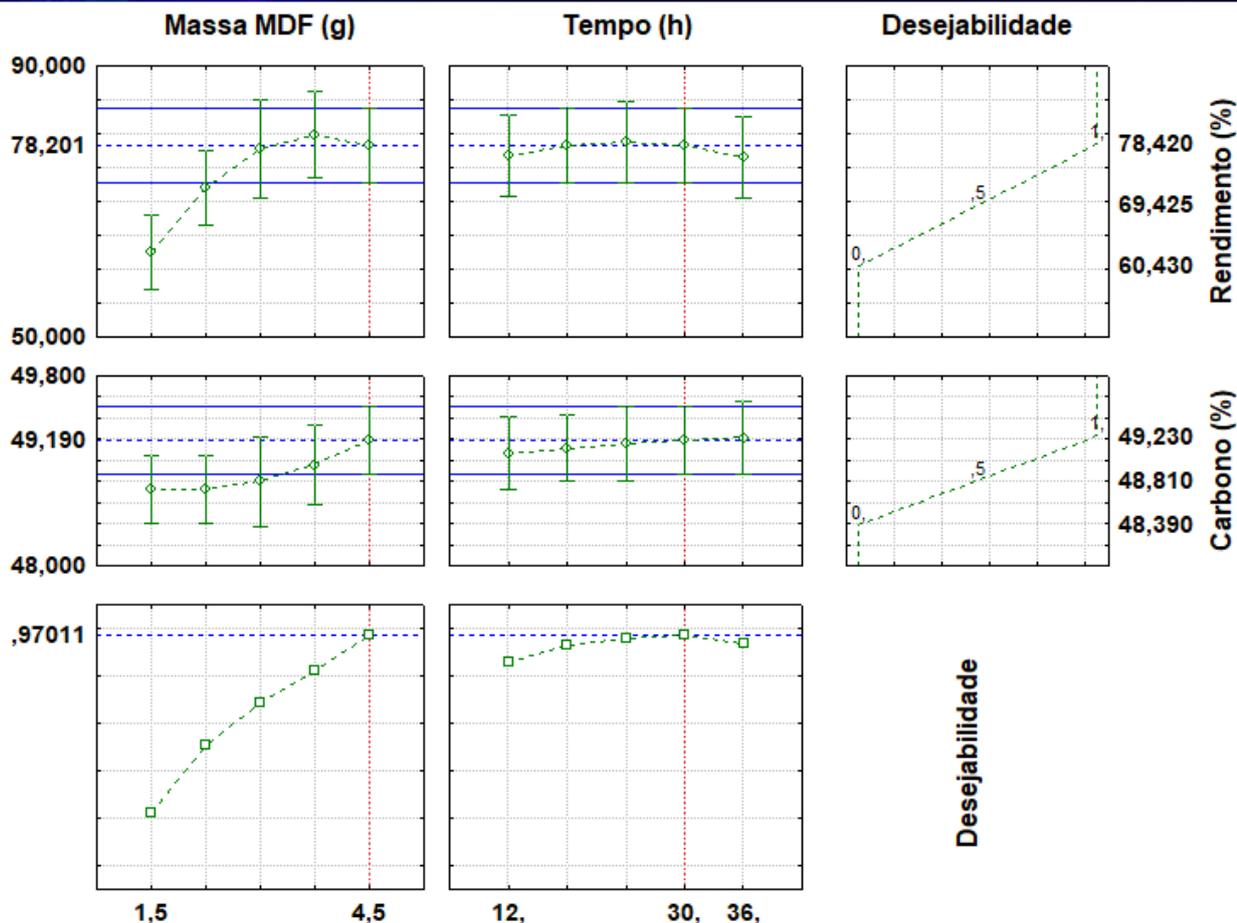


Figura 4: Perfis para valores previstos e desejabilidade para as variáveis relação biomassa/glicerol e tempo de processo, respectivamente, para o carvão sintetizado pela carbonização solvotérmica.

Fonte: Dados da pesquisa

3.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM OS CARVÕES ATIVADOS

Após a realização dos testes de adsorção, calculou-se a capacidade de adsorção do carvão hidrotérmico, obtido a partir das condições ideais com a massa de 4,5 g de MDF e tempo de processo de 24 horas, e do carvão solvotérmico obtido com a massa de 4,5 g de MDF e carbonizado por 30 h, usando-se a Equação 1, para cada um dos contaminantes emergentes. Os resultados obtidos estão representados na Figura 5. Ao analisar os gráficos é possível observar que ambos os carvões ativados de MDF demonstraram ser bons adsorventes para os fármacos utilizados. Destaca-se que o carvão hidrotérmico ativado adsorveu bem todos os contaminantes emergentes, principalmente o paracetamol e cafeína. Da mesma forma, o carvão solvotérmico se destacou na adsorção da Cloroquina. Uma possível explicação para tal fenômeno é o fato que, apesar dos carvões serem sintetizados por processos semelhantes, a interação da biomassa com o líquido durante o processo térmico, gera carvões com propriedades e características superficiais diferentes, consequentemente, as moléculas dos contaminantes testados interagem de forma diferente com a superfície porosa dos carvões, com eficiências diferentes para cada contaminante.

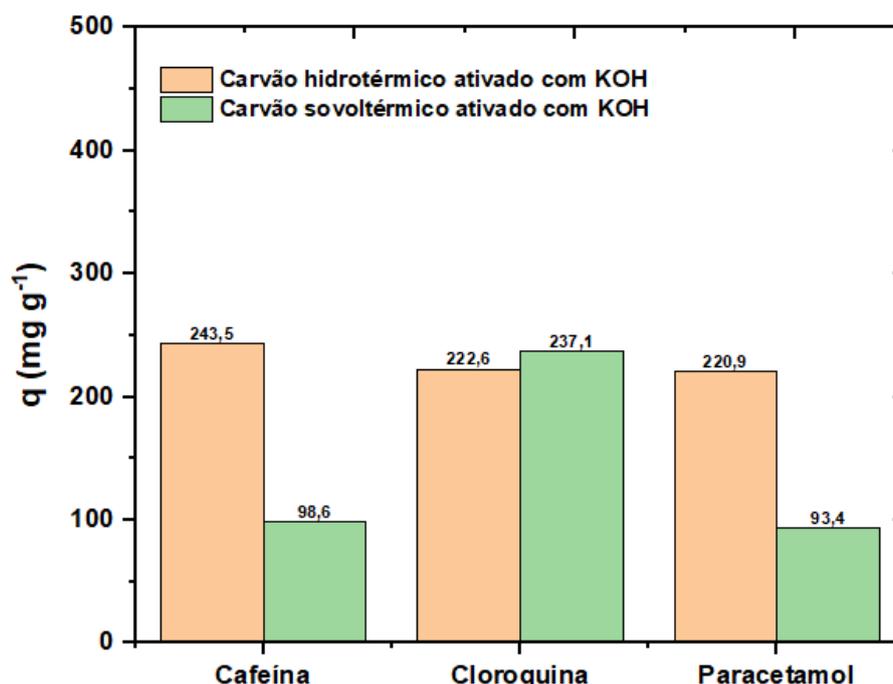


Figura 5: Capacidade adsorptiva do carvão sintetizado por rota hidrotérmica e solvotérmica na remoção de cafeína, cloroquina e paracetamol em solução aquosa (100 mg.L⁻¹).

Fonte: Dados da pesquisa

4 CONCLUSÃO

O presente trabalho avaliou a síntese e a capacidade de adsorção dos carvões ativados produzidos por rota hidrotérmica, a partir de resíduos de MDF e água, e por rota solvotérmica a partir de resíduos de MDF e glicerol. Constatou-se que, apesar de semelhantes, os processos hidrotérmico e solvotérmico requerem parâmetros hidrotérmicos diferentes, resultando em carvões com características distintas. Além disso, os carvões ativados obtidos mostraram-se promissores na adsorção de contaminantes emergentes como cafeína, cloroquina e paracetamol. No que segue, ensaios de caracterizações superficiais dos carvões ajudariam a explicar a maior ou menor eficiência na remoção dos contaminantes emergentes.

REFERÊNCIAS

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 149, p. 257–266, 1 mar. 2018.

ARRUDA, Priscila Vaz de; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, MG de A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. *Revista Analytica*, v. 26, p. 56-62, 2007.

CALISTO, J. S. et al. Adsorption kinetic and thermodynamic studies of the 2, 4 – dichlorophenoxyacetate (2,4-D) by the [Co–Al–Cl] layered double hydroxide. *Heliyon*, v. 5, n. 12, p. e02553, dez. 2019.



CORREA, C. R. et al. Influence of the carbonization process on activated carbon properties from lignin and lignin-rich biomasses. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 5, n. 9, p. 8222–8233, 5 set. 2017.

FAGNANI, H. M. C. et al. CO₂ adsorption in hydrochar produced from waste biomass. *SN Applied Sciences*, v. 1, n. 9, 1 set. 2019.

FUNKE, Axel; ZIEGLER, Felix. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioproducts & Biorefining*, v. 4, p. 160–177, 2010.

GAO, Y. et al. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. *Energy*, v. 58, p. 376–383, 1 set. 2013.

GOMES, J. A. F. L.; AZARUJA, B. A.; MOURÃO, P. A. M. From MDF and PB wastes to adsorbents for the removal of pollutants. *Applied Surface Science*, v. 380, p. 119–126, 1 set. 2016.

LEE, J.; PARK, K. Y. Conversion of heavy metal-containing biowaste from phytoremediation site to value-added solid fuel through hydrothermal carbonization. *Environmental Pollution*, v. 269, p. 116127, 2021.

LIANG, X.; ZENG, M.; QI, C. One-step synthesis of carbon functionalized with sulfonic acid groups using hydrothermal carbonization. *Carbon*, v. 48, n. 6, p. 1844–1848, maio 2010.

LIMA, D. R. S. et al. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnica de remoção. *Eng Sanit Ambient*, v. 22, n. 6, p. 1043–1054, 2017.

MANNARINO, G. et al. Improved energy recovery from food waste through hydrothermal carbonization and anaerobic digestion. *Waste Management*, v. 142, p. 9–18, 1 abr. 2022.

NIZAMUDDIN, S. et al. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 73, p. 1289–1299, 2017.

PORTER, S. N. et al. Accumulation of organochlorine pesticides in reef organisms from marginal coral reefs in South Africa and links with coastal groundwater. *Marine Pollution Bulletin*, v. 137, p. 295–305, 1 dez. 2018.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, v. 47, n. 9, p. 2281–2289, ago. 2009.

SHARMA, H. B.; PANIGRAHI, S.; DUBEY, B. K. Food waste hydrothermal carbonization: study on the effects of reaction severities, pelletization and framework development using approaches of the circular economy. *Bioresource 129 Technology*, v. 333, 1 ago. 2021.



VALÉRIO FILHO, Alair et al. Perspectives of the reuse of agricultural wastes from the Rio Grande do Sul, Brazil, as new adsorbent materials. In: Biomass-Derived Materials for Environmental Applications. Elsevier, 2022. p. 243-266.

THINES, K. R. et al. Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 67, p. 257–276, 1 jan. 2017.

TITIRICI, M. M. et al. A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. Chemistry of Materials, v. 19, n. 17, p. 4205–4212, 21 ago. 2007.

WHITE, R. J. et al. Always look on the “light” side of life: sustainable carbon aerogels. ChemSusChem, v. 7, n. 3, p. 670–689, mar. 2014.

ZAZYCKI, M. A. et al. Conversion of MDF wastes into a char with remarkable potential to remove food red 17 dye from aqueous effluents. Chemosphere, v. 250, 1 jul. 2020.