

## EFETO DO pH NA REMOÇÃO DE ESTRONA E B-ESTRADIOL DE MATRIZES AQUOSAS POR BIOCHAR OBTIDO DA CASCA DE ARROZ

Maria Alice Farias da Silva Amaral<sup>1</sup>, Ana Paula Stefanelo e Silva<sup>2</sup>, Gabriel Milton Gonçalves da Silva<sup>2</sup>, Mirian Dosolina Fusinato<sup>2</sup>, Diogo Marth<sup>2</sup>, Pedro José Sanches Filho<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal Sul-rio-grandense (IFSUL) – Campus Pelotas – mariaaliceamaral34@gmail.com

<sup>2</sup>Instituto Federal Sul-rio-grandense (IFSUL) – Campus Pelotas – astefanelo@gmail.com

<sup>2</sup>Instituto Federal Sul-rio-grandense (IFSUL) – Campus Pelotas –Gabrielsilva.pl113@academico.ifsul.edu.br

<sup>2</sup>Instituto Federal Sul-rio-grandense (IFSUL) – Campus Pelotas – mirfusinato@gmail.com

<sup>2</sup>Instituto Federal Sul-rio-grandense (IFSUL) – Campus Pelotas – diogo.str.marth@gmail.com

<sup>3</sup>Instituto Federal Sul-rio-grandense (IFSUL) – Campus Pelotas – pedrofilho@ifsul.edu.br

### 1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a presença de contaminantes emergentes em corpos d'água tem motivado a busca por soluções eficientes para sua remoção. Entre esses contaminantes, os hormônios endógenos e sintéticos, como a estrona e o β-estradiol, têm despertado grande interesse devido aos efeitos potenciais na saúde humana e no ecossistema aquático. Esses hormônios são frequentemente encontrados em concentrações extremamente baixas ( $\mu\text{g L}^{-1}$  a  $\text{ng L}^{-1}$ ), tornando o desenvolvimento de técnicas de remoção altamente sensíveis uma prioridade (SODRÉ, 2012).

A casca de arroz (CA), subproduto do processamento do grão, é gerada em grande quantidade na região de Pelotas-RS, causando um problema ambiental no descarte, devido ao seu teor de fenóis e sílica (FUSINATO, 2022), é um material que ganha destaque como potencial precursor na obtenção de Biochar(BC), um dos produto da pirólise (SILVEIRA,2019) .O Biochar tem recebido atenção devido às suas propriedades adsorventes e ao potencial de aplicação na remoção de contaminantes aquáticos. Sua porosidade única e natureza carbonácea conferem propriedades ideais para a interação com compostos orgânicos (DONG,2023).

Estudos têm demonstrado que a variação do pH pode afetar significativamente a capacidade de adsorção de compostos em materiais porosos, incluindo o BC. O pH desempenha um papel crucial na eficiência da adsorção, influenciando a carga superficial do Biochar e a ionização dos contaminantes (AMBAYE,2021).

Neste contexto, este estudo tem como objetivo avaliar o efeito do pH na remoção de estrona e β-estradiol de matrizes aquosas utilizando o Biochar derivado da casca de arroz como adsorvente. A investigação busca compreender como as variações do pH podem influenciar a interação entre os hormônios e o Biochar, bem como determinar as melhores condições para a eficiência na remoção desses contaminantes.

## 2. METODOLOGIA

### Obtenção do Biochar

O (BC) utilizado neste trabalho foi obtido por pirólise da casca de arroz (CA), em reator em leito fixo de inox. A **figura 1** descreve as etapas e condições empregadas na geração do BC(SILVEIRA,2019).

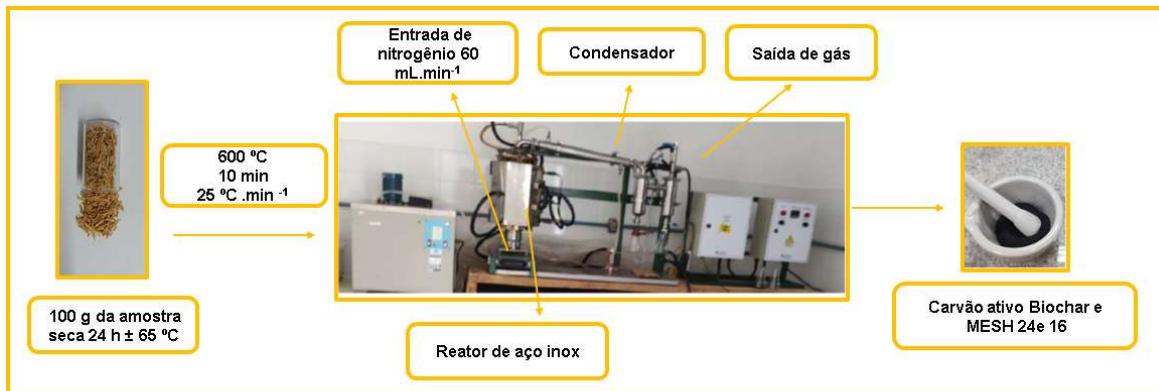


Figura 1 Obtenção do BC via Pirolyse

### Metodologia para avaliação do efeito do pH recuperação de Ces

Para a condução deste estudo, empregamos os hormônios estrona e  $\beta$ -estradiol como nossos analitos. Inicialmente, preparamos uma solução contendo ambos os compostos a uma concentração de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  em acetonitrila, a partir de suas soluções estoque individuais. A fim de avaliar o efeito do pH nas interações de adsorção, preparamos soluções aquosas contendo os analitos a uma concentração de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  em água ultrapura, obtida do Sistema MILIQ, por meio da diluição da solução de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ . O processo de adsorção, conforme mostrado na **Figura 2** (adaptada de COLL et al., 2023), foi conduzido em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (Modelo QP2010 ULTRA – SHIMADZU).



Figura 2. Etapas do processo de recuperação dos Ces

O programa de temperatura do forno foi adaptado com base nos estudos prévios de Ferreira et al. (2020). Para calcular a recuperação dos analitos, utilizamos o padrão de concentração de  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  como referência, expressando o valor obtido como porcentagem da recuperação, conforme metodologia descrita por Amaral et al. (2023).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na **tabela 1** observa-se as melhorias das recuperações em pH 7 sendo as recuperações da estrona superiores ao  $\beta$ -estradiol. Nesta faixa os compostos estradiol e estrona encontram-se predominantemente na forma não ionizada. Isso permitiu a formação de pontes de hidrogênio entre esses hormônios e grupos hidroxila no BC, bem como possíveis interação com grupos ácidos parcialmente ionizados na estrutura do BC (VIALI, 2014). De forma geral, embora pouco compreendida, as interações envolvem atração polar, pontes de hidrogênio, forças de van der Waals, interações ácido-base, sendo altamente dependentes das propriedades do BC.

A redução do pH pode favorecer a protonação dos compostos, e dos grupos da superfície do carvão, levando a redução da adsorção via pontes de hidrogênio e repulsões eletrostáticas. A protonação dos grupos hidroxilas e cetona pode favorecer interação com a matriz aquosa, fato que também justificaria a redução das recuperações (AMBAYE, 2021).

Os valores de RSD, na maioria inferiores a 10% demonstram a receptibilidade (precisão) do procedimento de adsorção em leito fixo. Bem como a análise como um tudo reunindo as etapas de derivatização e determinação por GC/MS.

Em números, obtemos uma taxa de remoção de 84% para estrona e 63% para  $\beta$ -estradiol em pH 7,0, destacando o potencial do Biochar obtido a partir de resíduos agroindustriais na remoção eficaz desses hormônios.

**Tabela 1:** Recuperação dos Hormônios (%  $\pm$  RSD%) em função do pH.

Composto	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
estrona	$6,6 \pm 18,5$	$21,5 \pm 7,8$	$84,7 \pm 9,8$	$12,9 \pm 4,7$
$\beta$ -estradiol	$6,4 \pm 4,4$	$6,2 \pm 3,2$	$63,3 \pm 5,8$	$12,1 \pm 5,2$

RSD: Desvio padrão (%).

### 4. CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou que o pH desempenha um papel crucial na eficácia da remoção desses compostos, com destaque para a faixa de pH neutro (pH 7,0), onde observamos resultados mais promissores. Além disso, essa pesquisa não só tem implicações diretas na gestão de recursos hídricos, oferecendo uma abordagem mais sustentável para a remoção de poluentes, mas também lança luz sobre a valorização de resíduos agrícolas, como a casca de arroz, para aplicações ambientais e econômicas.



## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, M. A. F. S.; FUSINATO, M. D.; da CUNHA, M. E.; COLL, J. P.R.; LACERDA, J. H. G. L.; 2023. SANCHES FILHO, P. J. Evaluation of the Adsorbent Potential of Biochar obtained by Pyrolysis to Remove Emerging Contaminants. *Braz. J. Anal. Chem.*, 2023.

AMBAYE, T. G. et al. Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. *International journal of environmental science and technology: IJEST*, v. 18, n. 10, p. 3273–3294, 2021.

COLL, J. P. R.; CUNHA, M. E; AMARAL, M. A. F. S.; PADILHA, M. C.; SILVA, G. M. G.; ARSAND, D. R.; SANCHES FILHO, P.J. Evaluation of the effect of silylation in the development of an analytical method for the determination of UV filters and hormones by GC/MS. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry - BrJAC*, 2023.

DONG, M. et al. Biochar for the removal of emerging pollutants from aquatic systems: A review. *International journal of environmental research and public health*, v. 20, n. 3, p. 1679, 2023.

FERREIRA, F. DOS S.; SANCHES FILHO, P. J. Otimização e validação de metodologia para determinação de hormônios sexuais em matrizes aquosas por SPE e GC/MS: determinação de hormônios sexuais em matrizes quosas. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v. 11, n. 5, p. 500–509, 2020.

FUSINATO, M. D.; AMARAL, M. A. F.S.; IRIGON, P. I.; CALGARO, C. O.; de los SANTOS, D. G.; FILHO, P. J. S. Silica Extraction from Rice Hull Ash throughthe Sol–Gel Process under Ultrasound. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2022, Nº.0123456789. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23687-1>.

SILVEIRA, L. A. **Estudo de Parâmetros Operacionais Do Processo de Pirólise Da Casca de Arroz e Caracterização Do Bio-Óleo Obtido. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia Química)**. Instituto Federal Sul-Rio-Grandense - Campus Pelotas, Pelotas, 2019.

SODRÉ, F. F. Interferentes Endócrinos como Contaminantes Emergentes: Uma questão de saúde pública. *Artigos temáticos do Aqqua*, n. 1, 2012.

VIALI, A. de M. **Avaliação da eficiência de remoção de hormônios em estações de tratamentos de efluentes**. Monografia (Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária) -Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, Minas Gerais, 2014.