UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NICKOLLY BUKKYO VIEIRA SERAFIM

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CLONAZEPAM EM BIOCARVÕES RESIDUAIS DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO

Recife
2022

NICKOLLY BUKKYO VIEIRA SERAFIM

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CLONAZEPAM EM BIOCARVÕES RESIDUAIS DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.

Coorientador: Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti.

Recife

2022

Catalogação na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

S482e Serafim, Nickolly Bukkyo Vieira.
Estudo da adsorção de Clonazepam em biocarvões residuais do processo de gaseificação / Nickolly Bukkyo Vieira Serafim. – 2022.
79 f.: il., figs., tabs., e abrev.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.
Coorientador: Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Recife, 2022.
Inclui referências.

1. Engenharia química. 2. Adsorção. 3. Carvão vegetal. 4. Efluente sintético. 5. Fármacos. 6. Gaseificador. 7. Psicotrópicos. I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da (Orientador). II. Cavalcanti, Jorge Vinícius Fernandes Lima (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.) BCTG/2022-217

NICKOLLY BUKKYO VIEIRA SERAFIM

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CLONAZEPAM EM BIOCARVÕES RESIDUAIS DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 15/02/2022.

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Profa. Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti (Examinadora Externa)
Universidade Tiradentes

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, pela saúde, por sua proteção e por me mostrar que tudo é possível quando se tem fé.

Aos meus pais por todos os esforços dedicados à minha criação, pelo apoio e amor incondicional.

À minha família como um todo, irmãos, primos, tios e vovó, por sempre torcerem e acreditarem no meu sucesso.

Aos Professores Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho e Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti pela orientação, atenção, apoio e confiança na execução desse projeto.

Aos membros da banca pelas contribuições e sugestões oferecidas.

À coordenação do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFPE pela oportunidade, aos professores por todos os ensinamentos.

Ao CNPq por subsidiar o projeto e conceder a bolsa.

Às amigas Daniela Andrade e Maria Alice Pinheiro pelos momentos atípicos compartilhados durante o curso.

Aos amigos do LCI, Bruna, Ronald, Maryne, Valmir, Prof. Schuler por toda ajuda e conhecimentos compartilhados.

A todos que estiveram envolvidos e contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, minha gratidão.

RESUMO

O consumo crescente de psicotrópicos associado à deficiência que as estações de tratamento de água e efluentes convencionais apresentam na sua remoção, levam a um acúmulo destas substâncias nas matrizes aquáticas. O aprimoramento de técnicas capazes de quantificar e processos que promovam a remoção de tais poluentes é fundamental para a preservação de um ecossistema saudável, visto que estudos apontam alterações em organismos aquáticos expostos a psicotrópicos e os efeitos que o consumo de água contaminada causam à saúde humana ainda são desconhecidos. A adsorção é um processo indicado para pós-tratamento e quando o poluente se encontra em concentrações até 100 $mg.L^{-1}$. A utilização de biocarvões vem sendo estudada no tratamento de água e efluentes, com o intuito de baratear a produção de adsorventes e agregar valor aos resíduos gerados durante a gaseificação. O presente trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência de dois biocarvões residuais do processo de gaseificação, sendo eles provenientes de um gaseificador de maior capacidade (CGG) e um de menor capacidade (CGP), na adsorção do fármaco clonazepam. Os biocarvões foram obtidos diretamente dos gaseificadores de madeira, passando apenas por uma uniformização da granulometria antes da realização dos ensaios. As soluções aquosas foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque de clonazepam e quantificadas por cromatografia liquida de alta eficiência (CLAE). Para garantir a confiabilidade dos dados obtidos pelas análises em CLAE, determinaram-se a linearidade, a precisão, os limites de quantificação (LQ) e de detecção (LD). As características texturais dos adsorventes foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e análise microporosimétrica. A relação ideal entre a massa do adsorvente e o volume da solução foi inicialmente definida para os posteriores ensaios cinético e de equilíbrio termodinâmico. A título de comparação, os ensaios foram realizados também com um carvão ativado comercial. Realizou-se ainda um estudo de fitotoxicidade da solução tratada e a verificação da eficiência do tratamento frente a um efluente sintético. Os adsorventes foram caracterizados como materiais carbônicos, predominantemente amorfos, com microcristais de grafite em sua superfície que é formada por mesoporos de diâmetros entre 3,6 e 4,0 nm. Os ensaios de adsorção indicaram uma cinética de pseudo-segunda ordem com isotermas favoráveis bem ajustadas ao modelo de Sips. A adsorção de clonazepam foi espontânea e endotérmica com os três adsorventes. O processo foi de fisissorção para os biocarvões e misto para o carvão comercial, com capacidade adsortiva máxima entre 41,9 e 118,8 $mg.g^{-1}$. Nos

ensaios de fitotoxicidade, os biocarvões alcançaram resultados similares ao carvão ativado comercial reduzindo a inibição do crescimento em torno de 5%. A remoção do clonazepam em solução aquosa variou entre 84,43 e 97,37%, partindo-se de uma concentração inicial 20 $mg.L^{-1}$. A partir desta mesma concentração de clonazepam, um ensaio com um efluente sintético apresentou remoção de clonazepam entre 79,80 e 89,12%, e redução da demanda química de oxigênio (DQO) entre 22,48 e 32,83%. Concluiu-se que, entre os biocarvões, aquele que passa pelo gaseificador menor é o mais eficiente, sendo necessária a realização de estudos mais aprofundados para possibilitar a aplicação do adsorvente em escala maior.

Palavras-chave: adsorção; carvão vegetal; efluente sintético; fármacos; gaseificador; psicotrópicos.

ABSTRACT

The increasing consumption of psychotropics associated with the deficiency that water treatment plants and conventional effluents present in their removal, lead to an accumulation of these substances in aquatic matrices. The improvement of techniques capable of quantifying and processes that promote the removal of such pollutants is essential for the preservation of a healthy ecosystem, since studies show changes in aquatic organisms exposed to psychotropic drugs and the effects that the consumption of contaminated water causes to human health. are still unknown. Adsorption is a process indicated for post-treatment and when the pollutant is in concentrations up to 100 mg.L-1. The use of biochars has been studied in the treatment of water and effluents, with the aim of making the production of adsorbents cheaper and adding value to the waste generated during gasification. The objective of this work was to evaluate the efficiency of two residual biochars from the gasification process, coming from a gasifier of higher capacity (CGG) and one of lower capacity (CGP), in the adsorption of the drug clonazepam. The biochars were obtained directly from the wood gasifiers, only passing through a uniform granulometry before the tests were carried out. Aqueous solutions were prepared from the dilution of a clonazepam stock solution and quantified by high performance liquid chromatography (HPLC). To ensure the reliability of the data obtained by the HPLC analyses, linearity, precision, limits of quantification (LQ) and detection (LD) were determined. The textural characteristics of the adsorbents were determined by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction analysis (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and microporosimetric analysis. The ideal relationship between the mass of the adsorbent and the volume of the solution was initially defined for subsequent kinetic and thermodynamic equilibrium tests. By way of comparison, the tests were also carried out with a commercial activated carbon. A phytotoxicity study of the treated solution was also carried out and the treatment efficiency was verified against a synthetic effluent. The adsorbents were characterized as carbonic materials, predominantly amorphous, with graphite microcrystals on their surface, which is formed by mesopores with diameters between 3.6 and 4.0 nm. The adsorption tests indicated a pseudo-second order kinetics with favorable isotherms well adjusted to the Sips model. Clonazepam adsorption was spontaneous and endothermic with the three adsorbents. The process was physisorption for biochars and mixed for commercial coal, with maximum adsorptive capacity between 41.9 and 118.8 mg.g-1. In phytotoxicity assays, biochars achieved similar results to commercial activated carbon, reducing growth inhibition by around 5%. The removal of clonazepam in

aqueous solution varied between 84.43 and 97.37%, starting from an initial concentration of 20 $mg.L^{-1}$. From this same concentration of clonazepam, a test with a synthetic effluent showed removal of clonazepam between 79.80 and 89.12%, and reduction of chemical oxygen demand (COD) between 22.48 and 32.83%. It was concluded that, among the biochars, the one that passes through the smaller gasifier is the most efficient, requiring further studies to enable the application of the adsorbent on a larger scale.

Keywords: adsorption; charcoal; drugs; gasifier; psychotropic drugs; synthetic effluent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Consumo de benzodiazepínicos no Brasil entre 2014 e 2020	18
Figura 2 -	Fórmula estrutural do clonazepam	19
Figura 3 -	Ciclo de vida dos fármacos	20
Figura 4 -	Formas possíveis de isotermas de adsorção	24
Figura 5 -	Classificação das isotermas de fisissorção de N_2	30
Figura 6 -	Classificação dos ciclos de histerese	31
Figura 7 -	Gaseificador com capacidade de 32 kW de geração de energia	34
Figura 8 -	Gaseificador com capacidade de geração de energia de 8 kW	35
Figura 9 -	Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 dos adsorventes estudados, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão comercial (CC)	44
Figura 10 -	Microscopia eletrônica de varredura das amostras dos adsorventes estudados, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão ativado comercial (CC) em ampliações de 2 a 10 mil vezes	46
Figura 11 -	Difratogramas dos adsorventes estudados, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão ativado comercial (CC)	47
Figura 12 -	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier dos carvões utilizados ao longo do estudo, sendo eles: (a) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (b) carvão do gaseificador grande (CGG)	49
Figura 13 -	Curva analítica do clonazepam	51
Figura 14 -	Distribuição dos resíduos das análises	52
Figura 15 -	Relação entre a massa, o percentual de remoção e a capacidade adsortiva dos carvões utilizados ao longo do estudo, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão ativado comercial (CC)	54
Figura 16 -	Isotermas de adsorção de clonazepam nos adsorventes estudados, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão ativado comercial (CC); e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips (T = 300 K, m = 0,03	56

g, V = 100 mL, 300 rpm e t = 120 min)

Figura 17 - Relação entre T^{-1} e ln K_S para a estimativa de parâmetros termodinâmicos para a adsorção de clonazepam nos adsorventes estudados, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão ativado comercial (CC) 61

Figura 18 - Modelagem de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda (PSO) ordem para os carvões utilizados, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão ativado comercial (CC) 64

Figura 19 - Gráfico do índice de germinação para as soluções de clonazepam antes e após o tratamento com os adsorventes estudados, sendo eles: carvão do gaseificador grande (CGG), carvão do gaseificador pequeno (CGP) e carvão ativado comercial (CC) 68

Figura 20 - Gráfico do índice de crescimento relativo para as soluções de clonazepam antes e após o tratamento com os adsorventes estudados, sendo eles: carvão do gaseificador grande (CGG), carvão do gaseificador pequeno (CGP) e carvão ativado comercial (CC) 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Resultados da análise microporosimétrica pelos métodos de BET e BJH para os adsorventes estudados, sendo eles: carvão ativado comercial (CC), carvão do gaseificador grande (CGG) e carvão do gaseificador pequeno (CGP)	42
Tabela 2 -	Parâmetro de Grubbs experimental (G_{EXP}) referente a cada repetição (A1, A2 e A3) da leitura das amostras por CLAE	50
Tabela 3 -	Dados avaliados no Teste C de Cochran, onde C_{EXP} é o parâmetro de Cochran experimental e C_{TAB} é o parâmetro de Cochran tabelado	51
Tabela 4 -	Coeficientes de variância para a quantificação das soluções de clonazepam	52
Tabela 5 -	Parâmetros de equilíbrio em diferentes modelos isotérmicos para adsorção de clonazepam no carvão do gaseificador grande (CGG)	57
Tabela 6 -	Parâmetros de equilíbrio em diferentes modelos isotérmicos para adsorção de clonazepam no carvão do gaseificador pequeno (CGP)	58
Tabela 7 -	Parâmetros de equilíbrio em diferentes modelos isotérmicos para adsorção de clonazepam no carvão ativado comercial (CC)	59
Tabela 8	Parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção de clonazepam nos adsorventes estudados, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão ativado comercial (CC)	62
Tabela 9 -	Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para os carvões avaliados, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão ativado comercial (CC)	65
Tabela 10 -	Comparativo entre os percentuais de remoção do clonazepam em solução aquosa e no efluente sintético para os três adsorventes estudados, sendo eles: carvão do gaseificador grande (CGG), carvão do gaseificador pequeno (CGP) e carvão ativado comercial (CC)	66
Tabela 11 -	Demanda química de oxigênio antes e após o tratamento com os adsorventes estudados	67

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA	Agência nacional de vigilância sanitária
ATR	Reflectância Total Atenuada
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Hallendy
CC	Carvão ativado comercial
CEMUPEC	Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais
CGG	Carvão do gaseificador grande
CGP	Carvão do gaseificador pequeno
CLAE	Cromatografia liquida de alta eficiência
CV	Coeficiente de variância
DQO	Demanda química de oxigênio
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
ICR	Índices de crescimento relativo
IFA	Insumo farmacêutico ativo
IG	Índice de germinação
IISc/CGPL	Indian Institute of Science/Combustion Gas Propulsion Laboratory
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LC_{50}	Concentração letal mediana
LD	Limite de detecção
LITPEG	Laboratório Integrado de Tecnologia em Petróleo, Gás e Biocombustíveis
LPC	Laboratório de Processos Catalíticos
LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OMS	Organização Mundial de Saúde
UACSA	Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFRPE	Universidade Federal Rural de Pernambuco

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	**15**
2	**FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**	**17**
2.1	FÁRMACOS BENZODIAZEPÍNICOS	17
2.1.1	**Clonazepam**	**18**
2.2	OCORRÊNCIA DE FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE	19
2.3	EFEITOS DA EXPOSIÇÃO DE ORGANISMOS AQUÁTICOS AOS PSICOTRÓPICOS	21
2.4	TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO PSICOTRÓPICOS	22
2.5	ADSORÇÃO	22
2.5.1	**Isotermas de adsorção**	**24**
2.5.1.1	Isoterma de Langmuir	25
2.5.1.2	Isoterma de Freundlich	25
2.5.1.3	Isoterma de Sips	26
2.5.2	**Termodinâmica de adsorção**	**27**
2.5.3	**Cinética de adsorção**	**27**
2.5.3.1	Modelo de pseudo-primeira ordem	28
2.5.3.2	Modelo de pseudo-segunda ordem	28
2.6	ADSORVENTES	29
2.6.1	**Carvão de gaseificador e seu potencial uso como adsorvente**	**31**
2.7	APLICAÇÕES DO CARVÃO DE GASEIFICADOR NA ADSORÇÃO DE FÁRMACOS	32
3	**METODOLOGIA**	**34**
3.1	OBTENÇÃO DOS CARVÕES DE GASEIFICADOR	34
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	35
3.2.1	**Microscopia eletrônica de varredura**	**36**
3.2.2	**Análise de difração de Raios-X**	**36**
3.2.3	**Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier**	**36**
3.2.4	**Análise microporosimétrica dos adsorventes**	**37**
3.3	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE CLONAZEPAM	37
3.4	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA PARA QUANTIFICAÇÃO DE CLONAZEPAM	37

3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO 38
3.5.1 Estudo de massa dos adsorventes 38
3.5.2 Cinética de adsorção 39
3.5.3 Equilíbrio termodinâmico 39
3.5.4 Preparação do efluente sintético 40
3.5.5 Remoção de clonazepam no efluente sintético 40
3.5.6 Remoção da demanda química de oxigênio no efluente sintético 40
3.6 AVALIAÇÃO DA FITOTOXICIDADE DA SOLUÇÃO TRATADA 41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 42
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES 42
4.1.1 Análise microporosimétrica dos adsorventes 42
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura 45
4.1.3 Análise de difração de Raios-X 46
4.1.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier 48
4.2 AVALIAÇÃO DA CONFIABILIDADE ANALÍTICA DA QUANTIFICAÇÃO DE CLONAZEPAM 50
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO 53
4.3.1 Estudo de massa de adsorvente 53
4.3.2 Isotermas de adsorção 55
4.3.3 Termodinâmica de adsorção 60
4.3.4 Cinética de adsorção 63
4.3.5 Remoção de clonazepam no efluente sintético 66
4.3.6 Remoção da demanda química de oxigênio no efluente sintético 66
4.4 AVALIAÇÃO DA FITOTOXICIDADE DO EFLUENTE FINAL 67
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 70
5.1 CONCLUSÃO 70
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 70
REFERÊNCIAS 72

1 INTRODUÇÃO

Com o aprimoramento na detecção e a sensibilidade de técnicas analíticas, milhares de medicamentos, entre eles os psicotrópicos, têm sido detectados nos ambientes aquáticos de todo planeta. O crescimento populacional, a facilidade no acesso a medicamentos e o crescimento da indústria farmacêutica contribuem para um aumento da ingestão dos psicotrópicos (BOSIO *et al.*, 2018).

Os benzodiazepínicos são os psicotrópicos mais utilizados no tratamento de transtornos de ansiedade e atuam no sistema nervoso central, podendo causar dependência e tolerância em seus usuários. Por este motivo, estas substâncias são controladas no Brasil pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). O clonazepam é atualmente o benzodiazepínico mais consumido no Brasil ultrapassando a marca de 22 milhões de unidades vendidas em 2020 (ANVISA, 2021).

Os fármacos, de uma forma geral, alcançam diversas matrizes ambientais devido ao tratamento ineficiente ou pouco eficiente promovido pelas estações de tratamento de água e esgoto convencionais que não são projetadas para a remoção desse contaminantes. Embora os efeitos que o consumo de água insuficientemente tratada serem ainda desconhecidos, alguns estudos indicam alterações em organismos aquáticos expostos aos psicotrópicos (BOSIO *et al.*, 2018; TRAWINSKI; SKIBINSKI, 2016).

Dessa forma, a fim de evitar possíveis efeitos deletérios à saúde humana e promover a preservação dos organismos aquáticos, se faz necessário o desenvolvimento de processos capazes de remover com eficiência esses poluentes. A técnica de tratamento por adsorção se destaca entre os estudos voltados para a remoção de fármacos em efluentes devido à simplicidade e eficácia do processo (TAOUFIK *et al.*, 2020).

Com o intuito de reduzir o custo de produção de adsorventes e de agregar valor aos resíduos da gaseificação, tem-se estudado a aplicação dos carvões de gaseificador formados a partir de biomassa como substitutos do carvão ativado comercial no tratamento de água e efluentes. Assim, a sustentabilidade e a viabilidade econômica da geração de energia por gaseificação serão aumentadas (BENEDETTI; PATUZZI; BARATIERI, 2017).

Diante do exposto, este trabalho tem por objetivo avaliar o uso de dois biocarvões de gaseificador obtidos a partir da gaseificação de resíduos e lascas de madeira na adsorção de clonazepam em meio aquoso. Para isso, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Obter os carvões dos gaseificadores;
- Realizar a preparação física dos carvões para os ensaios;

- Caracterizar os biocarvões utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e determinação de área específica pelo método BET;
- Avaliar a confiabilidade analítica da quantificação de clonazepam via cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE);
- Definir a dosagem ideal dos adsorventes para o estudo (relação massa x concentração);
- Realizar ensaios cinéticos e de equilíbrio termodinâmico para cada carvão;
- Avaliar o ajuste dos modelos cinéticos e termodinâmicos propostos na literatura aos resultados obtidos nos ensaios com os adsorventes;
- Avaliar o desempenho dos adsorventes na remoção do clonazepam na matriz complexa de um efluente sintético;
- Realizar um estudo de fitotoxicidade das matrizes em estudo após o tratamento.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta sessão, a problemática ambiental que envolve o lançamento de efluentes contaminados com fármacos psicoativos sem o tratamento adequado será abordada. Posteriormente, a teoria envolvida no tratamento para esse tipo de efluente será abordada com ênfase na adsorção e seus materiais adsorventes. Por último, serão apresentadas as aplicações dos carvões de gaseificador no tratamento de efluentes contaminados com fármacos.

2.1 FÁRMACOS BENZODIAZEPÍNICOS

Os fármacos são um grupo de compostos orgânicos usados na prevenção e tratamento de doenças em humanos e animais. A revolução industrial trouxe diversos benefícios para a sociedade, entre eles o avanço da medicina com o desenvolvimento de novos medicamentos e tratamentos, resultando em uma quantidade cada vez maior de produtos farmacêuticos consumidos pela população (CUNHA *et al.*, 2020).

Atualmente existem mais de doze mil princípios ativos farmacêuticos no mercado brasileiro, tais como analgésicos, antibióticos, anticoagulantes, antidepressivos, anti-inflamatórios, entre outros. Os diagnósticos cada vez mais frequentes de transtornos mentais e comportamentais levam a um aumento no número de prescrições de medicamentos psiquiátricos (ANVISA, 2021).

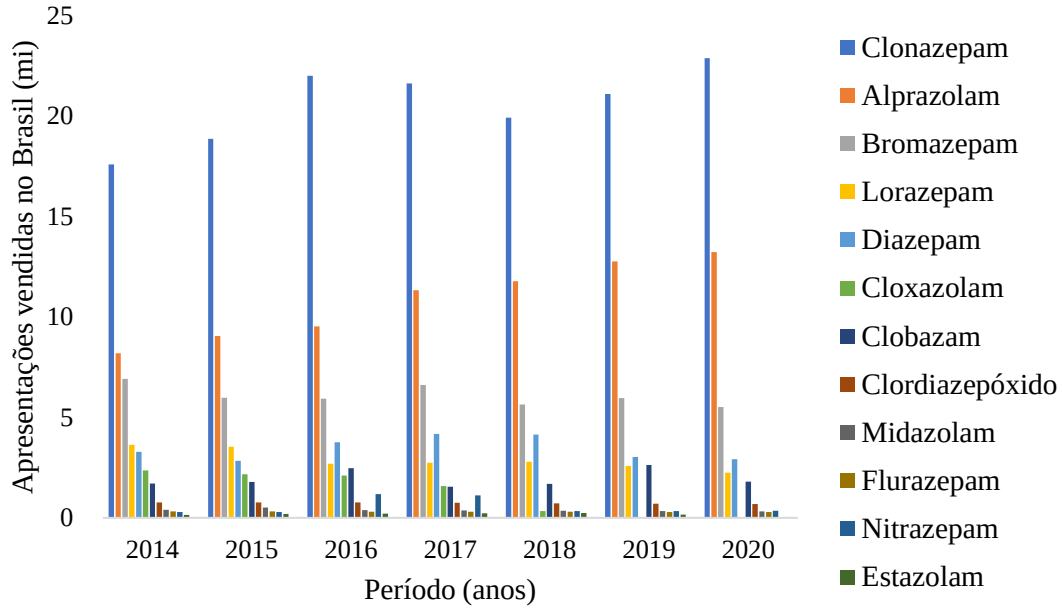
Segundo a Organização Mundial de Saúde (2002), cerca de 25% da população mundial foi acometida de perturbações mentais e comportamentais em algum momento da vida. Cerca de 5,8% dos brasileiros sofrem com depressão e 9,3% manifestam ansiedade, o Brasil ocupa assim o posto de país mais depressivo e ansioso da América Latina.

Os benzodiazepínicos são os medicamentos ansiolíticos mais amplamente estudados e indicados no tratamento de doenças desta ordem. No Brasil, esta família de medicamentos é formada por alprazolam, bromazepam, clobazam, clonazepam, clordiazepóxido, cloxazolam, delorazepam, diazepam, estazolam, flurazepam, lorazepam, midazolam e nitrazepam. Estas substâncias são controladas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e estão na lista B1 da Resolução RDC Nº 117/2016 por serem capazes de causar dependência e tolerância em seus consumidores (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2016).

Em 2020, o consumo de benzodiazepínicos representou 13,6% das vendas de medicamentos no Brasil totalizando aproximadamente 50 milhões de unidades. Os dados

oficiais do consumo de benzodiazepínicos entre 2014 e 2020 estão apresentados na Figura 1 (ANVISA, 2021).

Figura 1 – Consumo de benzodiazepínicos no Brasil entre 2014 e 2020



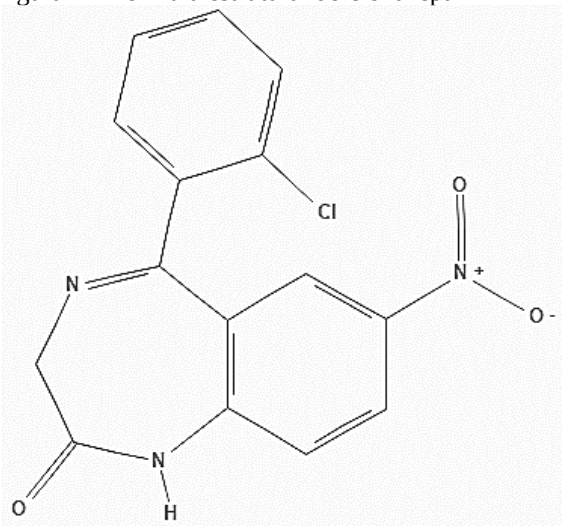
Fonte: ANVISA (2021)

No período analisado e apresentado na Figura 1 houve um aumento no consumo de benzodiazepínicos em aproximadamente 10%, onde os mais consumidos são na ordem clonazepam, alprazolam e bromazepam. Em 2020, as vendas de clonazepam representaram 45,5% do total de benzodiazepínicos vendidos (ANVISA, 2021).

2.1.1 Clonazepam

O clonazepam (5-(2-clorofenil)-1,3-diidro-7-nitro-2H-1,4-benzodiazepina-2-ona), comercialmente conhecido como Rivotril® ou Klonopin®, é um derivado sintético da benzodiazepina indicado no tratamento de distúrbios epiléticos, transtornos de ansiedade e do humor, síndromes psicóticas e das pernas inquietas, vertigem, distúrbios do equilíbrio e na síndrome da boca ardente. Apresenta fórmula molecular $C_{15}H_{10}ClN_3O_3$ e sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 2 (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2005; CLONAZEPAM, 2017).

Figura 2 – Fórmula estrutural do clonazepam



Fonte: National Center for Biotechnology Information (2005)

O fármaco apresentado na Figura 2 possui massa molar 315,71 $g.mol^{-1}$, em temperatura ambiente se apresenta como um pó cristalino com coloração de esbranquiçada a amarelada e odor fraco. Sua solubilidade em água é inferior a 100 $mg.L^{-1}$. Ele é insolúvel em benzeno e ligeiramente solúvel em acetona, metanol e clorofórmio (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2005; CLONAZEPAM, 2017).

O clonazepam sofre biotransformação no organismo, no qual o grupo 7-nitro é reduzido para 7-amino. Ele é eliminado juntamente com seus metabólitos na urina (50-70%) e na bile (10-30%). O tempo de meia-vida da droga é de 30 a 40 horas e seu principal metabólito é o 7-amino-clonazepam que apresenta atividade anticonvulsivante discreta (CLONAZEPAM, 2017).

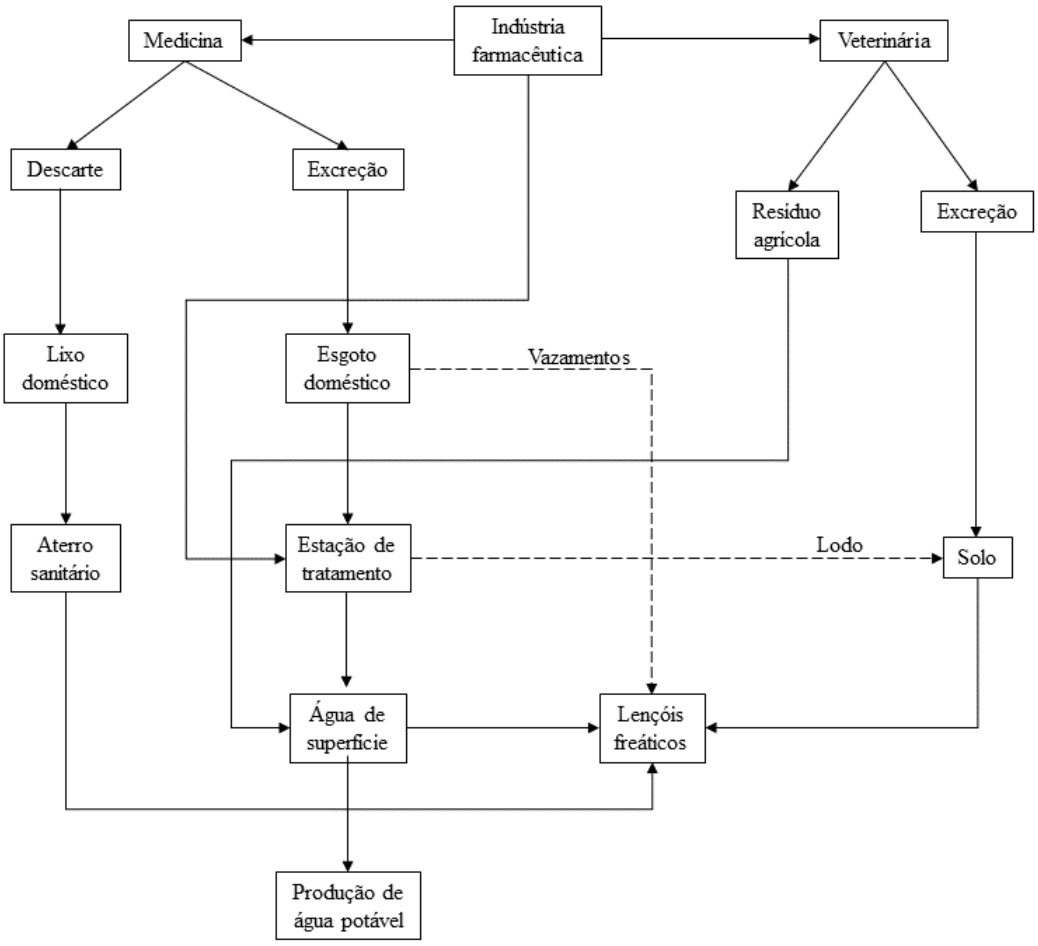
2.2 OCORRÊNCIA DE FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE

Após a metabolização incompleta no corpo humano, os fármacos são excretados na sua forma original ou como metabólitos chegando às estações de tratamento de esgoto (ETE) urbano. As ETEs, geralmente, não são projetadas para a remoção de orgânicos complexos como os fármacos, pois seu objetivo principal é a biodegradação do carbono, além de compostos de nitrogênio e fósforo. Portanto, estes resíduos de fármacos podem passar pelas estações de tratamento e atingir águas superficiais como rios, córregos e lagos (CALISTO; ESTEVES, 2009).

Além da via pelas ETEs urbanas, os fármacos chegam ao meio ambiente por rotas diferentes como o descarte de esgoto sem tratamento, resíduo das indústrias farmacêuticas,

efluentes hospitalares, agricultura, lixiviado de aterro e biossólidos. Na Figura 3 está representado o ciclo de vida dos fármacos da produção à água potável (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2011).

Figura 3 – Ciclo de vida dos fármacos



Fonte: adaptado de Silva *et al.* (2015)

O ciclo de vida dos fármacos começa na sua fabricação onde as águas residuais podem estar contaminadas. Após a produção, os produtos farmacêuticos são usados na medicina humana ou veterinária. Quando são excretados, os medicamentos têm destinos diferentes. Os resíduos veterinários chegam ao solo e aos lençóis freáticos sem nenhum tratamento, principalmente pelo uso de esterco em terras agrícolas. Já os resíduos domésticos seguem para as estações de tratamento de esgoto antes de entrarem nas matrizes aquáticas. Emissões adicionais podem resultar de vazamentos de esgoto e do escoamento em campos tratados com lodo ou dejetos de gado (SILVA *et al.*, 2015).

Como consequência destas emissões, os resíduos farmacêuticos têm sido detectados em águas superficiais, subterrâneas e até mesmo em água potável. Conforme a revisão de

Trawinski e Skibinski (2016) foram encontrados medicamentos psicotrópicos em efluentes dos hospitais da cidade de Takatsuki no Japão, de Santa Maria no Brasil, de Pequim na China e em dois hospitais no norte da Itália. Estes contaminantes também foram encontrados em águas superficiais em rios, no litoral e em água potável no Japão, na Espanha e na Sérvia.

Embora os aspectos relacionados à eficácia do tratamento e à segurança do paciente sejam verificados, as consequências da presença dos produtos farmacêuticos no meio ambiente ainda não foram suficientemente elucidadas. Dessa forma, a exposição à estas substâncias pode ser um risco à saúde humana e ao equilíbrio do ecossistema (KHAN *et al.*, 2017).

2.3 EFEITOS DA EXPOSIÇÃO DE ORGANISMOS AQUÁTICOS AOS PSICOTRÓPICOS

Furuhagen *et al.* (2014); Calisto e Esteves (2009) levantaram a possibilidade de que psicotrópicos provoquem efeitos adversos em organismos não-alvo ainda que as concentrações detectadas estejam abaixo da concentração letal mediana (LC_{50}). Considera-se que os produtos farmacêuticos e seus metabólitos são biologicamente ativos e ocorrem no ambiente como misturas complexas, podendo provocar alterações nos sistemas nervoso e endócrino dos organismos a elas expostos.

Trawinski e Skibinski (2016) relatam a toxicidade de alguns psicotrópicos a microcrustáceos (*Ceriodaphnia dubia* e *Daphnia magna*), moluscos (*Lymnaea stagnalis* e *Dreissena polymorpha*) e pequenos peixes (*Perca fluviatilis*, *Danio rerio*, *Oryzias latipes* e *Gasterosteus aculeatus*). Em sua revisão, Cunha, de Araújo e Marques (2017) verificaram que a maioria dos estudos ecotoxicológicos envolvendo benzodiazepínicos relataram alterações no comportamento de caracóis (*Leptoxis carinata, Stagnicola elodes, Lithopoma americanum, Nucella ostrina, Tegula fasciatus* e *Chlorostoma funebralis*) e pequenos peixes (*Oryzias latipes, Danio rerio, Perca fluviatilis, Gasterosteus aculeatus* e *Daphnia magna*), além de mudanças na taxa de sobrevivência em larvas de mosquitos (*Aedes aegypti*), microcrustáceos (*Cypridopsis vidua*), cnidários (*Hydra vulgaris*) e larvas de peixes (*Danio rerio*, *Oryzias latipes* e *Perca fluviatilis*).

Sehonova *et al.* (2018) identificaram que quando expostos a antidepressivos, organismos não-alvo apresentaram mudanças de comportamento e na reprodução, além de malformações. Cunha, Mendes e Marques (2018) avaliaram o risco de sete drogas psicotrópicas (alprazolam, bromazepam, citalopram, clonazepam, diazepam, lorazepam e

oxazepam) conforme a metodologia da Agência Europeia de Medicamentos e concluíram que o diazepam e o citalopram em águas superficiais são considerados um risco ambiental. No entanto, os demais medicamentos não puderam ser corretamente investigados devido à escassez de informações sobre as concentrações ambientais e dados de ecotoxicidade.

2.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO PSICOTRÓPICOS

Em virtude dos riscos que os psicotrópicos representam para os organismos aquáticos e o equilíbrio do ecossistema. No intuito de evitar os efeitos nocivos que o consumo indireto destas substâncias possa causar a saúde humana, se faz necessário que, ao tratar os efluentes, elas sejam suficientemente removidas (CUNHA; MENDES; MARQUES, 2018; TRAWINSKI; SKIBINSKI, 2016).

As estações de tratamento de água e esgoto convencionais são capazes de remover poluentes comuns como matéria orgânica, nutrientes e patógenos. No entanto, esse tipo de tratamento não tem sido eficaz na eliminação de moléculas orgânicas complexas como os fármacos resultando na presença destas substâncias no meio ambiente (BUI *et al.*, 2016).

Neste contexto, a remoção de produtos farmacêuticos em água e efluentes é um tópico de crescente interesse para a comunidade científica ambiental. Taoufik *et al.* (2020) verificaram que o número de estudos nesta temática cresceu cumulativamente a partir de 2004. De uma forma geral, a melhora no desempenho do controle destes contaminantes é alcançada pela introdução de tecnologias de tratamento avançadas.

Entre as técnicas mais reportadas em estudos envolvendo a remoção de fármacos em efluentes estão: biodegradação, fotodegradação, biorreator de membrana, ozonização e adsorção, sendo esta última a mais estudada devido à sua eficácia, simplicidade e não formação de subprodutos (TAOUFIK *et al.*, 2020).

2.5 ADSORÇÃO

Pode-se descrever a adsorção como um processo espontâneo de transferência de massa onde as moléculas presentes em uma fase fluida tendem a se acumular na superfície de um sólido poroso. Este sólido ao qual as moléculas serão aderidas é chamado de adsorvente, enquanto o adsorvato é a espécie que será aderida à superfície (RUTHVEN, 1938 *apud* BASTOS-NETO; DE AZEVEDO; DE LUCENA, 2020).

O processo adsortivo pode ser classificado em químico (quimissorção) ou físico (fisissorção) conforme a natureza das forças envolvidas. Na adsorção física, a adesão do adsorvato à superfície é reversível, ocorre de maneira não localizada e é mantida por interações intermoleculares, principalmente as forças de Van der Waalls. Por sua vez, na adsorção química ocorre a troca ou partilha de elétrons formando ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato. A quimissorção se dá de forma localizada e somente as moléculas capazes de se ligarem aos sítios ativos serão adsorvidas (NASCIMENTO *et al.*, 2014; RUTHVEN, 1938 *apud* BASTOS-NETO; DE AZEVEDO; DE LUCENA, 2020).

As características das espécies envolvidas na adsorção e as condições operacionais influenciam diretamente na eficiência do processo. Para o adsorvente, a área superficial, o tamanho e a densidade dos seus poros, os grupos funcionais presentes na superfície e sua hidrofobicidade irão determinar sua seletividade. Da mesma forma, a afinidade do adsorvato com a superfície do sólido dependerá da sua polaridade, do tamanho da molécula, sua solubilidade e natureza química. Entre as condições operacionais, são relevantes para esse processo a temperatura, o pH e a natureza do solvente (MCKAY, 1995).

Ao entrar em contato com o adsorvente, as moléculas do adsorvato se concentram em sua superfície até que sua concentração no fluido permaneça constante. Nesse estágio, a capacidade adsortiva do adsorvente (quantidade de adsorvato, em miligramas, adsorvida por grama de adsorvente) pode ser determinada, conforme a Equação 1, uma vez que o sistema alcançou o estado de equilíbrio (COONEY, 1998).

Considerando que as soluções são diluídas, o coeficiente de atividade será considerado próximo a 1, em consequência, a atividade química será numericamente igual a concentração do analito. Dessa forma, todas as equações termodinâmicas a seguir serão escritas na forma de concentração.

$$q = \frac{(C_o - C)V}{m} \qquad (1)$$

Onde q é a capacidade adsortiva ($mg.g^{-1}$), Co é a concentração inicial do adsorvato ($mg.L^{-1}$), C é a concentração do adsorvato ($mg.L^{-1}$), V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (mg).

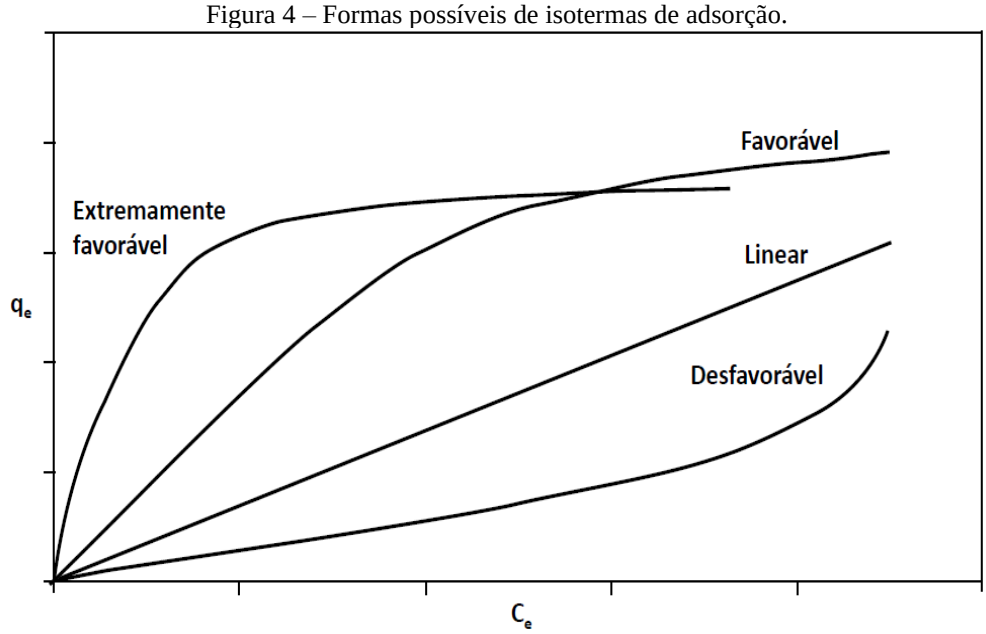
O equilíbrio de adsorção pode ser graficamente representado a partir das relações entre a capacidade adsortiva, temperatura e concentração (para líquidos) ou pressão (para gases).

Entre as representações gráficas disponíveis na literatura, a isoterma de adsorção é a mais utilizada (RUTHVEN, 1938 *apud* BASTOS-NETO; DE AZEVEDO; DE LUCENA, 2020).

2.5.1 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é um diagrama que relaciona a capacidade adsortiva e a concentração ou pressão parcial do adsorvato em determinada temperatura constante. A sua obtenção e análise fornecem informações essenciais sobre a eficiência do processo, e, quando realizada em temperaturas diferentes, possibilita verificar a influência da temperatura no processo adsortivo. Na Figura 4 estão demonstradas as diferentes formas que uma isoterma de adsorção pode assumir (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Figura 4 – Formas possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte: adaptado de McCabe, Smith e Harriott (1993).

Quando a isoterma se apresenta na forma linear, a capacidade adsortiva do adsorvente (q_e) é proporcional a concentração do adsorvato no equilíbrio (C_e). Nas isotermas classificadas como favorável e extremamente favorável, a capacidade adsortiva é elevada para pequenas concentrações do adsorvato no equilíbrio. Já na isoterma desfavorável, a capacidade adsortiva é baixa mesmo para uma elevada concentração do adsorvato no equilíbrio (MOREIRA *et al.*, 2009).

Diversos modelos isotérmicos foram propostos com o intuito de ajustar os dados experimentais à curva de q *versus* Ce. Entre eles estão as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich. Os modelos mais utilizados são aqueles

que apresentam apenas dois parâmetros como as equações de Langmuir e Freundlich por facilitar sua aplicação. Além de serem mais simples, esses modelos permitem estimar a capacidade máxima adsortiva do material e descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO *et al.,* 2014).

2.5.1.1 Isoterma de Langmuir

O modelo isotérmico proposto por Langmuir descreve um processo adsortivo em monocamada onde os sítios ativos têm a mesma energia e as moléculas do adsorvato não interagem entre si. A capacidade adsortiva máxima é atingida no momento que os sítios ativos são totalmente preenchidos, uma vez que se considera que cada sítio ativo comporta apenas uma molécula do adsorvato. A equação de Langmuir é representada pela Equação 2 (LANGMUIR, 1918 *apud* HUONG *et al.,* 2018).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Onde q_e é a capacidade adsortiva do adsorvente no equilíbrio ($mg.g^{-1}$), q_m é a capacidade adsortiva máxima do adsorvente ($mg.g^{-1}$), K_L é a constante de equilíbrio de adsorção ($L.mg^{-1}$) e C_e é a concentração da solução de adsorvato no equilíbrio ($mg.L^{-1}$).

A adsorção de poluentes orgânicos em biocarvões são bem representadas pelo modelo isotérmico de Langmuir. Liu *et al.* (2022) obtiveram um excelente ajuste do modelo na remoção de azul de metileno em um biocarvão compósito de quitosana e sabugo de milho. Os dados do processo adsortivo do corante catiônico BR46 em um biocarvão à base de palha de crisântemo também foram ajustados ao modelo de Langmuir (YANG *et al*. 2021b).

2.5.1.2 Isoterma de Freundlich

Em seu modelo, Freundlich propõe uma adsorção com a sobreposição de camadas e que, devido as irregularidades na superfície do adsorvente, os sítios ativos apresentam diferentes energias de adsorção. O modelo tem sido usado para descrever com sucesso o processo adsortivo de diversos compostos orgânicos. A isoterma de Freundlich é descrita pela Equação 3 (FREUNDLICH, 2017 *apud* KAEWKET; MAENSIRI; NGAMCHUEA, 2020).

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

Onde q_e é a capacidade adsortiva do adsorvente no equilíbrio ($mg.g^{-1}$), K_F é a constante relacionada à capacidade adsortiva ($mg^{1-n}.g^{-1}.L^{1/n}$), C_e é a concentração da solução de adsorvato no equilíbrio ($mg.L^{-1}$) e n_F é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície do adsorvente.

As isotermas de Freundlich são capazes de descrever bem o comportamento dos dados experimentais da adsorção com biocarvão de óleo de palma da Malásia na remoção de microrganismos (AJENG *et al.* 2021), assim como na remoção de ftalato de dietila por biocarvão de casca de arroz (FAN *et al.* 2022) e de metais pesados como o cobre (II) e cromo (III) por adsorção em biocarvão de resíduos vegetais (ZHANG *et al.* 2020).

2.5.1.3 Isoterma de Sips

Sips propôs uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich (Equação 4) considerando as interações entre as moléculas adsorvidas e a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Quando utilizada para sistemas cujo adsorvato está muito diluído, a equação se reduz a isoterma de Freundlich; enquanto em concentrações elevadas do adsorvato, o modelo se aproxima da isoterma de Langmuir (SIPS, 2004 *apud* FERREIRA *et al.,* 2017).

$$q_e = \frac{q_{ms}(K_s C_e)^{n_s}}{1+(K_s C_e)^{n_s}} \quad (4)$$

Onde C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato ($mg.L^{-1}$), q_{ms} é a capacidade adsortiva máxima de Sips ($mg.g^{-1}$), K_s é a constante de equilíbrio de Sips ($L.mg^{-1}$) e n_s é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície do adsorvente.

Isotermas que seguem o modelo de Sips são encontradas em processos adsortivos de poluentes diversos. Li e Shi (2022) realizaram ensaios para a remoção de tetraciclina, amônio e fosfato utilizando um biocarvão de casca de nozes modificado com ferro e nitrogênio. Os dados obtidos foram bem representados pelo modelo de Sips, assim como os dados apresentados por Lam, Lau e Wong (2019) na adsorção de cádmio em biocarvão de palha.

2.5.2 Termodinâmica de adsorção

De uma forma geral, um estudo termodinâmico é associado às isotermas de adsorção. A construção de curvas de equilíbrio em temperaturas diferentes fornece informações fundamentais acerca da natureza do processo adsortivo (quimissorção ou fisissorção) e sobre sua espontaneidade. Esses dados auxiliam na compreensão da interação entre adsorvente e adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Uma vez que os modelos de equilíbrio estejam ajustados aos dados experimentais, pode-se relacionar a constante de equilíbrio obtida com a temperatura a partir da equação de Van't Hoff (Equação 5).

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln K_e \quad (5)$$

Onde ΔG é a variação da energia livre de Gibbs (J.mol^{-1}), $\Delta G°$ é a variação da energia livre de Gibbs padrão (J.mol^{-1}), R é a constante universal dos gases perfeitos (8,314 J.K-1.mol^{-1}), T é a temperatura absoluta (K) e K_e é a constante de equilíbrio de adsorção.

A variação da energia livre de Gibbs no equilíbrio é zero portanto a Equação 5 pode ser rearranjada na Equação 6.

$$\Delta G° = -RT\ln K_e \quad (6)$$

A relação entre $\Delta G°$, $\Delta H°$ e $\Delta S°$ é dada pela Equação 7.

$$\ln K_e = \frac{-\Delta H°}{RT} + \frac{\Delta S°}{R} \quad (7)$$

A variação da energia livre de Gibbs padrão pode ser obtida diretamente da Equação 6, enquanto as variações de entalpia e entropia padrão podem ser determinadas, respectivamente, pela inclinação e intercepção da reta formada entre $\ln K_e$ e T^{-1} (Equação 7) (TRAN; YOU; CHAO, 2016).

2.5.3 Cinética de adsorção

O estudo cinético descreve a transferência do adsorvato entre o corpo do fluido e a superfície do sólido ao longo do tempo, além de fornecer informações fundamentais para a

determinação do modelo que melhor se ajusta ao mecanismo do processo de adsorção. Os modelos cinéticos mais utilizados na descrição do mecanismo controlador do processo adsortivo são as equações de pseudo-primeira ordem de Lagargren e o de pseudo-segunda ordem de Ho e Mckay (NASCIMENTO *et al.,* 2014; RUTHVEN, 1938 *apud* BASTOS-NETO; DE AZEVEDO; DE LUCENA, 2020).

2.5.3.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

A equação cinética de Lagergren é geralmente aplicada para sistemas adsortivos cujo adsorvato está em fase líquida ao exemplo dos íons metálicos, corantes e compostos orgânicos em geral. A Equação 8 representa a equação de Lagergren em sua forma diferencial e a Equação 9 é a sua forma mais usual após integração aplicando as condições de contorno $q_t = 0$ em t = 0 e $q_t = q_t$ em t = t (LAGERGREEN, 1907 *apud* HO, 2003).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (9)$$

Onde q_t é a quantidade de adsorvente adsorvido no tempo t ($mg.g^{-1}$), q_e é a quantidade de adsorvente máxima que pode ser adsorvida ($mg.g^{-1}$), k_1 é a constante cinética da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo de adsorção (min).

O modelo de pseudo-primeira ordem pode descrever o comportamento da adsorção de metais pesados e solventes orgânicos em carvões provenientes da queima de biomassa. Lam, Lau e Wong (2019) utilizaram um biocarvão de resíduos vegetais para remover Cd (II) de soluções aquosas, seus resultados indicaram que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi o mais adequado. Assim como, Zhang *et al.* (2020) obtiveram um ajuste semelhante na remoção de fenol através da adsorção em um biocarvão de bagaço.

2.5.3.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

A equação cinética proposta por Ho e McKay (1998) pode ser expressa em sua forma diferencial pela Equação 10 e a Equação 11 é a sua forma mais usual após integração aplicando as condições de contorno $q_t = 0$ em t = 0 e $q_t = q_t$ em t = t (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (11)$$

Onde q_t é a quantidade de adsorvente adsorvido no tempo t ($mg.g^{-1}$), q_e é a quantidade de adsorvente máxima que pode ser adsorvida ($mg.g^{-1}$), k_2 é a constante cinética da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($g.mg^{-1}.min^{-1}$) e t é o tempo de adsorção (min).

O modelo de pseudo-segunda ordem é capaz de descrever o comportamento do processo adsortivo de poluentes orgânicos a exemplo dos fármacos e corantes. Ferreira *et al.* (2018) obtiveram o ajuste cinético do modelo de pseudo-segunda ordem na remoção de paracetamol por adsorção em um carvão ativado de dendê. Da mesma forma, o estudo executado por Kelm *et al.* (2019) indicou que o comportamento do processo adsortivo do corante Indosol Black NF1200 em biocarvão proveniente de resíduos vegetais é bem representado por esse modelo cinético.

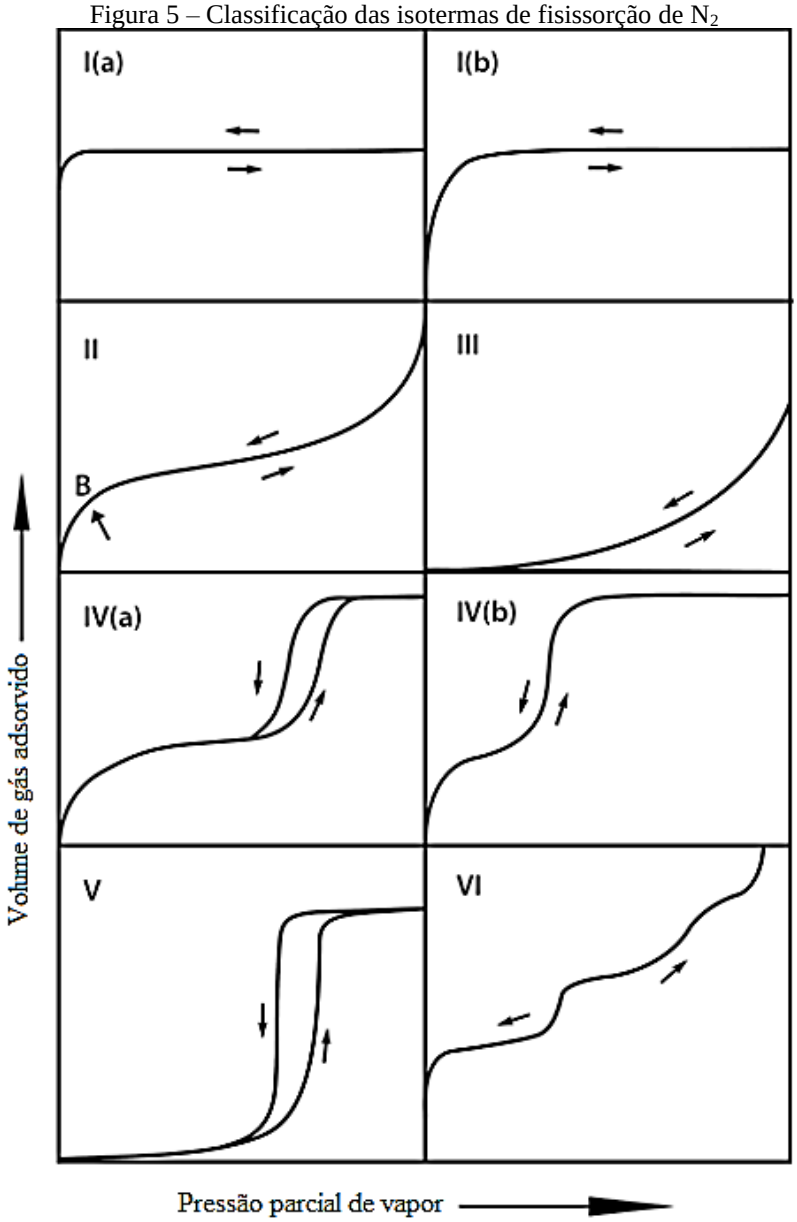
2.6 ADSORVENTES

Define-se um adsorvente como um sólido poroso, insolúvel, capaz de fazer com que moléculas presentes em um fluido sejam aderidas à sua superfície. Sendo a adsorção um fenômeno interfacial, o adsorvente ideal deve possuir grande área superficial e volume de poros para que a concentração de material adsorvido seja a mais elevada possível. Além disso, os sítios de adsorção devem ser específicos para o adsorvato de interesse (FORMICA *et al.*, 2017).

Em sua maioria, os adsorventes apresentam uma superfície com poros de tamanhos variados. Thommes *et al.* (2015) classificam os adsorventes quanto ao tamanho dos seus poros em três grupos. São eles microporosos, cujos poros apresentam diâmetro inferior a 2 nm, mesoporosos que possuem diâmetro entre 2 e 50 nm e os adsorventes com poros maiores que 50 nm são classificados como macroporosos.

A microporosimetria por fisissorção de nitrogênio possibilita a avaliação de características texturais do material adsorvente. Nessa técnica, relaciona-se o volume de gás adsorvido e a pressão parcial de vapor a temperatura constante gerando isotermas de adsorção e dessorção. A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) classifica essas isotermas conforme a Figura 5.

Figura 5 – Classificação das isotermas de fisissorção de N_2

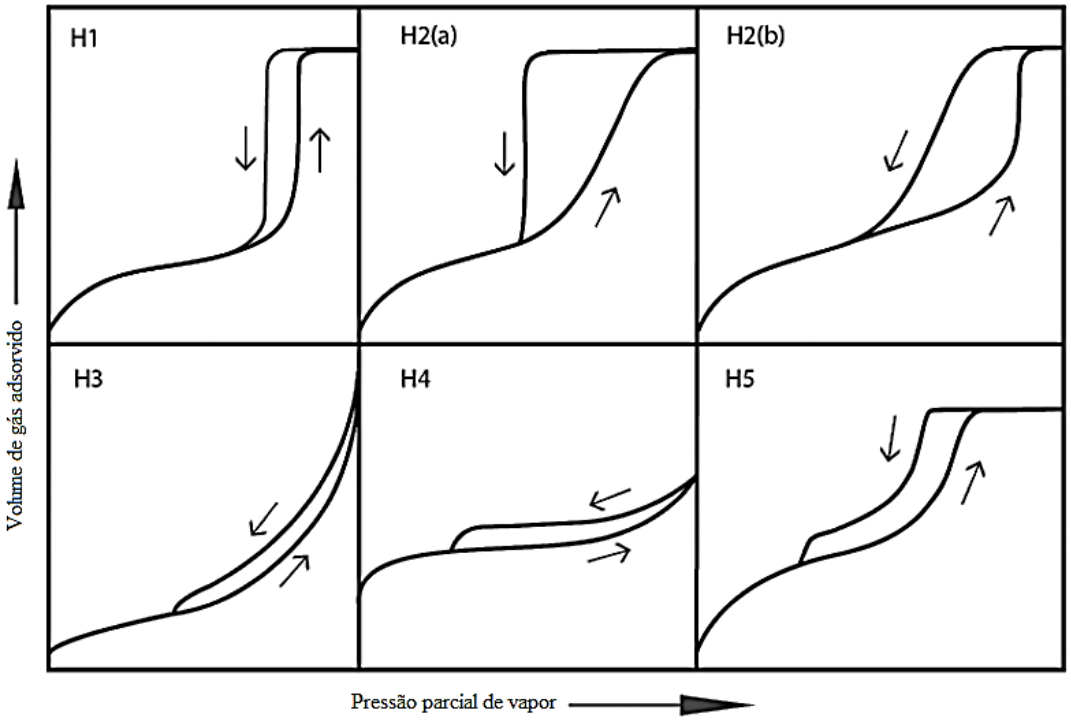


Fonte: adaptado de Thommes *et al*. (2015)

As isotermas no formato ilustrado pela Figura 5 do tipo I (a) são indicativos de materiais com microporos estreitos, enquanto as do tipo I (b) indicam materiais com microporos largos e mesoporos estreitos. As isotermas do tipo II e III são associadas a materiais não porosos ou macroporosos. As isotermas do tipo IV (a) são típicas de adsorventes com mesoporos de menor diâmetro, já as isotermas do tipo IV (b) caracterizam materiais com mesoporos maiores em formato cônico e cilíndrico. As isotermas do tipo V são observadas em adsorção de água em adsorventes hidrofóbicos com micro e mesoporos (THOMMES *et al.*, 2015).

Entre as curvas de adsorção e dessorção pode ocorrer um desvio, chamado de histerese, cuja forma está associada ao formato dos poros e os mecanismos de adsorção. Thommes *et al.* (2015) classificaram também os tipos de histerese de acordo com a Figura 6.

Figura 6 – Classificação dos ciclos de histerese



Fonte: adaptado de Thommes *et al.* (2015)

As histereses ilustradas pela Figura 6 do tipo H1 são encontradas para materiais mesoporosos uniformes, já as histereses do tipo H2 ocorrem para estruturas de poros do tipo fenda. Sendo H2 (a) típicas de materiais mesoporosos ordenados e H2 (b) associada a uma maior variação na distribuição de tamanho dos poros. As histereses do tipo H3 e H4 estão associadas a adsorventes sem estrutura mesoporosa definida cujos poros tem formato cônico ou de cunha. A histerese do tipo H5 representa materiais com mesoporos abertos ou parcialmente bloqueados (THOMMES *et al.*, 2015).

2.6.1 Carvão de gaseificador e seu potencial uso como adsorvente

A gaseificação é um processo termoquímico de produção de energia em que materiais à base de carbono são convertidos em gás de síntese, em temperaturas entre 500 e 1400°C, na presença de um agente gaseificador como ar, vapor, nitrogênio, dióxido de carbono, oxigênio ou uma combinação desses. A geração de energia pela gaseificação da biomassa é

considerada uma tecnologia de baixa emissão de carbono por substituir a queima de combustíveis fósseis e consequentemente o aumento da emissão de gases do efeito estufa (BENEDETTI; PATUZZI; BARATIERI, 2017; GALHETAS *et al.*, 2013).

Apesar dos benefícios, a gaseificação gera o alcatrão, o carvão de gaseificador e cinzas que são subprodutos indesejados, ricos em carbono. No intuito de agregar valor a estes resíduos e tornar a gaseificação um processo mais sustentável, tem-se avaliado a utilização do carvão de gaseificador em algumas aplicações como fertilizante, suporte para catalisadores e material adsorvente. Devido ao seu elevado percentual de carbono e estrutura porosa, o carvão de gaseificador se assemelha ao carvão ativado comercial (BENEDETTI; PATUZZI; BARATIERI, 2017).

O carvão ativado é formado a partir da carbonização de materiais orgânicos, de origem vegetal ou mineral, em atmosfera inerte. Caso uma maior porosidade no material seja necessária, ele pode ser fisicamente ativado (CO_2 ou vapor de água), em temperatura próxima de 800°C ou quimicamente ativado ($ZnCl_2$, KOH, ácido fosfórico, entre outros), em temperaturas próximas a 500°C (BASTOS-NETO; DE AZEVEDO; DE LUCENA, 2020).

As propriedades do carvão ativado são muito próximas de um adsorvente ideal, entre elas estão a elevada área superficial, boa distribuição de poros, estabilidade e resistência mecânica. Por esse motivo, este tipo de carvão é amplamente utilizado em processos de descontaminação de água na adsorção de corantes, fármacos, metais pesados, herbicidas, entre outros (KISHIBAEV *et al.*, 2016).

Benedetti, Patuzzi e Baratieri (2017) avaliaram as similaridades entre o carvão de gaseificador formado a partir de biomassa e o carvão ativado comercial. O estudo indicou que existe um potencial uso do carvão de gaseificador como substituto do carvão ativado nos tratamentos que envolvem a adsorção. Esta aplicação possibilita a reciclagem do carvão de gaseificador reduzindo o custo de obtenção do adsorvente.

2.7 APLICAÇÕES DO CARVÃO DE GASEIFICADOR NA ADSORÇÃO DE FÁRMACOS

A viabilidade da utilização de carvões de gaseificação em processos adsortivos envolvendo poluentes orgânicos, entre eles os fármacos, tem sido avaliada pelos especialistas em tratamento de água e efluentes. Galhetas *et al.* (2014) estudaram a aplicação do carvão de gaseificação formado por biomassa de pinhão e ativado com K_2CO_3 na adsorção de paracetamol em solução aquosa. Foi observado que a eficiência do processo é influenciada

pela textura da superfície do adsorvente (presença de microporos com diâmetro de 0,7 nm) e que o desempenho do material é semelhante ao do carvão comercial, entre 35% e 60% de remoção do contaminante.

Em um estudo comparativo, Galhetas *et al.* (2013) avaliaram a eficiência do adsorvente previamente mencionado com outros adsorventes. Entre eles, um carvão mineral da Espanha, produto da co-gaseificação de uma mistura entre esse carvão mineral e o carvão de gaseificador, e dois carvões ativados comerciais. Os adsorventes foram avaliados na remoção de paracetamol e cafeína em solução aquosa. Os autores concluíram que o carvão de gaseificador apresentou uma performance semelhante à dos carvões comerciais chegando a superá-los em alguns ensaios atingindo capacidades de adsorção de 400 $mg.g^{-1}$ para paracetamol e 450 $mg.g^{-1}$ para cafeína.

Bernardo *et al.* (2017) avaliaram a aplicação do carvão de gaseificador formado a partir da biomassa de cascas de arroz e do produto da co-gaseificação de uma mistura entre cascas de arroz e sabugo de milho na adsorção de cafeína e tetraciclina em meio aquoso. Observou-se que as maiores capacidades de adsorção para tetraciclina (12,9 $mg.g^{-1}$) e cafeína (8,0 $mg.g^{-1}$), foram obtidas pelo carvão de casca de arroz e que os carvões estudados podem ser uma fonte de contaminação secundária por elevar o pH do meio aquoso.

To *et al.* (2019) estudaram a utilização de carvões de gaseificador formados a partir da biomassa de palma e ativados com CO_2 na adsorção de carbamazepina. Os resultados obtidos indicaram que a capacidades adsortivas dos carvões de gaseificador são comparáveis ao desempenho do carvão comercial, removendo 268,7 $mg.g^{-1}$.

Back *et al.* (2020) compararam a eficiência da adsorção em leito fixo de uma mistura complexa contendo dez fármacos (benzotriazol, carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, metoprolol, sulfametoxazol, ácido diatrizóico, ioexol, iomeprol e iopamidol) em um carvão de gaseificador obtido pelo processamento de lascas de madeira, e em um carvão ativado comercial. Observou-se que, apesar de ser o único biocarvão capaz de adsorver diclofenaco sem a necessidade de ativação química, a eficiência do carvão de gaseificador é muito inferior a apresentada pelo carvão comercial, sendo necessário utilizar seis vezes mais adsorvente para atingir o mesmo resultado (remoção superior a 90%).

As propriedades dos subprodutos da gaseificação são influenciadas pela matéria-prima utilizada, tipo do gaseificador e condições operacionais. Por esse motivo, se faz necessário um estudo prévio para avaliar a sua viabilidade como adsorvente na remoção dos contaminantes. A realização de um estudo da toxicidade da solução final é importante para evitar uma possível contaminação secundária (BENEDETTI; PATUZZI; BARATIERI, 2017).

3 METODOLOGIA

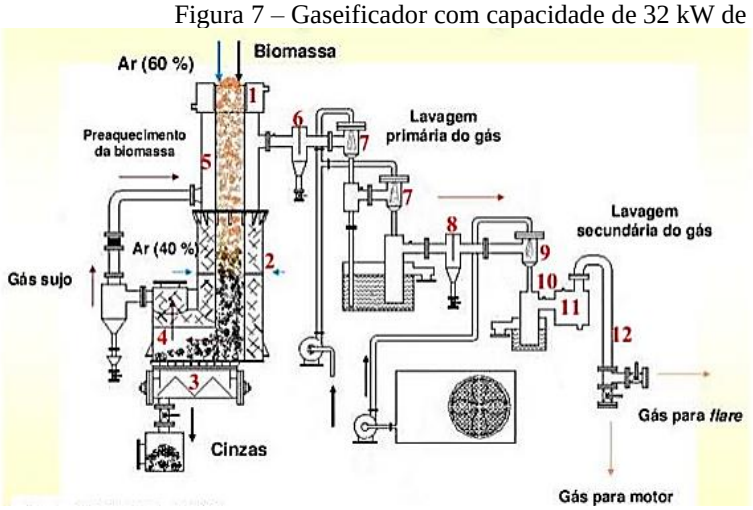
Neste capítulo, estão descritas as técnicas de obtenção, preparação e caracterização dos adsorventes. A metodologia de quantificação do clonazepam e os ensaios de adsorção. Assim como o procedimento de preparação do efluente sintético e a análise de fitotoxicidade do efluente final. Os equipamentos utilizados estão listados junto aos procedimentos experimentais correspondentes.

3.1 OBTENÇÃO DOS CARVÕES DE GASEIFICADOR

Os carvões utilizados neste estudo foram produzidos a partir de resíduos de lenha na forma de cavacos provenientes do *campus* I da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Estes resíduos foram obtidos de dois gaseificadores instalados no Laboratório de Inovação da UFPB, que foram alimentados com resíduos de madeira (cadeiras quebradas e lascas de madeira).

Os gaseificadores, representados nas Figura 7 e 8, são do tipo leito fixo, co-corrente, de topo aberto, importados da Índia, do *Indian Institute of Science/Combustion Gas Propulsion Laboratory*, IISc/CGPL e apresentam diferentes capacidades de geração de energia, 32 kW e 8 kW.

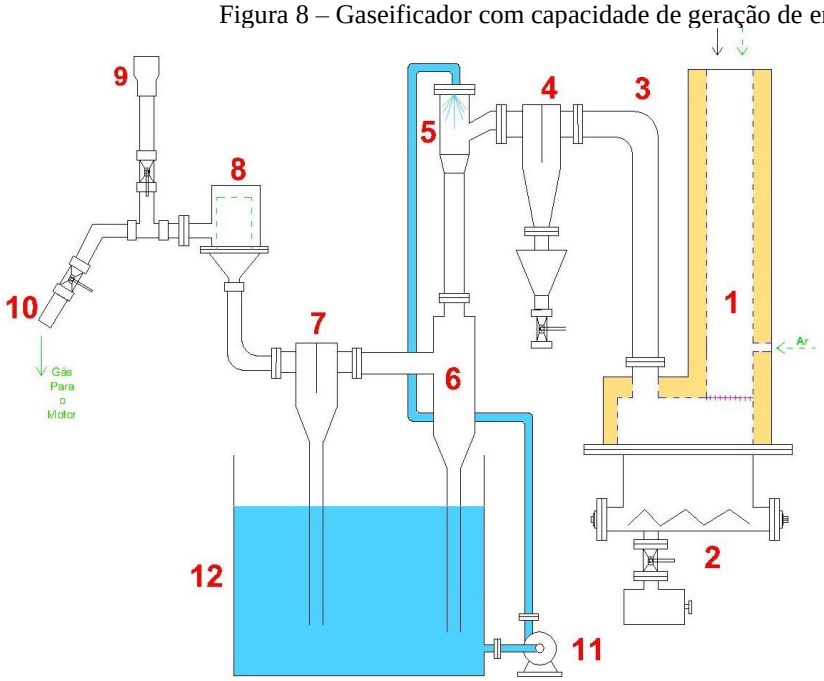
Figura 7 – Gaseificador com capacidade de 32 kW de geração de energia



1-Reator
2-Zona de pirólise
3-Cinzeiro
4-Saída de gás
5-Pré-aquecimento da biomassa
6-Purgador de alcatrão
7-Lavador de Venturi
8-Difusor
9-Tubulação bomba centrífuga
10-Placa de condensação
11-Filtro
12-Saída do gás para o motor

Fonte: Adaptado de Rendeiro *et al.* (2008)

Figura 8 – Gaseificador com capacidade de geração de energia de 8 kW



1 - Reator
2 - Cinzeiro
3 - Tubo de saída do gás
4 - Purgador de alcatrão
5 - Lavador com efeito “Venturi”
6 - Difusor
7 - Placa de condensação de umidade do gás
8 – Filtro de “manga”
9 - Chama piloto
10 - Saída do gás para o motor
11 - Bomba centrífuga
12 - Reservatório de água

Fonte: Figueiredo (2018)

O carvão produzido no gaseificador maior (Figura 7), cuja capacidade é de 32 kW, foi denominado carvão do gaseificador grande (CGG). O carvão produzido no gaseificador menor (Figura 8), cuja capacidade é de 8 kW, foi denominado carvão do gaseificador pequeno (CGP). No presente estudo foi utilizado ainda um carvão ativado comercial (CC) da marca Synth como referência.

A fim de padronizar a granulometria dos carvões, após sua obtenção eles foram macerados com pistilo e almofariz e passados em uma peneira da marca Bertel de 100 Mesh (abertura de 0,150 mm). Esta granulometria é utilizada para evitar a difusão no interior da partícula e a flotação do adsorvente.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os adsorventes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e determinação de área específica pelo método BET.

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura permite a obtenção de imagens ampliadas da superfície do adsorvente. Dessa forma, é possível visualizar detalhes finos da microestrutura da amostra. As imagens dos carvões analisados foram produzidas em ampliações de 2 a 10 mil vezes, usando uma tensão de 10 kV em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) VEGA3, da marca TESCAN, com fonte de elétrons de filamento de tungstênio, integrado à técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O equipamento está localizado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC) da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UACSA-UFRPE).

3.2.2 Análise de difração de Raios-X

O espalhamento da radiação eletromagnética a partir da interação entre os raios-X incidentes e os elétrons do material fornecem informações sobra a estrutura cristalina do adsorvente. Os difratogramas foram obtidos a partir de um difratômetro de raios-X de D8 ADVANCE, da marca Bruker, utilizando-se de uma fonte de radiação de Cu Kα (λ = 0,15418nm). Os dados foram coletados com intervalo angular 2θ de 5 a 80° em passos de 0,02°/s. O equipamento está localizado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC) da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UACSA-UFRPE).

3.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier fornece informações acerca das estruturas químicas e grupos funcionais presentes na estrutura do adsorvente. Os espectros foram obtidos por um espectrofotômetro FT-IR Tensor 27, da marca Bruker, no modo de Reflectância Total Atenuada (ATR), a partir de 30 varreduras no intervalo de comprimento de onda de 4000-700 cm^{-1}. As análises foram realizadas no Laboratório Integrado de Tecnologia em Petróleo, Gás e Biocombustíveis da Universidade Federal de Pernambuco (LITPEG-UFPE).

3.2.4 Análise microporosimétrica dos adsorventes

Utilizou-se o método BET (Brunauer−Emmett−Teller) para determinar a área de superfície específica, e o método BJH (Barret, Joyner e Halenda) para determinar o diâmetro e o volume médio dos poros. As análises foram realizadas por meio de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 gasoso, a 77 K (-196 °C) utilizando o analisador MICROMETRICS (ASAP 2020), localizado no Laboratório de Processos Catalíticos da Universidade Federal de Pernambuco (LPC–UFPE).

3.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE CLONAZEPAM

O insumo farmacêutico ativo (IFA) do clonazepam, grau de pureza 99,9%, foi fornecido pela Farmácia de Manipulação Definitiva. Uma solução estoque na concentração de 200 $mg.L^{-1}$ de clonazepam foi preparada a partir da diluição do insumo farmacêutico ativo do clonazepam em metanol P.A. Posteriormente, essa solução foi diluída em água para obtenção das concentrações desejadas nos experimentos.

3.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA PARA QUANTIFICAÇÃO DE CLONAZEPAM

A quantificação do clonazepam foi realizada com auxílio de uma curva analítica construída a partir das diluições da solução estoque preparada no item 3.4, empregando um cromatógrafo líquido de alta eficiência composto por uma bomba GC480-E HPLC da marca CG Instrumentos Científicos, uma coluna C18 Phenomenex Luna operando em fase reversa (5 μm; 4,6 x 250 mm) e um detector UV HP 1050 de arranjo de diodos com varredura espectral.

Para o sistema cromatográfico utilizou-se uma fase móvel composta por metanol e água na razão 7:3, operando em temperatura ambiente (27°C), vazão de 1,0 $mL.min^{-1}$ e comprimento de onda 254 nm, característico do fármaco. Esta configuração foi utilizada para todas as análises desse trabalho (KIFFER, 2019).

A avaliação da confiabilidade analítica da quantificação de clonazepam foi feita pela determinação da linearidade, precisão, limite de detecção e limite de quantificação.

Linearidade

Foram feitas leituras em triplicata de diferentes concentrações de clonazepam (1; 2; 5; 10; 15 e 20 $mg.L^{-1}$) em CLAE. Realizou-se o teste de Grubbs para eliminar resultados aberrantes e o teste de Cochran para verificar a homogeneidade das variâncias. A partir da

regressão linear dos dados, obteve-se o coeficiente de correlação como um indicativo da linearidade, a sua confirmação foi dada pela análise do gráfico de distribuição dos resíduos (INMETRO, 2020).

Precisão

A precisão foi verificada por meio do cálculo do coeficiente de variância (CV) (Equação 12).

$$\mathrm{CV} = \frac{\mathrm{s}}{\bar{\mathrm{x}}} \times 100 \quad (12)$$

Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção e quantificação foram estimados a partir da curva analítica pelo método simplificado conforme as Equações 13 e 14 (INMETRO, 2020).

$$\mathrm{LD} = \frac{3{,}3\mathrm{s}}{\mathrm{b}} \quad (13)$$

$$\mathrm{LQ} = \frac{10\mathrm{s}}{\mathrm{b}} \quad (14)$$

Onde LD é o limite de detecção, LQ é o limite de quantificação, s é o desvio padrão de resposta do branco e b é o coeficiente angular da curva analítica.

3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção compreendem a definição da massa ideal de adsorvente, os estudos cinético e termodinâmico, e o ensaio com o efluente sintético. Os detalhes dos equipamentos utilizados são especificados ao longo do texto.

3.5.1 Estudo de massa dos adsorventes

Com o objetivo de determinar a massa ideal dos adsorventes para os estudos posteriores, realizaram-se alguns ensaios com volume fixo de 100 mL de uma solução de clonazepam de 20 $mg.L^{-1}$. A solução com o adsorvente foi agitada por 120 min em uma mesa agitadora da marca Quimis, modelo Q225M, a 300 rpm. Em seguida, o adsorvente foi separado por filtração e a concentração da solução foi quantificada via cromatografia líquida. Avaliaram-se as seguintes massas: 0,01 g; 0,02 g; 0,03 g; 0,04 g; 0,05 g; 0,10 g e 0,20 g. e a

dose escolhida foi a que combinou a maior capacidade adsortiva (Equação 1, item 2.5) e o maior percentual de remoção (Equação 15).

$$\text{Remoção}\ (\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \qquad (15)$$

Onde A_0 é a área do pico correspondente ao clonazepam antes da adsorção e A é a área pico correspondente ao clonazepam após o processo adsortivo.

3.5.2 Cinética de adsorção

Para o estudo cinético de adsorção, foram realizados ensaios com volume fixo de 100 mL de uma solução de clonazepam 20 $mg.L^{-1}$. Utilizou-se a quantidade de adsorvente definida no tópico 3.6 e a solução foi agitada a 300 rpm em uma mesa agitadora da marca Quimis, modelo Q225M. Acompanhou-se a redução da concentração de clonazepam nos primeiros 30 min de adsorção em ensaios independentes nos intervalos de tempo de: 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. Em seguida, foi realizada uma filtração simples com papel de filtro faixa preta para separar o adsorvente da solução e sua concentração foi quantificada por cromatografia líquida. Realizou-se a avaliação cinética pela aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 8, item 2.5.3.1) e pseudo-segunda ordem (Equação 10, item 2.5.3.2).

3.5.3 Equilíbrio termodinâmico

Para o estudo de equilíbrio termodinâmico, 100 mL de soluções de clonazepam com diferentes concentrações (4, 7, 10, 13, 16, 20, 30, 40 e 50 $mg.L^{-1}$) foram submetidas à agitação de 300 rpm por 120 min em três faixas de temperatura (300, 308 e 316 K). Após o procedimento, as soluções foram filtradas e o clonazepam foi quantificado por cromatografia líquida. Os modelos de equilíbrio utilizados foram o de Langmuir (Equação 2, item 2.5.1.1), Freundlich (Equação 3, item 2.5.1.2) e Sips (Equação 4, item 2.5.1.3).

3.5.4 Preparação do efluente sintético

O efluente doméstico comum possui substâncias essenciais para a conservação dos seus microrganismos. Com o intuito de simular a composição de um efluente real, adaptou-se uma mistura comumente utilizada em ensaios com reatores biológicos da seguinte forma: dissolveram-se 240 g de caldo de carne (de uso alimentício), 50 g de sacarose, 28 g de cloreto de amônio e 4 mL de ácido fosfórico em 1 L de água destilada. Acrescentou-se uma parte desta mistura a uma solução contendo 20 $mg.L^{-1}$ de clonazepam (na razão 1:250) para a formulação do efluente sintético utilizado nos ensaios (ZOBY JÚNIOR, 2018).

3.5.5 Remoção de clonazepam no efluente sintético

Realizou-se um ensaio utilizando o efluente sintético cujo preparo foi descrito no item 3.5.4 a fim de avaliar se a presença de outros contaminantes interfere no processo adsortivo do clonazepam. Utilizou-se 0,04 g dos adsorventes e 100 mL da solução aquosa de clonazepam a 20 $mg.L^{-1}$ ou do efluente sintético. O sistema permaneceu sob agitação de 300 rpm por 2 horas e passou por filtração simples antes de ser analisado via CLAE. Verificou-se a concentração do clonazepam no efluente sintético e em solução aquosa antes e após o tratamento com os carvões. Dessa forma, foi possível calcular e comparar o percentual de remoção do clonazepam nas duas situações.

3.5.6 Remoção da demanda química de oxigênio no efluente sintético

No intuito de avaliar a eficiência dos adsorventes em uma matriz complexa, a DQO foi determinada antes e após os ensaios descritos no item 3.5.5 pelo método colorimétrico conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (ALPHA, 2012). Para a etapa de digestão, foi utilizado um digestor modelo CR2200 e a análise de varredura espectral UV-Vis foi realizada em um espectrofotômetro UV-Vis (Thermo Genius) de 200 a 800 nm. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.6 AVALIAÇÃO DA FITOTOXICIDADE DA SOLUÇÃO TRATADA

Realizou-se a avaliação da fitotoxicidade por meio da exposição de sementes de alface (*Lactuca sativa*) a uma solução aquosa 20 $mg.L^{-1}$ de clonazepam antes e após o tratamento de adsorção com os três adsorventes.

O estudo foi realizado em triplicata e foram usadas água e uma solução de ácido bórico, respectivamente, como controles positivo e negativo. Em uma placa de Petri, um papel de filtro umedecido com 4 mL da solução-teste foi empregado como suporte para vinte sementes de alface. As placas de Petri foram mantidas em ausência de luz com temperatura controlada de 19 ± 1°C. Foram calculados os índices de crescimento relativo (ICR) (Equação 16) e de germinação (IG) (Equação 17) a partir da observação do número de sementes germinadas e do maior comprimento da radícula por placa (MONTEIRO, 2017).

$$\mathrm{ICR} = \frac{\mathrm{CRA}}{\mathrm{CRC}} \tag{16}$$

$$\mathrm{IG} = \mathrm{ICR}\frac{\mathrm{SGA}}{\mathrm{SGC}} \times 100 \tag{17}$$

Onde CRA é o comprimento da radícula total na amostra, CRC é o comprimento da radícula total no controle negativo, SGA é o número de sementes germinadas na amostra e SGC é o número de sementes germinadas no controle negativo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os resultados obtidos com os ensaios mencionados no tópico anterior foram apresentados no formato de tabelas e gráficos. A discussão dos dados foi fundamentada na literatura atual e na interpretação fenomenológica com a caracterização dos materiais.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Nesse tópico, os resultados obtidos pelas técnicas de análise microporosimétrica, microscopia eletrônica de varredura, análise de difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier serão apresentados para a determinação das características estruturais dos adsorventes estudados.

4.1.1 Análise microporosimétrica dos adsorventes

Os dados de adsorção e dessorção de nitrogênio fornecem informações sobre a área superficial, o volume médio e a distribuição do tamanho dos poros dos adsorventes. Estas características são fundamentais para conhecer o tipo de moléculas que o adsorvente é capaz de fixar. Os resultados da análise microporosimétrica obtidos pelo método BET e BJH estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados da análise microporosimétrica pelos métodos de BET e BJH para os adsorventes estudados, sendo eles: carvão ativado comercial (CC), carvão do gaseificador grande (CGG) e carvão do gaseificador pequeno (CGP)

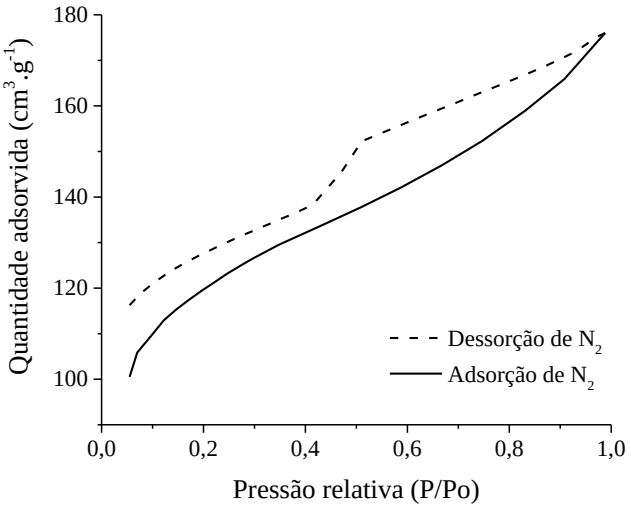
Amostra	**Área superficial ($m^2.g^{-1}$)**	**Volume dos poros ($cm^3.g^{-1}$)**	**Diâmetro dos poros (Å)**
CC	549,1	0,105	39,5
CGG	390,1	0,097	39,6
CGP	426,2	0,072	35,9

Fonte: A autora (2022)

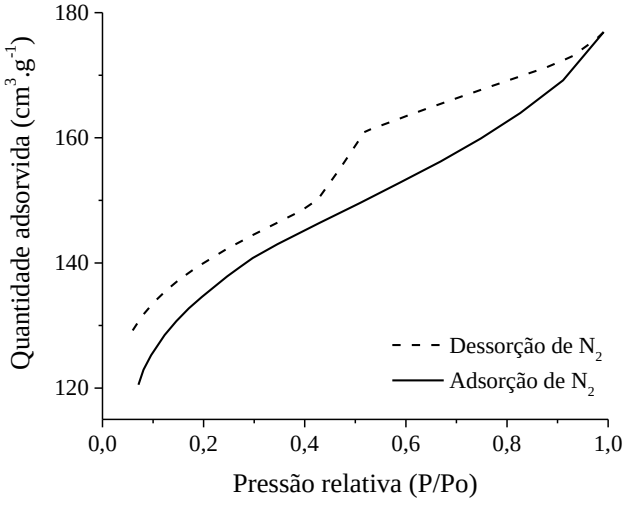
Apesar de não passar pelo processo de ativação, os carvões de gaseificador, cujas características dos poros estão dispostas na Tabela 1, apresentaram características texturais similares as do carvão ativado comercial. Os três adsorventes apresentaram poros com diâmetros entre 3,6 e 4,0 nm, podendo ser classificados como materiais mesoporosos. Esse resultado pode ser justificado pela elevada temperatura de queima, aproximadamente 800°C, e a quantidade de oxigênio inserido no gaseificador.

Além dos resultados obtidos, a análise microporosimétrica possibilitou a construção de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K com variação da pressão relativa (P/P_0) de 0,1 a 0,99 para as três amostras. As isotermas são apresentadas na Figura 9.

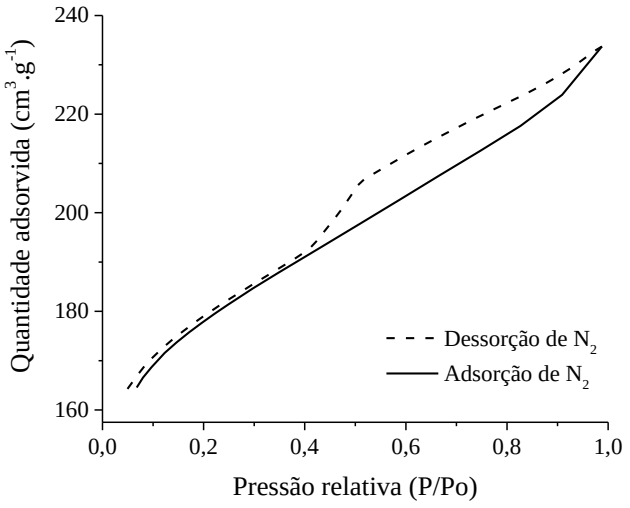
Figura 9 – Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 dos adsorventes estudados, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão comercial (CC)



(a) Carvão do gaseificador grande (CGG)



(b) Carvão do gaseificador pequeno (CGP)



(c) Carvão ativado comercial (CC)

Fonte: A autora (2022)

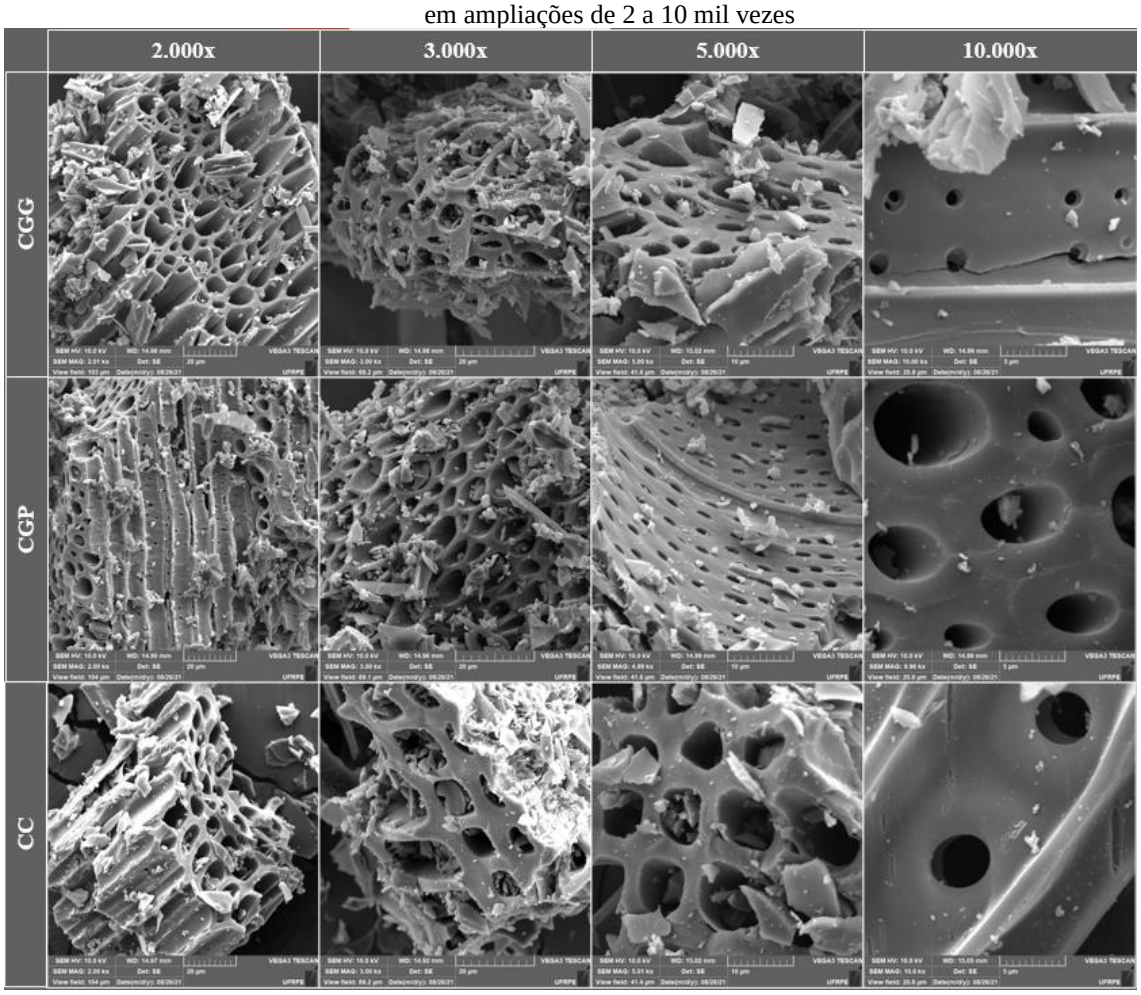
Analisando a Figura 9, observa-se que as curvas se assemelham as isotermas do tipo IV (a) com ciclos de histerese do tipo H4 indicando que os adsorventes são mesoporosos, corroborando com os dados apresentados na Tabela 1. Nas Figuras 9 (b) e 9 (c) verifica-se que o ciclo de histerese não é fechado, ou seja, algumas partículas não sofreram dessorção em pressões relativas mais baixas. Isso acontece devido a existência de um formato específico dos poros cuja abertura é mais estreita que o seu interior (THOMMES *et al.*, 2015).

Zhang *et al.* (2020) e Petronijevic *et al.* (2021) observaram isotermas do tipo IV em biocarvões ativados obtidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar e de raiz-forte, respectivamente, esse último apresentou o mesmo tipo de histerese. As isotermas do tipo IV são típicas de materiais carbonáceos mesoporosos e a presença de mesoporos favorece a adsorção de moléculas volumosas como as do clonazepam (BENEDETTI; PATUZZI; BARATIERI, 2017; LOWELL; SHIELDS, 1991).

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da superfície das amostras de carvão foi analisada por meio de um microscópio eletrônico de varredura. As imagens obtidas com a técnica estão na Figura 10 em ampliações de 2 a 10 mil vezes.

Figura 10 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras dos adsorventes estudados, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão ativado comercial (CC) em ampliações de 2 a 10 mil vezes



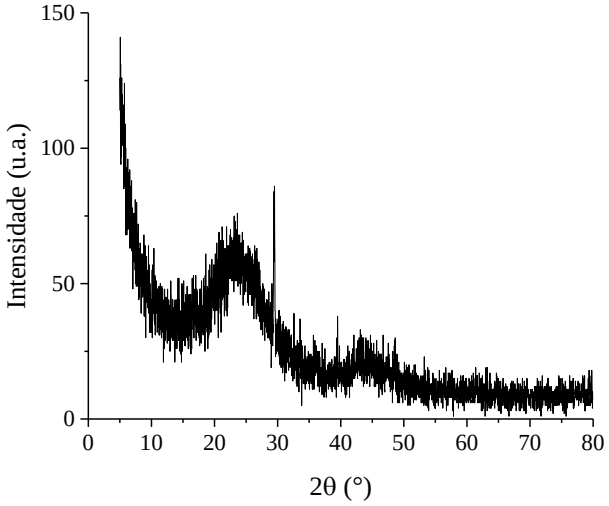
Fonte: A autora (2022)

Observa-se que a distribuição e o tamanho dos poros é uniforme no carvão ativado comercial (CC) já nos carvões de gaseificador algumas irregularidades são perceptíveis. Essa diferença provavelmente se deve à diversidade da matéria-prima utilizada na alimentação dos gaseificadores.

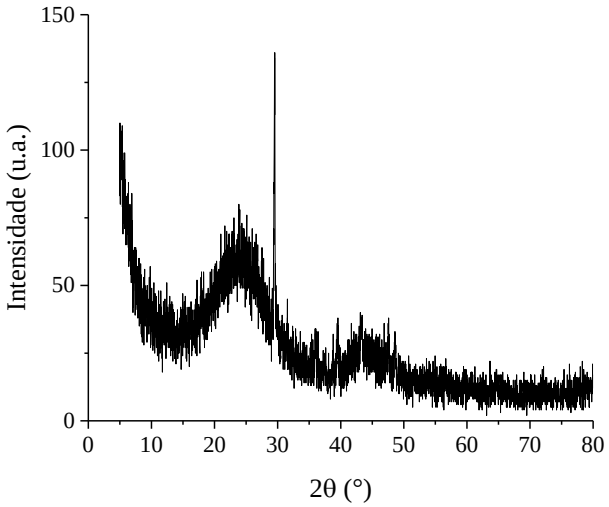
4.1.3 Análise de difração de raios-X

Os difratogramas obtidos na análise de difração de raios-X (DRX) dos carvões estudados são apresentados na Figura 11.

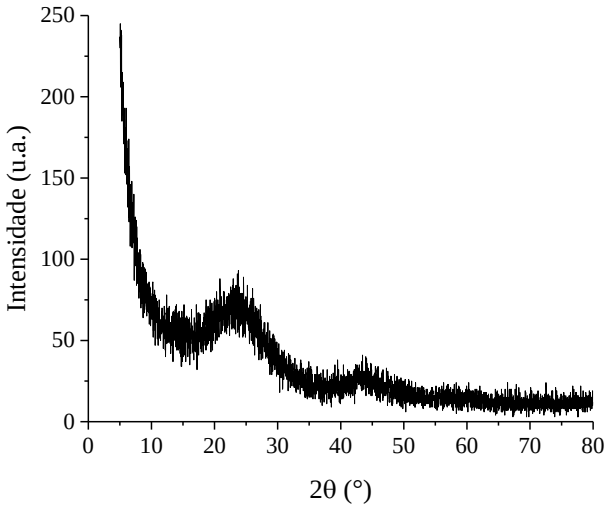
Figura 11 – Difratogramas dos adsorventes estudados, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão ativado comercial (CC)



(a) Carvão do gaseificador grande (CGG)



(b) Carvão do gaseificador pequeno (CGP)



(c) Carvão ativado comercial (CC)

Fonte: A autora (2022)

A análise DRX é utilizada para analisar as características estruturais dos microcristais de carbonos presentes no biocarvão. A técnica consiste na medição dos ângulos e das intensidades dos feixes de raios-x difratados ao entrar em contato com a superfície do material analisado. A partir dessas medidas, é possível determinar as posições dos átomos no cristal, suas ligações químicas, a desordem na estrutura entre outras informações (BIJVOET; BERNAL; PATTERSON, 1952).

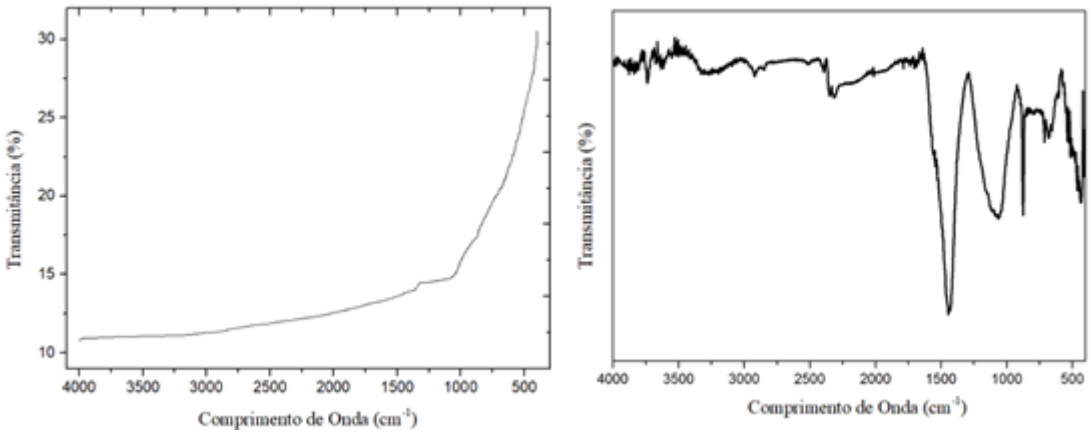
Na Figura 11 são apresentados dois picos de difração largos com intensidades diferentes nas faixas de 24° e 44°. Esse padrão é observado em materiais carbônicos com microcristais de grafite e correspondem, respectivamente, aos planos (002) e (100) do carbono grafítico. Resultados semelhantes foram apresentados por Fan *et al.* (2022) e Yang *et al.* (2021a) em seus trabalhos com biocarvões ativados oriundos de celulose.

A ausência de picos agudos característicos de estruturas cristalinas no difratograma do carvão ativado comercial (Figura 11 (a)) indica que o material é predominantemente amorfo. O pico agudo formado aproximadamente em $2\theta = 26°$ corresponde ao quartzo cristalino que é, provavelmente, proveniente das cinzas presas nos poros das amostras dos biocarvões uma vez que estes não passaram por nenhum tratamento após o processo de gaseificação. Petronijevic *et al.* (2021) obtiveram difratogramas parecidos em seu estudo com o biocarvão ativado de raiz-forte (DEHKHODA; ELLIS; GYENGE, 2013).

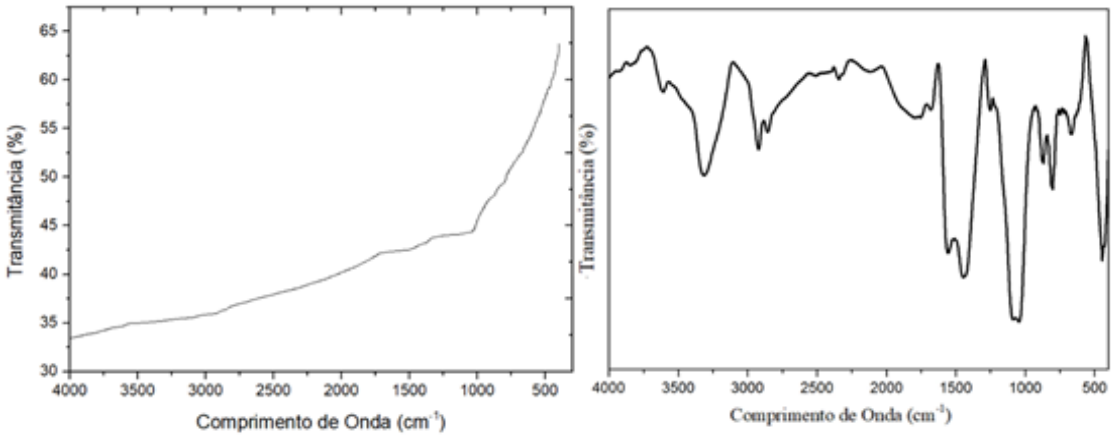
4.1.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia FT-IR fornece informações sobre a estrutura química do material. Dessa forma, foi possível identificar quais os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. Os espectrogramas obtidos na análise estão na Figura 12.

Figura 12 – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier dos carvões de gaseificador utilizados ao longo do estudo, sendo eles: (a) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (b) carvão do gaseificador grande (CGG)



(a) CGP



(b) CGG
Fonte: A autora (2022)

Verifica-se na Figura 12 (a), a formação de um pico agudo em 1500-1375 cm^{-1} normalmente associado ao alongamento da ligação S=O em sulfatos. Em 1100-1000 cm^{-1} é apresentado um pico médio característico do alongamento da ligação C-O em anidridos. Na faixa de 1000-750 cm^{-1} um pico agudo médio é revelado referente à dobradura da ligação C=C em compostos aromáticos (SIGMA ALDRICH, 2022).

Na Figura 12 (b) é observada a formação de um pico médio alargado entre 3375-3250 cm^{-1} referente ao alongamento da ligação O-H em interações intermoleculares. Nas faixas de 3000-2875 cm^{-1} e 2000-1750 cm^{-1} foram apresentados picos médios associados respectivamente ao alongamento e dobradura da ligação C-H em compostos aromáticos. Verifica-se ainda picos fortes e agudos na faixa de 1600-1500 cm^{-1} referente ao alongamento da ligação C=C e em 1100-1000 cm^{-1} proveniente do alongamento da ligação C-O (SIGMA ALDRICH, 2022).

Os grupos funcionais apresentados podem estar relacionados com a presença de fenóis e estruturas alifáticas na composição da celulose, hemicelulose e lignina, substâncias que fazem parte da estrutura da madeira. Além disso, há um indicativo de umidade residual do processo de carbonização (AHMAD *et al.*, 2020).

4.2 AVALIAÇÃO DA CONFIABILIDADE ANALÍTICA DA QUANTIFICAÇÃO DE CLONAZEPAM

Foram preparadas seis soluções aquosas de clonazepam com concentrações diferentes. As soluções foram quantificadas por CLAE em triplicata e os resultados aberrantes foram removidos após aplicação do teste de Grubbs. O teste consiste no cálculo do parâmetro de Grubbs experimental (G_{EXP}) (Equação 18) e sua comparação com o parâmetro de Grubbs tabelado (G_{TAB}) (valor crítico 1%), se $G_{EXP} < G_{TAB}$ então o valor é aceito. O valor de G_{TAB} para análises em triplicata e 99% de confiança é 1,155 (GRUBBS, 1950).

$$G_{EXP} = \frac{|x - \bar{x}|}{s} \quad (18)$$

Onde x é o dado experimental, $\bar{x}$ é a média dos dados experimentais e s é o desvio padrão amostral. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 2 – Parâmetro de Grubbs experimental (G_{EXP}) referente a cada repetição (A1, A2 e A3) da leitura das amostras por CLAE

Concentração das amostras	**A1**	**G_{EXP}**	**A2**	**G_{EXP}**	**A3**	**G_{EXP}**
1	90,0	1,076	92,9	0,176	94,5	0,901
2	167,7	0,062	168,3	0,062	175,6	1,729
5	426,6	1,731	437,3	0,025	437,6	0,025
10	822,4	0,799	825,4	0,322	834,5	1,121
15	1097,0	0,817	1144,9	1,115	1109,8	0,298
20	1642,4	0,957	1659,3	0,081	1680,9	1,038

Fonte: A autora (2022)

A análise da Tabela 2 permitiu a eliminação dos dados discrepantes (A1 = 175,6 e A3 = 426,6). Em seguida, verificou-se a homogeneidade das variâncias pelo Teste C de Cochran que consiste na comparação da maior variância entre os dados com as demais. Esta comparação é feita pelo cálculo do parâmetro de Cochran experimental (C_{EXP}) (Equação 19) e sua comparação com o parâmetro de Cochran tabelado (C_{TAB}) para 95% de confiança, se $C_{EXP} > C_{TAB}$ a variância deve ser rejeitada (COCHRAN, 1941).

$$C_{EXP} = \frac{{s_{máx}}^2}{\sum s_n^2} \quad (19)$$

Onde $s_{máx}{}^2$ é a variância máxima e $\sum s_n^2$ é o somatório de todas as variâncias. As informações estão dispostas na Tabela 3.

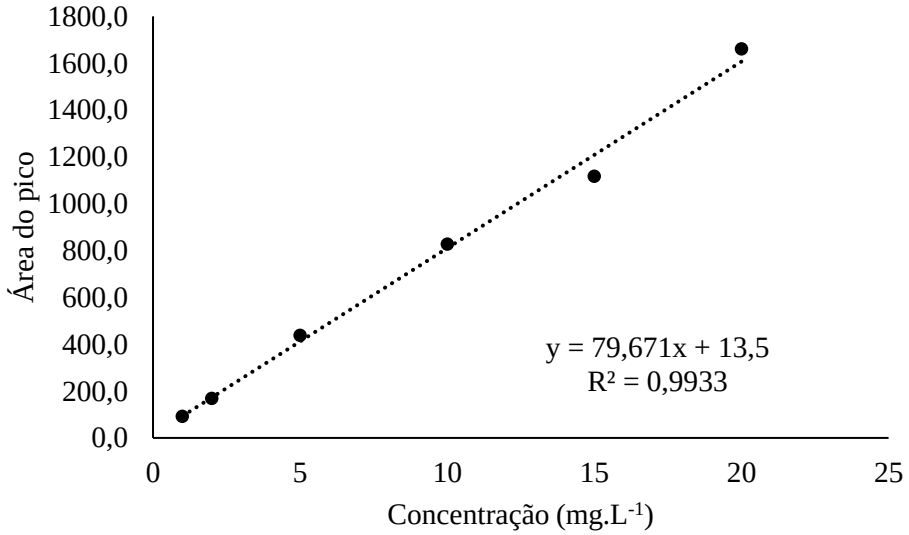
Tabela 3 – Dados avaliados no Teste C de Cochran, onde C_{EXP} é o parâmetro de Cochran experimental e C_{TAB} é o parâmetro de Cochran tabelado

Número de matrizes	**Número de ensaios**	**Maior variância**	**C_{EXP}**	**C_{TAB}**
6	3	614,349	0,596	0,6161

Fonte: A autora (2022)

A homoscedasticidade das variâncias é confirmada pela análise da Tabela 3 onde se verifica que a maior variância das amostras deve ser mantida. Uma regressão linear dos dados foi construída na Figura 13 a fim de obter o coeficiente de correlação (r).

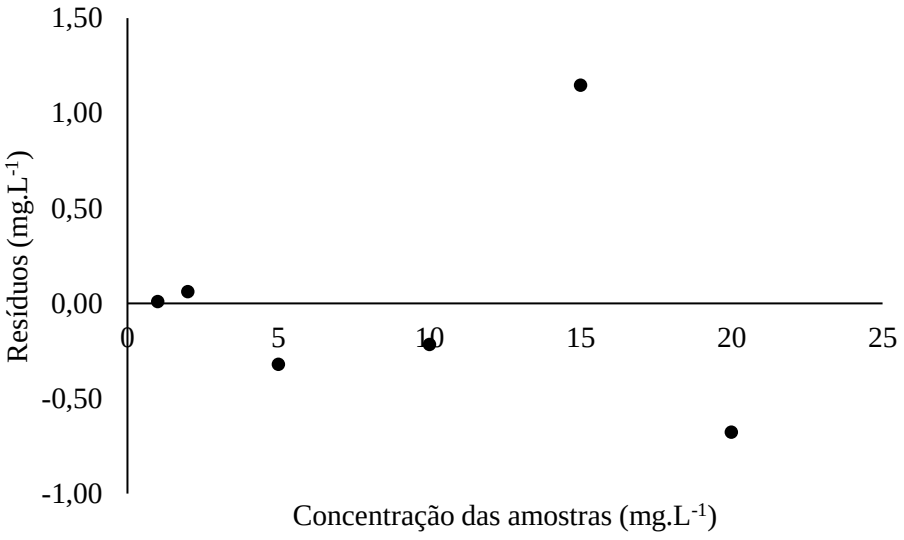
Figura 13 - Curva analítica do clonazepam



Fonte: A autora (2022)

A partir da equação da reta na Figura 13, calculou-se o coeficiente de correlação (r) igual a 0,9966 indicando um bom ajuste dos dados. Finalmente a distribuição dos resíduos foi avaliada para confirmar o ajuste, visto que a distribuição aleatória dos resíduos em torno da reta confirma a linearidade.

Figura 14 - Distribuição dos resíduos das análises



Fonte: A autora (2022)

O conjunto das análises deste item e a distribuição aleatória dos resíduos observada na Figura 14 permitiram concluir que o método de quantificação do clonazepam é linear. Prosseguindo com a verificação da confiabilidade analítica da técnica, avaliou-se sua precisão a partir da determinação do coeficiente de variância. Os valores obtidos para o coeficiente de variância em porcentagem estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 – Coeficientes de variância para a quantificação das soluções de clonazepam

Concentração (mg.L^{-1})	**Coeficiente de variância (%)**
1	2,46
2	2,59
5	1,44
10	0,76
15	2,22
20	1,16

Fonte: A autora (2022)

Para que um método seja considerado preciso, é necessário que os coeficientes de variância obtidos estejam abaixo de 5,3% (INMETRO, 2020). O método de quantificação de clonazepam por CLAE pode ser considerado preciso uma vez que os valores de CV são inferiores a 3% para todas as concentrações analisadas.

Os limites de detecção e quantificação foram determinados a partir da relação entre o desvio-padrão do branco e a inclinação da curva analítica, conforme as Equações 14 e 15, dispostas respectivamente nos itens 3.4 e 3.5.1. O limite de detecção calculado foi de 0,052 mg.L^{-1} e o limite de quantificação foi igual a 0,156 mg.L^{-1}. Uma vez determinados os parâmetros de validação do método analítico, pode-se realizar os ensaios de adsorção do contaminante.

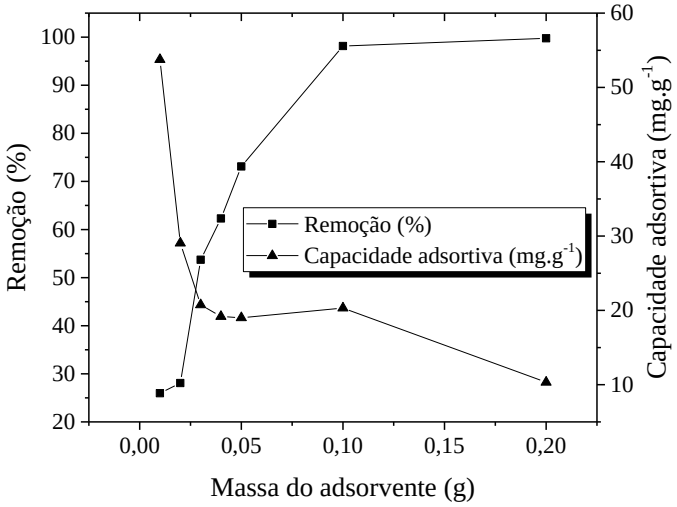
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de adsorção realizados. Inicialmente determinou-se a dosagem ideal dos adsorventes, em seguida fez-se um estudo de equilíbrio termodinâmico e cinético do processo adsortivo, e finalmente foram realizados os ensaios com o efluente sintético onde foram determinados o percentual de remoção do clonazepam e da DQO do efluente.

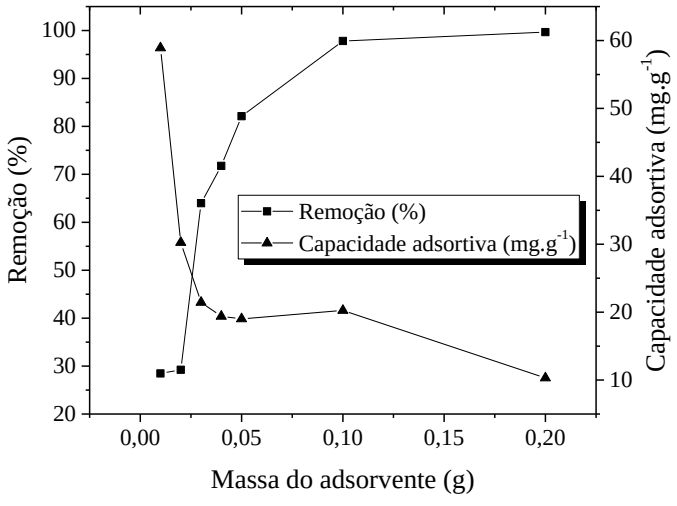
4.3.1 Estudo de massa de adsorvente

É possível chegar à quantidade de adsorvente ideal para os ensaios através da relação entre a capacidade adsortiva e o percentual de remoção. Variando-se a massa de adsorvente, o ponto ótimo se dá pela interseção das curvas supracitadas, conforme pode ser observado na Figura 15.

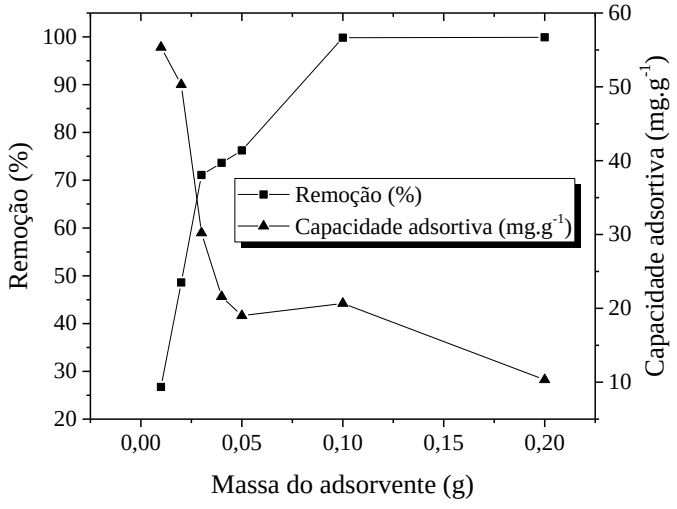
Figura 15 – Relação entre a massa, o percentual de remoção e a capacidade adsortiva dos carvões utilizados ao longo do estudo, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão ativado comercial (CC)



(a) Carvão do gaseificador grande (CGG)



(b) Carvão do gaseificador pequeno (CGP)



(c) Carvão ativado comercial (CC)
Fonte: A autora (2022)

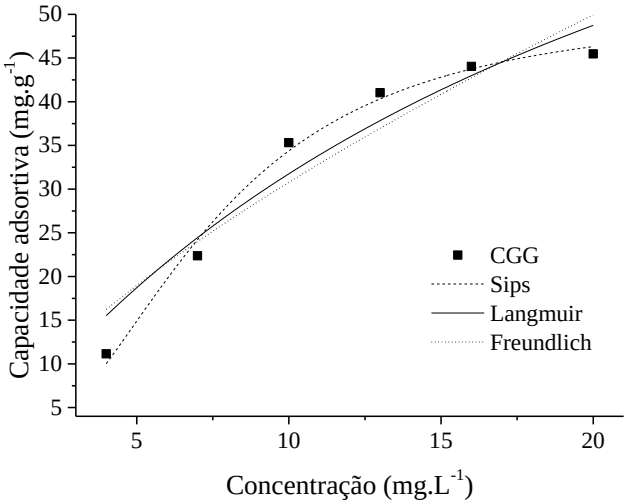
Analisando a Figura 15 observa-se que o percentual de remoção cresce à medida que a massa de adsorvente aumenta. Isso acontece devido à maior área superficial disponível no material para a adsorção do contaminante. O oposto acontece com a capacidade adsortiva que, conforme demostrado na Equação 1, item 2.5, é inversamente proporcional à massa de adsorvente utilizada. O ponto em que as curvas do percentual de remoção e da capacidade adsortiva se cruzaram foi de aproximadamente 0,04 g para os três adsorventes e essa foi a quantidade de adsorvente utilizada nos ensaios posteriores (ZUBAIR *et al.*, 2017).

4.3.2 Isotermas de adsorção

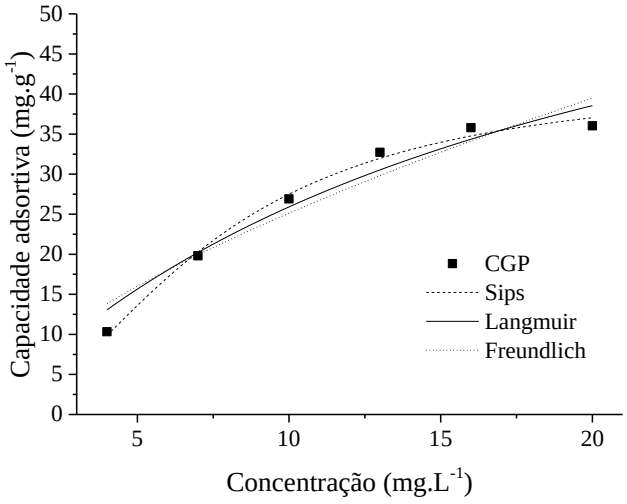
As isotermas de adsorção indicam como o adsorvato é distribuído entre as fases líquida e sólida no momento que o processo de adsortivo atinge o equilíbrio. O formato da isoterma é a primeira ferramenta usada para identificar a natureza do fenômeno de adsorção. Deste modo, a capacidade adsortiva e a concentração do contaminante foram relacionadas e o ajuste aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips dos dados experimentais são exibidos na Figura 16.

Conforme visto no diagrama da Figura 4, item 2.5.1, os formatos das isotermas de adsorção apresentadas na Figura 16 indicam que o processo adsortivo é favorável para os três carvões avaliados. A concavidade em relação ao eixo das abcissas indica que conforme os sítios ativos do adsorvente são preenchidos, torna-se mais difícil a fixação das moléculas do contaminante em sua superfície. Os parâmetros de ajuste dos modelos isotérmicos aos dados experimentais dos ensaios estão dispostos nas Tabelas 5, 6 e 7.

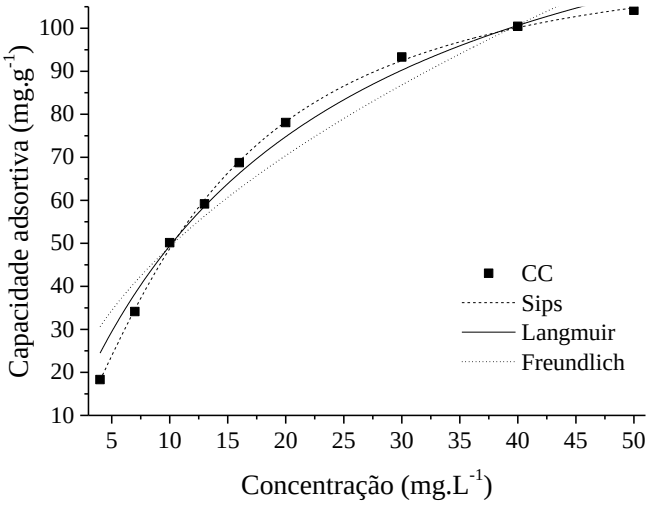
Figura 16 – Isotermas de adsorção de clonazepam nos adsorventes estudados, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão ativado comercial (CC); e ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips (T = 300 K, m = 0,03 g, V = 100 mL, 300 rpm e t = 120 min)



(a) Carvão do gaseificador grande (CGG)



(b) Carvão do gaseificador pequeno (CGP)



(c) Carvão ativado comercial (CC)

Fonte: A autora (2022)

Tabela 5 – Parâmetros de equilíbrio em diferentes modelos isotérmicos para adsorção de clonazepam no carvão do gaseificador grande (CGG)

Parâmetro	**Temperatura (K)**		
	300	**308**	**316**
Langmuir			
q_m ($mg.g^{-1}$)	34,516	38,337	40,947
K_L ($L.mg^{-1}$)	2,104	2,268	3,395
R^2	0,947	0,970	0,964
S_R^2 ($mg^2.g^{-2}$)	13,051	9,952	15,470
Freundlich			
K_F ($mg^{1-n}.g^{-1}.L^{1/n}$)	20,687	23,186	26,527
n_F	4,274	4,132	4,255
R^2	0,936	0,923	0,932
S_R^2 ($mg^2.g^{-2}$)	15,945	25,838	29,394
Sips			
q_{ms} ($mg.g^{-1}$)	41,127	42,994	47,285
K_S ($L.mg^{-1}$)	1,142	1,419	1,635
n_S	1,597	1,399	1,520
R^2	0,974	0,983	0,981
S_R^2 ($mg^2.g^{-2}$)	4,236	3,818	5,456

Fonte: A autora (2022)

A partir dos dados exibidos na Tabela 5 observa-se que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Sips, apresentando o maior coeficiente de regressão linear (R^2) e menor soma quadrática dos resíduos (S_R^2). A capacidade máxima de adsorção em temperatura ambiente (300 K) estimada pelo modelo foi 41,127 $mg.g^{-1}$.

Tabela 6 – Parâmetros de equilíbrio em diferentes modelos isotérmicos para adsorção de clonazepam no carvão do gaseificador pequeno (CGP)

Parâmetro	**Temperatura (K)**		
	300	**308**	**316**
Langmuir			
q_m ($mg.g^{-1}$)	29,786	36,811	42,928
K_L ($L.mg^{-1}$)	4,458	2,019	2,986
R^2	0,872	0,983	0,984
S_R^2 ($mg^2.g^{-2}$)	22,147	4,822	7,557
Freundlich			
K_F ($mg^{1-n}.g^{-1}.L^{1/n}$)	20,361	21,754	27,090
n_F	5,348	4,115	3,984
R^2	0,964	0,921	0,945
S_R^2 ($mg^2.g^{-2}$)	6,282	22,910	25,882
Sips			
q_{sat} ($mg.g^{-1}$)	42,192	39,822	48,387
K_S ($L.mg^{-1}$)	1,022	1,467	1,661
n_S	2,392	1,282	1,402
R^2	0,980	0,989	0,997
S_R^2 ($mg^2.g^{-2}$)	2,307	2,077	0,880

Fonte: A autora (2022)

Assim como os ensaios com o CGG, a adsorção utilizando o CGP possui o melhor ajuste com o modelo de Sips, apresentando $R^2 \geq 0,980$ em todas as temperaturas avaliadas e o menor S_R^2. O modelo isotérmico estimou a capacidade adsortiva máxima em temperatura ambiente (300 K) em 42,192 $mg.g^{-1}$.

Tabela 7 – Parâmetros de equilíbrio em diferentes modelos isotérmicos para adsorção de clonazepam no carvão ativado comercial (CC)

Parâmetro	**Temperatura (K)**		
	300	**308**	**316**
Langmuir			
q_m ($mg.g^{-1}$)	60,081	58,491	58,685
K_L ($L.mg^{-1}$)	2,379	4,013	7,683
R^2	0,942	0,948	0,938
S_R^2 ($mg^2.g^{-2}$)	51,809	48,572	63,339
Freundlich			
K_F ($mg^{1-n}.g^{-1}.L^{1/n}$)	37,043	40,663	46,290
n_F	3,125	3,546	3,876
R^2	0,809	0,801	0,803
S_R^2 ($mg^2.g^{-2}$)	169,480	184,853	202,086
Sips			
q_{sat} ($mg.g^{-1}$)	53,305	52,902	54,339
K_S ($L.mg^{-1}$)	5,611	13,324	33,201
n_S	1,499	1,577	1,554
R^2	0,944	0,961	0,944
S_R^2 ($mg^2.g^{-2}$)	32,964	24,068	38,439

Fonte: A autora (2022)

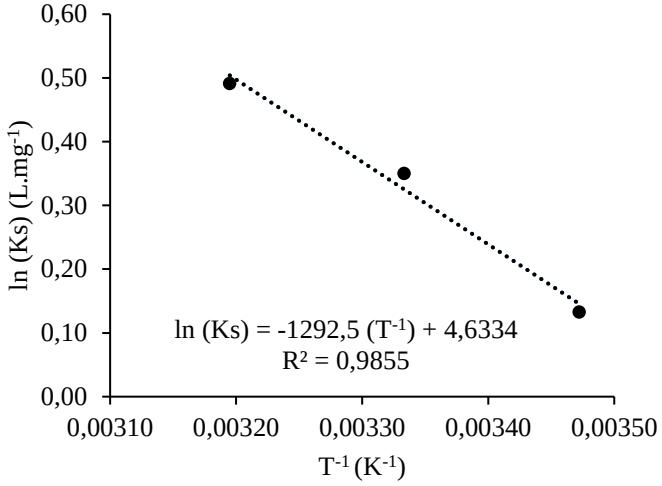
Os dados apresentados na Tabela 7 referem-se aos ensaios com o carvão ativado comercial. O modelo que mais se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Sips exibindo um $R^2 \geq 0,944$ nas três temperaturas avaliadas e o menor S_R^2. A capacidade adsortiva máxima estimada pelo modelo em temperatura ambiente (300 K) foi 53,305 $mg.g^{-1}$.

O modelo isotérmico de Sips representa bem o comportamento dos dados obtidos pelos ensaios com os carvões avaliados. O valor de n_S está relacionado ao grau de heterogeneidade da superfície, quando $n_S = 1$ o sistema apresenta características do modelo de Langmuir e quando $n_S \neq 1$ se aproxima do modelo de Freundlich. Os resultados apresentados para os três adsorventes nas temperaturas avaliadas indicam que em baixas concentrações de clonazepam o sistema se comporta conforme o modelo de Freundlich.

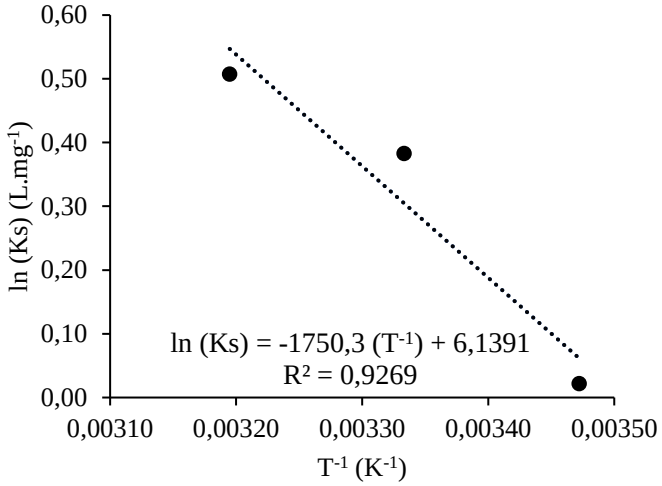
4.3.3 Termodinâmica de adsorção

O efeito que a mudança de temperatura provoca no processo adsortivo é verificado pelo estudo termodinâmico. Uma vez que o estudo de equilíbrio foi conduzido em temperaturas diferentes (300, 308 e 316 K), torna-se possível a obtenção dos parâmetros termodinâmicos para a interação do benzodiazepínico com os adsorventes. Uma relação linear baseada na equação de Van't Hoff (Equação 5, item 2.5.2) é estabelecida entre o inverso da temperatura e o logaritmo Neperiano da constante de equilíbrio de Sips (Figura 17).

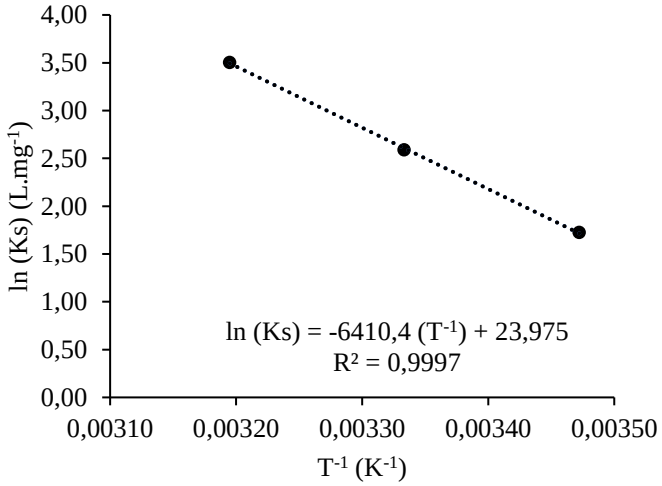
Figura 17 – Relação entre T^{-1} e ln K_S para a estimativa de parâmetros termodinâmicos para a adsorção de clonazepam nos adsorventes estudados, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão ativado comercial (CC)



(a) CGG



(b) CGP



(c) CC

Fonte: A autora (2022)

Observando os dados da Figura 17, foi evidenciado um ajuste linear adequado ($R^2 >$ 0,92) aos dados termodinâmicos dos três adsorventes. Observa-se que o valor de Ks aumenta com a temperatura. Calculou-se a energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) e os valores da variação de entalpia (ΔH°) e de entropia padrão (ΔS°) do processo foram estimados a partir das relações lineares obtidas na Figura . Na Tabela 8 estão descritos os parâmetros termodinâmicos obtidos para cada adsorvente.

Tabela 8 – Parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção de clonazepam nos adsorventes estudados, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão ativado comercial (CC)

T (K)	ln (Ks)	ΔG° (kJ.mol^{-1})	ΔH° (kJ.mol^{-1})	ΔS° (J.mol^{-1}.K^{-1})
CGG				
288	0,133	-0,318		
300	0,350	-0,873	10,745	38,522
313	0,491	-1,278		
CGP				
288	0,022	-0,053		
300	0,383	-0,956	14,552	51,040
313	0,508	-1,320		
CC				
288	1,725	-4,130		
300	2,590	-6,459	53,296	199,328
313	3,503	-9,115		

Fonte: A autora (2022)

A energia livre de Gibbs padrão é negativa para os três carvões demonstrando um processo espontâneo. O fornecimento de energia térmica favorece a adsorção de clonazepam, uma vez que o valor da ΔG° se torna mais negativo à medida que a temperatura é aumentada. Processos de fisissorção apresentam ΔG° entre -20 e 0 kJ.mol^{-1} enquanto na quimissorção o parâmetro está entre -80 a -400 kJ.mol^{-1}. Sendo assim, de posse dos resultados expostos na Tabela 8 pode-se afirmar que a adsorção de clonazepam nos adsorventes avaliados é predominantemente física (KAFSHGARI; GHORBANI; AZIZI, 2017).

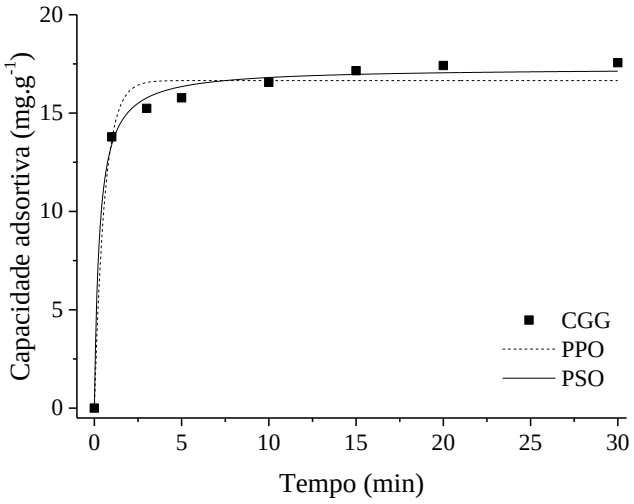
A variação de entalpia padrão é obtida pela inclinação da relação linear obtida na Figura . Supõe-se que o processo seja endotérmico uma vez que os valores da ΔH° são positivos para os adsorventes estudados. De forma geral, o valor da ΔH° está entre 2,1 e 20,9 kJ.mol^{-1} em adsorções físicas e entre 80 e 200 kJ.mol^{-1} em adsorções químicas. Assim, pode-se afirmar que os biocarvões adsorvem o clonazepam de forma física, enquanto o carvão ativado comercial realiza um processo misto (RUTHVEN, 1938 *apud* BASTOS-NETO; DE AZEVEDO; DE LUCENA, 2020).

Obtêm-se a variação de entropia padrão pela interseção da relação linear obtida na Figura com o eixo das ordenadas. O valor da ΔS° reflete o grau de desordem do sistema provocado pela afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. Valores positivos da ΔS° indicam maior afinidade, enquanto o oposto é verificado para valores negativos do parâmetro. Dessa forma, os resultados apresentados na Tabela 7 evidenciam a afinidade do clonazepam com os adsorventes estudados sendo o carvão ativado comercial o adsorvente com maior afinidade com o contaminante (KAFSHGARI; GHORBANI; AZIZI, 2017).

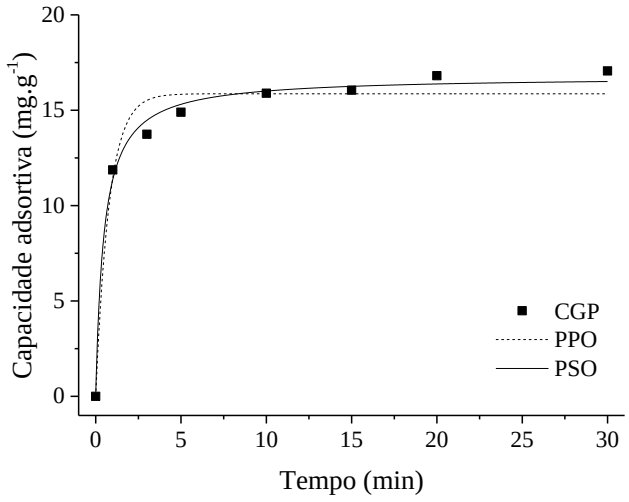
4.3.4 Cinética de adsorção

Um estudo cinético foi realizado a fim de obter informações sobre o mecanismo do processo adsortivo. Para isso, foram realizados ajustes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren. Na Figura 18, estão dispostos os gráficos de modelagem para os adsorventes.

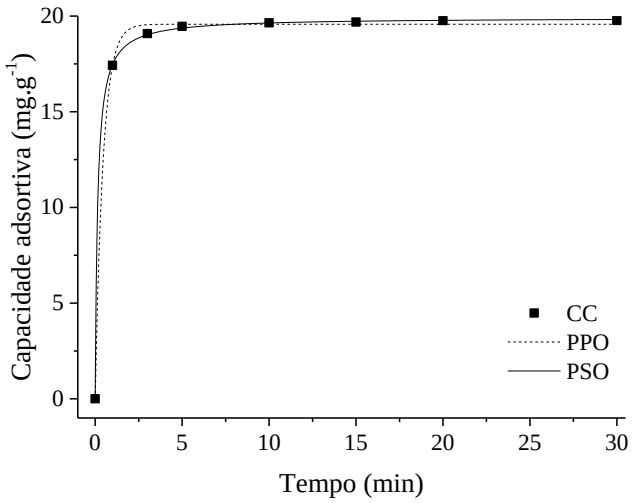
Figura 18 – Modelagem de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda (PSO) ordem para os carvões utilizados, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão ativado comercial (CC)



(a) Carvão do gaseificador grande (CGG)



(b) Carvão do gaseificador pequeno (CGP)



(c) Carvão ativado comercial (CC)
Fonte: A autora (2022)

Analisando a Figura 18, observa-se que os pontos obtidos pelos dados experimentais estão mais próximos da curva de pseudo-segunda ordem para os três adsorventes. A análise dos parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos (Tabela 9) indica com maior precisão o modelo que melhor descreve o processo adsortivo.

Tabela 9 – Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para os carvões avaliados, sendo eles: (a) carvão do gaseificador grande (CGG), (b) carvão do gaseificador pequeno (CGP) e (c) carvão ativado comercial (CC)

	Pseudo-primeira ordem	**Pseudo-segunda ordem**
CGG		
k_1	1,715	0,199
q_{eq}	16,654	17,296
R^2	0,980	0,995
S_R^2	4,169	1,165
CGP		
k_1	1,275	0,125
q_{eq}	15,864	16,768
R^2	0,965	0,992
S_R^2	6,589	1,512
CC		
k_1	2,203	0,358
q_{eq}	19,574	19,914
R^2	0,999	0,999
S_R^2	0,322	0,017

Fonte: A autora (2022)

Os dados apresentados na Tabela 9 confirmam o melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem visto que para esse modelo o coeficiente de regressão linear (R^2) se aproxima de 1 e a soma quadrática dos erros (S_R^2) é menor que o observado no modelo de pseudo-primeira ordem. Dessa forma, o modelo cinético do processo adsortivo para cada carvão é dado pelas Equações 18, 19 e 20.

$$q_{CGG} = \frac{17{,}30t}{0{,}29+t} \quad (18)$$

$$q_{CGP} = \frac{16{,}77t}{0{,}48+t} \quad (19)$$

$$q_{CC} = \frac{19{,}91t}{0{,}14+t} \quad (20)$$

Onde q_{CGG} é a capacidade adsortiva do carvão do gaseificador grande, q_{CGP} é a capacidade adsortiva do carvão do gaseificador pequeno, q_{CC} é a capacidade adsortiva do carvão comercial e t é o tempo.

4.3.5 Remoção de clonazepam no efluente sintético

A possibilidade da adsorção do clonazepam ser prejudicada pela presença de outros contaminantes foi verificada através de ensaios utilizando um efluente sintético. O processo adsortivo com os três carvões ocorreu em solução aquosa e no efluente sintético, ambos com a mesma concentração inicial de clonazepam. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Comparativo entre os percentuais de remoção do clonazepam em solução aquosa e no efluente sintético para os três adsorventes estudados, sendo eles: carvão do gaseificador grande (CGG), carvão do gaseificador pequeno (CGP) e carvão ativado comercial (CC)

Adsorvente	Remoção do clonazepam em solução aquosa (%)	Remoção do clonazepam no efluente sintético (%)
CC	97,37	89,12
CGG	84,63	79,80
CGP	86,43	83,85

Fonte: A autora (2022)

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 10, tem-se que o processo mais impactado é o que utiliza o carvão comercial como adsorvente cuja eficiência é reduzida em aproximadamente 8,2%. O processo cujo adsorvente foi o carvão do gaseificador maior removeu 4,8% menos clonazepam e o menos impactado pela presença de outros contaminantes foi o processo com o carvão do gaseificador menor que sofreu uma redução de apenas 2,6% em sua eficiência.

Ressalta-se que o desempenho dos adsorventes para a remoção do clonazepam se manteve acima de 79% em uma matriz complexa. Esses resultados indicam que os biocarvões de gaseificador podem ser utilizados na remoção de clonazepam em efluentes reais. Cunha *et al.* (2020) e Kerkhoff *et al.* (2021) alcançaram resultados semelhantes para a adsorção de fármacos em biocarvões produzidos a partir do endocarpo de palmeiras.

4.3.6 Remoção da demanda química de oxigênio no efluente sintético

O desempenho dos adsorventes na matriz complexa do efluente sintético foi avaliado a partir da comparação entre a DQO antes e após o tratamento. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Demanda química de oxigênio antes e após o tratamento com os adsorventes estudados

Amostra analisada	DQO (g O_2 . L^{-1})	Remoção (%)
Efluente sintético	27,32	-
Efluente tratado (CGG)	19,67	28,00
Efluente tratado (CGP)	18,35	32,83
Efluente tratado (CC)	21,18	22,48

Fonte: A autora (2022)

Analisado os dados expostos na Tabela 11, observa-se que o desempenho dos adsorventes na remoção da DQO foi inferior a 35%. Este resultado não atende as exigências da Agência Estadual de Meio Ambiente de Pernambuco (CPRH) que na Norma Nº 2001/2003 exige que a remoção da DQO esteja entre 60% e 90% a depender da tipologia industrial (CPRH, 2000).

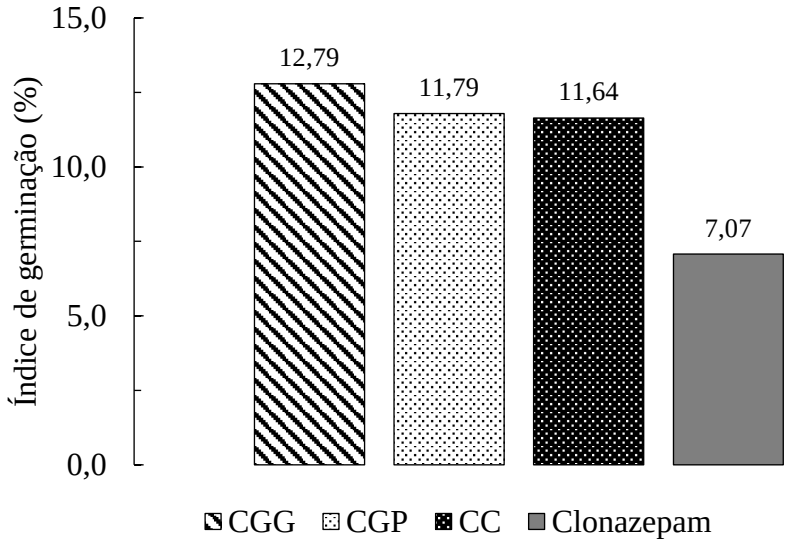
A baixa remoção da DQO pode ser justificada pela saturação dos adsorventes visto que o efluente sintético não passou por nenhum tratamento prévio. O processo adsortivo é indicado para o tratamento terciário do efluente com o objetivo de remover contaminantes específicos. De uma forma geral, os biocarvões de gaseificador foram mais eficientes que o carvão ativado comercial na remoção da DQO indicando um potencial uso no tratamento de efluentes domésticos.

Em sua dissertação, Pessôa (2019) verificou que a capacidade adsortiva do biocarvão foi substancialmente aumentada após uma ativação química. Dessa forma, o desempenho dos adsorventes estudados pode ser melhorado caso passem por um processo de ativação.

4.4 AVALIAÇÃO DA FITOTOXICIDADE DO EFLUENTE FINAL

Com o objetivo de avaliar os efeitos tóxicos da solução de clonazepam antes e após o tratamento com os carvões, foram realizados ensaios de fitotoxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*). A capacidade de germinação foi verificada pelo cálculo do índice de germinação (Equação 17, item 3.6) para os três adsorventes em concentrações diferentes. A partir dos resultados, construiu-se o gráfico apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Gráfico do índice de germinação para as soluções de clonazepam antes e após o tratamento com os adsorventes estudados, sendo eles: carvão do gaseificador grande (CGG), carvão do gaseificador pequeno (CGP) e carvão ativado comercial (CC)

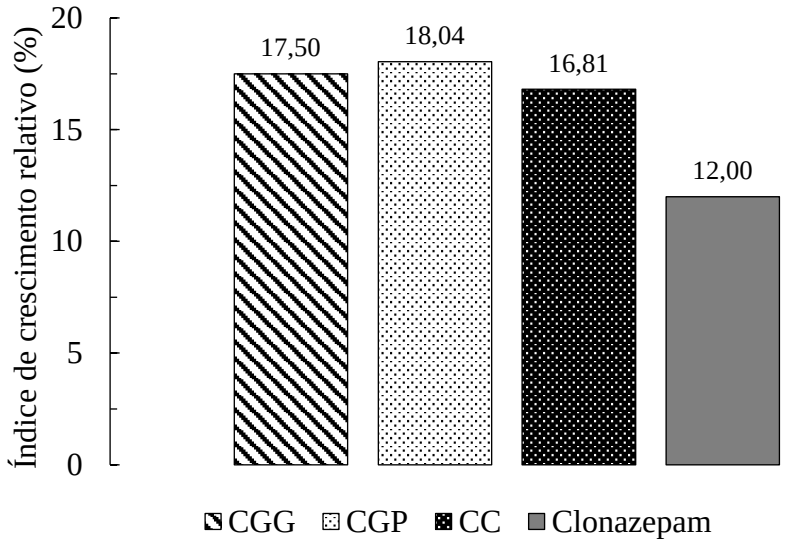


Fonte: A autora (2022)

A análise da Figura 19 demostrou que a solução de clonazepam sem tratamento reduziu a capacidade de germinação das sementes estudadas indicando a presença de fitotoxicidade. Observa-se que o tratamento com os três carvões reduziu a fitotoxicidade do efluente final permitindo que uma quantidade maior de sementes germinasse (aproximadamente %) em comparação com a solução de clonazepam sem tratamento.

Embora algumas sementes consigam germinar em um ambiente tóxico, o crescimento das suas raízes pode ser inibido pela presença do contaminante. Com o intuito de avaliar a interferência do contaminante no desenvolvimento das raízes, verificou-se o crescimento radicular pelo cálculo do índice de crescimento relativo (Equação 16, item 3.6) das sementes expostas as soluções antes e após o tratamento com os três carvões. O gráfico apresentado na Figura foi construído a partir dos resultados obtidos.

Figura 20 – Gráfico do índice de crescimento relativo para as soluções de clonazepam antes e após o tratamento com os adsorventes estudados, sendo eles: carvão do gaseificador grande (CGG), carvão do gaseificador pequeno (CGP) e carvão ativado comercial (CC)



Fonte: A autora (2022)

Observa-se na Figura 20 que as soluções tratadas com os biocarvões apresentaram aumentos no ICR similares ao do carvão ativado comercial, aproximadamente 5%. No entanto, para que uma solução seja considerada inerte, o índice de crescimento relativo da espécie avaliada deve ser superior a 80%. Dessa forma, o processo adsortivo com os carvões não é capaz de remover a toxicidade das soluções de clonazepam para as sementes de alface (YOUNG *et al.*, 2011).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo são apresentadas as conclusões obtidas neste trabalho, assim como algumas sugestões para trabalhos futuros.

5.1 CONCLUSÃO

A realização deste estudo permitiu avaliar o desempenho dos biocarvões de gaseificador, produzidos a partir de lascas de madeira, na adsorção de clonazepam. O biocarvão que apresentou o melhor desempenho na remoção do clonazepam em solução aquosa foi o CGP alcançando 86,43% enquanto o CGG removeu 84,63%. O carvão ativado comercial chegou a remover 97,37% do benzodiazepínico.

O comportamento do processo adsortivo foi verificado por meio de estudos cinético e isotérmico. O modelo cinético que mais se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem. Enquanto o modelo isotérmico mais coerente com os dados foi o modelo de Sips evidenciando uma adsorção em multicamada. As capacidades adsortivas máximas estimadas pelo modelo isotérmico são de 50,6 $mg.g^{-1}$ para o CGG, 41,9 $mg.g^{-1}$ para o CGP e 118,8 $mg.g^{-1}$ para o CC.

A avaliação termodinâmica indicou que o processo de fisissorção rege a adsorção do clonazepam com os biocarvões e a adsorção com o carvão ativado comercial é regida por um processo misto. Aplicando o tratamento em um efluente sintético, observou-se que os carvões perdem entre 2,6 e 8,2% de sua eficiência na remoção do clonazepam e promovem uma redução global da DQO entre 22,48 e 32,83% indicando também a redução da carga orgânica do efluente.

Através dos estudos realizados, pode-se concluir que o biocarvão de gaseificador produzido a partir de lascas de madeira tem potencial para ser utilizado como material adsorvente na remoção de clonazepam, onde o carvão proveniente do sistema de gaseificação menor (CGP) é o mais eficiente entre eles. No entanto, se fazem necessários estudos mais aprofundados a fim de viabilizar sua aplicação em tratamentos de maior escala.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sendo assim, com o objetivo de promover a utilização dos biocarvões de gaseificador produzidos a partir de lascas de madeira para processos adsortivos, são mencionadas as seguintes sugestões:

- Avaliar a eficiência dos adsorventes frente a outros fármacos
- Realização de estudo com os biocarvões ativados
- Realização de estudo com efluentes reais
- Realização de estudo em escala piloto

REFERÊNCIAS

AHMAD, A. A. *et al*. Honeycomb-like porous-activated carbon derived from gasification waste for malachite green adsorption: equilibrium, kinetic, thermodynamic and fixed-bed column analysis. **DWT**, v. 196, p. 329-347, 2020.

AJENG, Aaronn Avit *et al*. Adhesion of *Bacillus salmalaya* and *Bacillus amyloliquefaciens* on oil palm kernel shell biochar: A physicochemical approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** *[S. l.]*, ano 2022, v. 10, 31 dez. 2021. DOI 10.1016/j.jece.2021.107115. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107115. Acesso em: 14 mar. 2022.

ALPHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 22nd. Estados Unidos: American Public Health Association, 5 jan. 2012.

ANVISA (Brasil). Painel SNGPC: Venda de Medicamentos Industrializados. *In*: **ANVISA**. Brasil, 2021. Disponível em: https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiMjU0ZmY3YTktMzMwNy00MDRkLTk4MGItMWFjYzM0MzMwNDMwIiwidCI6ImI2N2FmMjNmLWMzZjMtNGQzNS04MGM3LWI3MDg1ZjVlZGQ4MSJ9. Acesso em: 16 jan. 2021.

BACK, Jan O. *et al*. Adsorptive removal of micropollutants from wastewater with floating-fixedbed gasification char. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** *[S. l.]*, ano 2020, v. 8, 14 fev. 2020. DOI 10.1016/j.jece.2020.103757. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103757. Acesso em: 5 out. 2021.

BASTOS-NETO, Moises; DE AZEVEDO, Diana Cristina Silva; DE LUCENA, Sebastião Mardônio Pereira. Adsorption. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, *[S. l.]*, 25 mar. 2020. DOI 10.1002/0471238961.0104191518212008.a01.pub3. Disponível em: https://doi.org/10.1002/0471238961.0104191518212008.a01.pub3. Acesso em: 3 set. 2021.

BENEDETTI, Vittoria; PATUZZI, Francesco; BARATIERI, Marco. Characterization of char from biomass gasification and its similarities with activated carbon in adsorption applications. **Applied Energy**, *[S. l.]*, ano 2018, v. 227, p. 92-99, 26 ago. 2017. DOI 10.1016/j.apenergy.2017.08.076. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.076. Acesso em: 22 set. 2021.

BERNARDO, Maria Manuel Serrano *et al*. Study of the removal mechanism of aquatic emergent pollutants by new bio-based chars. **Environmental Science and Pollution Research**, *[S. l.]*, ano 2017, v. 24, p. 22698–22708, 16 ago. 2017. DOI 10.1007/s11356-017-9938-9. Disponível em: http://doi.org/10.1007/s11356-017-9938-9. Acesso em: 5 out. 2021.

BIJVOET, J. M.; BERNAL, J. D.; PATTERSON, A. L. **Forty Years of X-Ray Diffraction**. DOI: 10.1038/169949a0. Disponível em: http://www.nature.com/articles/169949a0.

BOSIO, Morgana *et al*. Removal of pharmaceutically active compounds from synthetic and real aqueous mixtures and simultaneous disinfection by supported TiO2/UV-A, H2O2/UV-A, and TiO2/H2O2/UV-A processes. **Environmental Science and Pollution Research**, *[S. l.]*,

ano 2019, v. 26, p. 4288-4299, 1 maio 2018. DOI 10.1007/s11356-018-2108-x. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11356-018-2108-x. Acesso em: 18 jan. 2021.

BUI, Xuan Thanh *et al*. Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications. **Science of the Total Environment**, *[S. l.]*, v. 563-564, p. 1050-1067, 29 abr. 2016. DOI 10.1016/j.scitotenv.2016.04.191. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.191. Acesso em: 26 mar. 2021.

CALISTO, Vânia; ESTEVES, Valdemar. Psychiatric pharmaceuticals in the environment. **Chemosphere**, *[S. l.]*, ano 2009, v. 77, p. 1257-1274, 7 out. 2009. DOI 10.1016/j.chemosphere.2009.09.021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.021. Acesso em: 20 jan. 2021.

CALISTO, Vânia; ESTEVES, Valdemar. Psychiatric pharmaceuticals in the environment. **Chemosphere**, *[S. l.]*, ano 2009, v. 77, p. 1257-1274, 7 out. 2009. DOI 10.1016/j.chemosphere.2009.09.021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.021. Acesso em: 20 jan. 2021.

CLONAZEPAM: Comprimidos. Responsável técnico Tatiana Tsiomis Diaz. Rio de Janeiro: Produtos Roche Químicos e Farmacêuticos S.A., 2017. 1 bula de remédio (27 p.). Disponível em: https://www.dialogoroche.com/content/dam/brasil/bulas/r/rivotril/Bula-Rivotril-Paciente.pdf. Acesso em: 18 mar. 2021.

COCHRAN, William Gemmell. The distribution of the largest of a set of estimated variances as a fraction of their total. **Eugenics**, *[S. l.]*, ano 1941, v. 11, ed. 1, p. 47-52, 2 jan. 1941. DOI 10.1111/j.1469-1809.1941.tb02271.x. Disponível em: https://doi.org/10.1111/j.1469-1809.1941.tb02271.x. Acesso em: 9 mar. 2022.

COONEY, David. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. 1. ed. Estados Unidos: CRC Press, 1998.

CPRH. CPRH N 2.001. **Controle de carga orgânica em efluentes líquidos industriais**, Pernambuco, 21 fev. 2000. Disponível em: http://www2.cprh.pe.gov.br/wp-content/uploads/2021/01/normas-cprh-2001.pdf. Acesso em: 1 mar. 2022.

CUNHA, Deivisson Lopes; DE ARAÚJO, Frederico Goytacazes; MARQUES, Márcia. Psychoactive drugs: occurrence in aquatic environment, analytical methods, and ecotoxicity—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, *[S. l.]*, ano 2017, v. 24, p. 24076-24091, 13 set. 2017. DOI 10.1007/s11356-017-0170-4. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11356-017-0170-4. Acesso em: 23 mar. 2021.

CUNHA, Deivisson; MENDES, Maíra; MARQUES, Marcia. Environmental risk assessment of psychoactive drugs in the aquatic environment. **Environmental Science and Pollution Research**, *[S. l.]*, ano 2019, v. 26, p. 78-90, 5 nov. 2018. DOI 10.1007/s11356-018-3556-z. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11356-018-3556-z. Acesso em: 23 mar. 2021.

CUNHA, Mariene R. *et al*. Removal of captopril pharmaceutical from synthetic pharmaceutical-industry wastewaters: Use of activated carbon derived from Butia catarinensis. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** *[S. l.]*, ano 2020, v. 8, ed.

6, 21 dez. 2020. DOI 10.1016/j.jece.2020.104506. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104506. Acesso em: 1 dez. 2021.

DE FREITAS, Fernanda Beatriz Aires; CÂMARA, Myrelle Yasmine de Freitas; MARTINS, Daniel Freitas Freire. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chemistry Proceedings**: 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química, São Paulo, ano 2015, p. 610-618, 2 nov. 2015. DOI 10.5151/chenpro-5erq-am1. Disponível em: http://doi.org/10.5151/chenpro-5erq-am1. Acesso em: 17 out. 2021.

DEHKHODA, Amir Mehdi; ELLIS, Naoko; GYENGE, Elod. Electrosorption on activated biochar: effect of thermo-chemical activation treatment on the electric double layer capacitance. **Journal of Applied Electrochemistry**, *[S. l.]*, v. 44, p. 141-157, 25 ago. 2013. DOI 10.1007/s10800-013-0616-4. Disponível em: http://doi.org/10.1007/s10800-013-0616-4. Acesso em: 16 nov. 2021.

FAN, Xinhui *et al*. Sorption mechanisms of diethyl phthalate by nutshell biochar derived at different pyrolysis temperature. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** *[S. l.]*, ano 2022, v. 10, 4 fev. 2022. DOI 10.1016/j.jece.2022.107328. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107328. Acesso em: 14 mar. 2022.

FAN, Xinhui *et al*. Sorption mechanisms of diethyl phthalate by nutshell biochar derived at different pyrolysis temperature. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** *[S. l.]*, ano 2022, v. 10, 4 fev. 2022. DOI 10.1016/j.jece.2022.107328. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107328. Acesso em: 14 mar. 2022.

FERREIRA, Regiane Cristina *et al*. Utilização de carvão ativado de dendê in natura e funcionalizado em meio ácido na adsorção de paracetamol. **Revista Matéria**, *[S. l.]*, ano 2018, v. 23, n. 1, 25 jul. 2017. DOI 10.1590/S1517-707620170001.0304. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S1517-707620170001.0304. Acesso em: 13 set. 2021.

FIGUEIREDO, Daniel Lira da Silva. **Produção de energia elétrica via gaseificador/grupo gerador: estudo de um caso**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal da Paraíba, 2018. Disponível em: https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/12962/1/Arquivototal.pdf. Acesso em: 6 out. 2021.

FORMICA, Barbara Costa *et al*. Caracterização e Avaliação das Propriedades Adsortivas da Casca de Laranja na Remoção do Corante Direct Blue 86. **Revista Virtual de Química**, *[S. l.]*, ano 2017, v. 9, n. 2, p. 608-625, 4 abr. 2017. DOI 10.21577/1984-6835.20170036. Disponível em: http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170036. Acesso em: 21 set. 2021.

FREUNDLICH, Herbert. Uber Die Adsorption in Losungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, *[S. l.]*, 24 jan. 2017. DOI 10.1515/zpch-1907-5723. Disponível em: https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723. Acesso em: 8 set. 2021.

FURUHAGEN, Sara *et al*. Are Pharmaceuticals with Evolutionary Conserved Molecular Drug Targets More Potent to Cause Toxic Effects in Non-Target Organisms?. **Plos One**, *[S. l.]*, v. 9, n. e105028, ed. 8, 20 ago. 2014. DOI 10.1371/journal.pone.0105028. Disponível em: https://doi.org/10.1371/journal.pone.0105028. Acesso em: 23 mar. 2021.

GALHETAS, Margarida *et al*. Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption. **Chemical Engineering Journal**, *[S. l.]*, ano 2014, v. 240, p. 344-351, 4 dez. 2013. DOI 10.1016/j.cej.2013.11.067. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.067. Acesso em: 5 out. 2021.

GALHETAS, Margarida *et al*. Chars from gasification of coal and pine activated with K2CO3: Acetaminophen and caffeine adsorption from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, *[S. l.]*, ano 2014, v. 433, p. 94-103, 3 jul. 2014. DOI 10.1016/j.jcis.2014.06.043. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.043. Acesso em: 5 out. 2021.

GRUBBS, Frank E. Sample criteria for testing outlying observations. **Institute of Mathematical Statistics**, *[S. l.]*, ano 1950, v. 21, n. 1, p. 27-58, 1 mar. 1950. DOI 10.1214/aoms/1177729885. Disponível em: http://doi.org/10.1214/aoms/1177729885. Acesso em: 9 mar. 2022.

HO, Yuh-Shan. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, *[S. l.]*, ano 2004, v. 59, n. 1, p. 171-177, 10 out. 2003. DOI 10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf. Disponível em: https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf. Acesso em: 20 set. 2021.

HO, Yuhshan; MCKAY, Gordon. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, *[S. l.]*, ano 1999, v. 34, p. 451-465, 16 ago. 1998. DOI 10.1016/S0032-9592(98)00112-5. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5. Acesso em: 20 set. 2021.

HUONG, Pham Thi Lan *et al*. Functional manganese ferrite/graphene oxide nanocomposites: effects of graphene oxide on the adsorption mechanisms of organic MB dye and inorganic As(V) ions from aqueous solution. **Royal Society of Chemistry**, *[S. l.]*, v. 8, 13 mar. 2018. DOI 10.1039/c8ra00270c. Disponível em: https://doi.org/10.1039/c8ra00270c. Acesso em: 7 set. 2021.

INMETRO (Brasil). Coordenação geral de acreditação. DOQ-CGCRE-008. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**, 1 abr. 2020. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/cgcre/doq/doq-cgcre-8_04.pdf. Acesso em: 1 jul. 2021.

KAEWKET, Keerakit; MAENSIRI, Santi; NGAMCHUEA, Kamonwad. Adsorptive stripping voltammetry at microporous carbon: Determination and adsorption characteristics of environmental contaminants. **Colloid and Interface Science Communications**, *[S. l.]*, ano 2020, v. 38, 24 ago. 2020. DOI 10.1016/j.colcom.2020.100310. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100310. Acesso em: 4 fev. 2021.

KAFSHGARI, Leila Asadi; GHORBANI, Mohsen; AZIZI, Asghar. Fabrication and investigation of MnFe2O4/MWCNTs nanocomposite by hydrothermal technique and adsorption of cationic and anionic dyes**. Applied Surface Science**, *[S. l.]*, ano 2017, v. 419, p. 70-83, 3 maio 2017. DOI 10.1016/j.apsusc.2017.05.019. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.019. Acesso em: 18 dez. 2021.

KELM, Miguel Antônio Pires *et al*. Removal of azo dye from water via adsorption on biochar produced by the gasification of wood wastes. **Environmental Science and Pollution Research**, *[S. l.]*, ano 2019, v. 26, p. 28558-28573, 3 jan. 2019. DOI 10.1007/s11356-018-3833-x. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11356-018-3833-x. Acesso em: 14 out. 2021.

KERKHOFF, Carolina M. *et al*. Adsorption of ketoprofen and paracetamol and treatment of a synthetic mixture by novel porous carbon derived from Butia capitata endocarp. **Journal of Molecular Liquids**, *[S. l.]*, ano 2021, v. 339, 5 abr. 2021. DOI 10.1016/j.molliq.2021.117184. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117184. Acesso em: 1 dez. 2021.

KHAN, Ayub *et al*. The role of graphene oxide and graphene oxide-based nanomaterials in the removal of pharmaceuticals from aqueous media: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, *[S. l.]*, ano 2017, v. 24, p. 7938-7958, 22 jan. 2017. DOI 10.1007/s11356-017-8388-8. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11356-017-8388-8. Acesso em: 14 jan. 2021.

KIFFER, Klaus Piaia. **Remoção do Clonazepam em águas para consumo humano por Processos Oxidativos Avançados (POAs)**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - Pontíficia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019. DOI 10.17771/PUCRio.acad.51441. Disponível em: https://doi.org/10.17771/PUCRio.acad.51441. Acesso em: 1 fev. 2021.

KISHIBAEV, K.K. *et al*. Activated carbons of varied nature in recovery of gold. **Russian Journal of Applied Chemistry**, *[S. l.]*, ano 2016, v. 89, n. 3, p. 381-387, 16 fev. 2016. DOI 10.1134/S107042721603006X. Disponível em: http://doi.org/10.1134/S107042721603006X. Acesso em: 21 set. 2021.

LAGERGREEN, Sten. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. **Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide**, *[S. l.]*, v. 2, n. 15, 1 jul. 1907. DOI 10.1007/BF01501332. Disponível em: https://doi.org/10.1007/BF01501332. Acesso em: 20 set. 2021.

LAM, Yan Yan; LAU, Sam S. S.; WONG, Jonathan W.C. Removal of Cd(II) from aqueous solutions using plant-derived biochar: Kinetics, isotherm and characterization. **Bioresource Technology Reports**, *[S. l.]*, ano 2019, v. 8, 24 out. 2019. DOI 10.1016/j.biteb.2019.100323. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100323. Acesso em: 19 mar. 2022.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Research Laboratory of the Geneal Electric**, *[S. l.]*, 1 set. 1918. DOI 10.1021/ja02242a004. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ja02242a004. Acesso em: 7 set. 2021.

LI, Xiumin; SHI, Jingxin. Simultaneous adsorption of tetracycline, ammonium and phosphate from wastewater by iron and nitrogen modified biochar: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. **Chemosphere**, *[S. l.]*, ano 2022, v. 293, 8 jan. 2022. DOI 10.1016/j.chemosphere.2022.133574. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133574. Acesso em: 14 mar. 2022.

LIU, Xu-Jing *et al*. Chitosan crosslinked composite based on corncob lignin biochar to adsorb methylene blue: Kinetics, isotherm, and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A:**

Physicochemical and Engineering Aspects, *[S. l.]*, ano 2022, v. 642, 22 fev. 2022. DOI 10.1016/j.colsurfa.2022.128621. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128621. Acesso em: 14 mar. 2022.

LOWELL, S.; SHIELDS, Joan E. Adsorption isotherms. In: **Powder Surface Area and Porosity**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991. p. 11–13. DOI: 10.1007/978-94-015-7955-1_3. Disponível em: http://doi.org/10.1007/978-94-015-7955-1_3.

MCCABE, Warren Lee; SMITH, Julian Constable; HARRIOTT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. Estados Unidos: McGraw-Hill, 1993.

MCKAY, Gordon. **Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater**. 1. ed. Estados Unidos: CRC-Press, 1995.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (Brasil). Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução - RDC n° 117, de 19 de outubro de 2016**, ano 2016, 20 out. 2016. Disponível em: https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/24357445/do1-2016-10-20-resolucao-rdc-n-117-de-19-de-outubro-de-2016-24357253. Acesso em: 16 jan. 2021.

MONTEIRO, Rubens Teles. **Tratamento dos fármacos nimesulida e ibuprofeno em meio aquoso empregado UV/H2O2 e foto-Fenton**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017. Disponível em: https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/27853. Acesso em: 8 mar. 2021.

MOREIRA, Sarah *et al*. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. **Química Nova**, *[S. l.]*, ano 2009, v. 32, n. 7, p. 1717-1722, 10 ago. 2009. DOI 10.1590/S0100-40422009000700007. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700007. Acesso em: 31 ago. 2021.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al*. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267. Acesso em: 9 jul. 2020.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 2802: Clonazepam. *In*: **National Library of Medicine**. 25/03/2005. Disponível em: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2802. Acesso em: 18 mar. 2021.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE. Relatório. **Relatório Mundial de Saúde 2001**: Saúde mental: nova concepção, nova esperança, ano 2001, v. 1, 1 abr. 2002. Disponível em: https://www.who.int/whr/2001/en/whr01_po.pdf. Acesso em: 16 mar. 2021.

PESSÔA, Thiago Sabino. **Caracterização e aplicação de biocarvão obtido a partir do endocarpo do açaí para adsorção de corantes têxteis**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019. Disponível em: https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/33522. Acesso em: 6 jul. 2021.

PETRONIJEVIC, Mirjana *et al*. Characterization and application of biochar-immobilized crude horseradish peroxidase for removal of phenol from water. **Colloids and Surfaces B:**

Biointerfaces, *[S. l.]*, ano 2021, v. 208, 12 ago. 2021. DOI 10.1016/j.colsurfb.2021.112038. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.112038. Acesso em: 12 nov. 2021.

RENDEIRO, Gonçalo *et al*. Processos de conversão energética da biomassa: Centrais com gasificação utilizando motores do ciclo Otto ou diesel. In: **Combustão e gaseificação de biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia**. 1. ed. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008. Disponível em: https://www.mme.gov.br/luzparatodos/downloads/Solucoes_Energeticas_para_a_Amazonia_Biomassa.pdf. Acesso em: 6 out. 2021.

RUTHVEN, Douglas Morris. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Estados Unidos: Wiley-Interscience, 1938. ISBN 0-471-86606-7.

SEHONOVA, Pavla *et al*. Effects of waterborne antidepressants on non-target animals living in the aquatic environment: A review. **Science of the Total Environment**, *[S. l.]*, ano 2018, v. 631-632, p. 789-794, 16 mar. 2018. DOI 10.1016/j.scitotenv.2018.03.076. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.076. Acesso em: 23 mar. 2021.

SIGMA ALDRICH. **IR Spectrum Table & Chart.** *[S. l.]*. 2022. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table. Acesso em: 22 abr. 2022.

SILVA, Bruna *et al*. **Psychiatric Pharmaceuticals as Emerging Contaminants in Wastewater**. 1. ed. Springer, 2015. Disponível em: https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-20493-2#about. Acesso em: 20 jan. 2021.

SIPS, Robert. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, *[S. l.]*, ano 1948, v. 16, ed. 5, 22 dez. 2004. DOI 10.1063/1.1746922. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.1746922. Acesso em: 13 set. 2021.

TAOUFIK, Nawal *et al.* Removal of emerging pharmaceutical pollutants: A Systematic Mapping Study review. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** *[S. l.]*, ano 2020, v. 8, ed. 5, 18 jul. 2020. DOI 10.1016/j.jece.2020.104251. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104251. Acesso em: 1 maio 2021.

THOMMES, Matthias *et al*. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, *[S. l.]*, ano 2015, v. 87, ed. 9-10, p. 1051-1069, 30 abr. 2015. DOI 10.1515/pac-2014-1117. Disponível em: https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117. Acesso em: 15 nov. 2021.

TO, Ming-Ho *et al*. Waste biomass gasification char derived activated carbon for pharmaceutical carbamazepine removal from water. **Resources Environment and Information Engineering**, *[S. l.]*, ano 2019, v. 1, n. 1, p. 36-44, 18 set. 2019. DOI 10.25082/REIE.2019.01.005. Disponível em: http://doi.org/10.25082/REIE.2019.01.005. Acesso em: 2 out. 2021.

TRAN, Hai Nguyen; YOU, Sheng-Jie; CHAO, Huan-Ping. Fast and efficient adsorption of methylene green 5 on activated carbon prepared from new chemical activation method. **Journal of Environmental Management**, *[S. l.]*, ano 2017, v. 188, 19 dez. 2016. DOI

10.1016/j.jenvman.2016.12.003. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.003. Acesso em: 21 set. 2021.

TRAWINSKI, Jakub; SKIBINSKI, Robert. Studies on photodegradation process of psychotropic drugs: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, *[S. l.]*, ano 2017, v. 24, p. 1152-1199, 30 set. 2016. DOI 10.1007/s11356-016-7727-5. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11356-016-7727-5. Acesso em: 12 fev. 2021.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Documento, 2012. **Pharmaceuticals in Drinking-water**, *[S. l.]*, WHO Press, ano 2012. Disponível em: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44630/9789241502085_eng.pdf;jsessionid=947DA8F772605D6653601EFEA52DEED5?sequence=1. Acesso em: 1 jul. 2021.

YANG, Qiaoli *et al*. Cellulose derived biochar: Preparation, characterization, and Benzo[a]pyrene adsorption capacity. **Grain & Oil Science and Technology**, *[S. l.]*, ano 2021, v. 4, ed. 4, p. 182-190, 7 out. 2021a. DOI 10.1016/j.gaost.2021.10.001. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.gaost.2021.10.001. Acesso em: 11 nov. 2021.

YANG, Xinyuan *et al*. Removal of cationic dye BR46 by biochar prepared from Chrysanthemum morifolium Ramat straw: A study on adsorption equilibrium, kinetics and isotherm. **Journal of Molecular Liquids**, *[S. l.]*, ano 2021, v. 340, 31 maio 2021b. DOI 10.1016/j.molliq.2021.116617. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116617. Acesso em: 14 mar. 2022.

YOUNG, Brian Jonathan *et al*. Toxicity oftheeffluentfromananaerobicbioreactortreatingcerealresidues on Lactuca sativa. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, *[S. l.]*, ano 2012, v. 76, p. 182-186, 10 out. 2011. DOI 10.1016/j.ecoenv.2011.09.019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.09.019. Acesso em: 9 nov. 2021.

ZHANG, Hao *et al*. Enhanced surface activation process of persulfate by modified bagasse biochar for degradation of phenol in water and soil: Active sites and electron transfer mechanism. **Colloids and Surfaces A**, *[S. l.]*, v. 599, 1 maio 2020. DOI 10.1016/j.colsurfa.2020.124904. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124904. Acesso em: 10 nov. 2021.

ZOBY JÚNIOR, Luiz Carlos. **Estudo de estações de tratamento de efluentes industriais e domésticas:** avaliação físico-química e da microbiota. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018. Disponível em: https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/31863. Acesso em: 13 fev. 2021.

ZUBAIR, Mukarram *et al*. Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. **Applied Clay Science**, *[S. l.]*, ano 2017, v. 143, p. 279-292, 10 abr. 2017. DOI 10.1016/j.clay.2017.04.002. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.04.002. Acesso em: 23 out. 2021.