

BIOCARVÃO MAGNÉTICO: PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE ADSORÇÃO COM CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTES

JÚLIA GUIDO¹; DANIEL LUCAS COSTA RODRIGUES²; CRISTIANE FERRAZ DE AZEVEDO³, ANA CAROLINA FERREIRA PIAZZI FUHR⁴, FERNANDO MACHADO MACHADO⁵

¹Universidade Federal de Pelotas – juliaguidodesign@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – daniel.l.c.rodrigues@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – cazevedo.iqg@ufpel.edu.br

⁴Universidade Federal de Pelotas – carolpiazz@yahoo.com.br

⁵Universidade Federal de Pelotas – fernando.machado@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

A poluição dos recursos hídricos é um problema ambiental agravado pelo crescimento populacional e consumo insustentável. Compostos orgânicos descartados inadequadamente, como fármacos, produtos de higiene, pesticidas e hormônios, conhecidos como "contaminantes de preocupação emergente" (CPE), permanecem na água em concentrações mínimas, e os métodos convencionais de tratamento utilizados não conseguem eliminá-los. (De Azevedo et al., 2024).

Os antibióticos, grupo de fármacos amplamente consumidos no mundo, são parcialmente excretados pelo organismo após o consumo, contaminando corpos hídricos domésticos e hospitalares. Tal contaminação compromete a qualidade da água, desequilibra ecossistemas aquáticos e representa riscos à saúde humana. Antibióticos como amoxicilina (AMX) e ciprofloxacina (CIP), além do paracetamol (PAR), são frequentemente detectados em estações de tratamento de água (Rodrigues, 2020). Tratando-se de valores e demandas, em 2022, o mercado farmacêutico global alcançou US\$ 516,48 bilhões impulsionado por investimentos industriais, cuidados preventivos e a necessidade gerada por pandemias, vírus e infecções resistentes a medicamentos (Fuhr et al., 2024).

Uma das técnicas mais promissoras para o tratamento de efluentes contaminados com CPE é a adsorção, frequentemente utilizando carvão ativado (CA) como adsorvente. Essa técnica é altamente eficaz, econômica e de fácil aplicação, com um tempo de retenção curto. Quanto ao CA, suas propriedades notáveis incluem uma estrutura altamente porosa, grande área de superfície rica em grupos funcionais, além de ser reutilizável e ter ampla disponibilidade de matérias-primas para sua produção (Machado, 2015; De Azevedo et al., 2024). Nos últimos anos, o uso de biomassas provenientes de indústrias alimentícias, agrícolas e florestais tem se destacado como uma alternativa promissora para a produção de biocarvão (De Azevedo, et al. 2023). Essas são atraentes por serem de baixo custo, abundantes e pelo valor sustentável que acrescentam ao processo (Thue et al., 2022).

Neste contexto, para o desenvolvimento deste trabalho, foi selecionada a biomassa de oliva, gerada a partir da produção de azeite, que se destaca por sua ampla disponibilidade no setor agroindustrial global. Essa biomassa inclui a semente, a polpa e a casca da azeitona, que, quando combinadas, são utilizadas para a produção do biocarvão ativado por meio do processo de pirólise, realizado em forno de micro-ondas ou convencional (Rodrigues et al., 2020).

As propriedades do biocarvão ativado podem ser aprimoradas com a adição de partículas metálicas magnéticas em sua estrutura, transformando-o em

material inteligente (*smart material*). O biocarvão magnético de biomassa de oliva (BMO) é uma versão otimizada do biocarvão ativado, que se destaca por sua alta capacidade de adsorção e por suas propriedades magnéticas, que facilitam sua separação de soluções aquosas de maneira simples, utilizando um separador magnético (De Azevedo et al., 2024).

Diante desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo produzir, caracterizar e avaliar o adsorvente BMO, bem como a sua utilização como adsorvente de efluente aquoso contaminado com CPE, e encontrar a condição de melhor performance do material para tratamento da água

2. METODOLOGIA

Para a produção do BMO, foi utilizada a biomassa de oliva, cedida pela empresa Oliva Agroindustrial LTDA (Pinheiro Machado – RS). Foram preparados 3 tipos de biocarvões, utilizando como agentes de ativação o ZnCl_2 e o NiCl_2 (precursor das partículas de Ni) nas proporções 1:1:1 (BMO-A), 1:1:1,5 (BMO-B) e 1:1:2 (BMO-C) (razão biomassa: ZnCl_2 : NiCl_2). Os BMO foram preparados em forno micro-ondas conforme metodologia proposta por De Azevedo et al. (2023). Tais adsorventes foram avaliados com relação aos percentuais de remoção dos compostos farmacêuticos AMX, CIP e PAR.

Para a caracterização do material, foi realizada a determinação dos pH dos pontos de carga zero (pH_{PZC}), conforme metodologia de De Azevedo et al. (2024). Além disso, foi realizada a caracterização morfológica das amostras preparadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio JEOL JSM - 6610LV. Esse microscópio também foi utilizado para realizar a caracterização química elementar através da Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS). Por fim, a caracterização magnética dos materiais foi realizada em magnetômetro de amostra vibrante (VSM).

As amostras foram submetidas a um ensaio de adsorção em batelada. Para tanto, 20 mg de adsorvente foram misturados em tubos Falcon a 20 mL de uma solução de 200 mg/L dos fármacos. Os tubos foram agitados em uma incubadora Shaker (NT 175) por 5 h a 25 °C e 150 rpm. Para separação dos adsorventes da solução, os frascos foram centrifugados (em uma centrífuga YKA digital modelo G2T) por 10 min a 4500 rpm, e logo após foram retiradas alíquotas para medir a concentração residual dos fármacos em solução. A eficiência de remoção foi calculada com base nas leituras espectrofotométricas (BEL UV-M51). A partir do teste de afinidade, foi determinado o seguimento dos estudos com o fármaco CIP (escolha a amostras otimizada), sendo assim realizado um estudo de pH com os mesmos parâmetros do ensaio anterior, mudando apenas o pH das soluções para 4, 6, 7, 8, 9 e 10. Um teste envolvendo um efluente simulado contendo CIP e outros fármacos, sais e compostos comumente detectados em efluentes reais foi preparado para avaliar a capacidade de adsorção do BMO em uma mistura de produtos farmacêuticos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentadas as caracterizações realizadas via EDS e pH_{PZC} . Na Figura 1(A), é possível verificar que o BMO-A é constituído por C, O e Ni (o Au presente na amostra corresponde ao material utilizado no preparo da análise). Na Figura 1(B), temos o resultado do ponto de carga zero (pH_{PZC}), com valores na faixa de 7-8 para todos os BMOs.

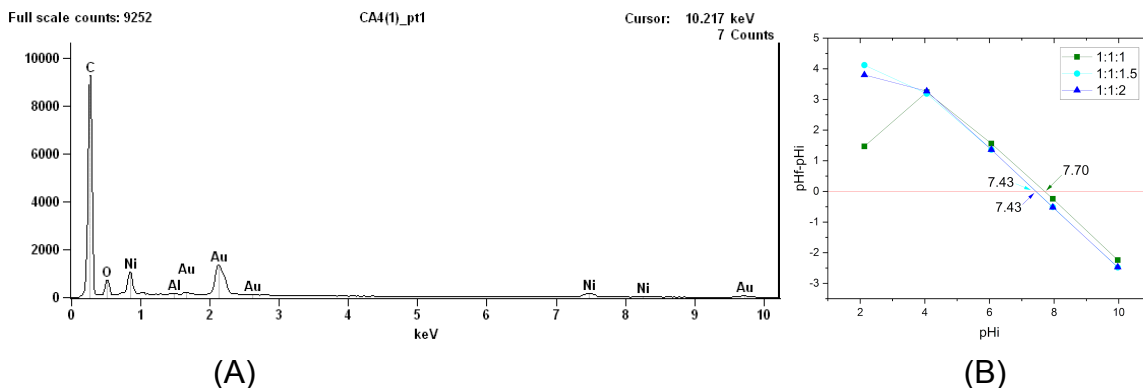


Figura 1: (A) Caracterização química elemental do BMO -A e (B) gráfico dos pH_{PZC} dos BMOs.

Na Figura 2, temos as caracterizações: (A) morfológica do BMO-A, que mostra que o adsorvente possui superfície repleta de canais. Na Figura 2(B), é possível ver as histereses de magnetização dos BMOs. A partir dessa análise, foi possível verificar que todos os materiais são ferromagnéticos. Ainda, é possível observar que, quanto maior o teor de $NiCl_2$ utilizado na preparação dos materiais, maior é sua coercividade.

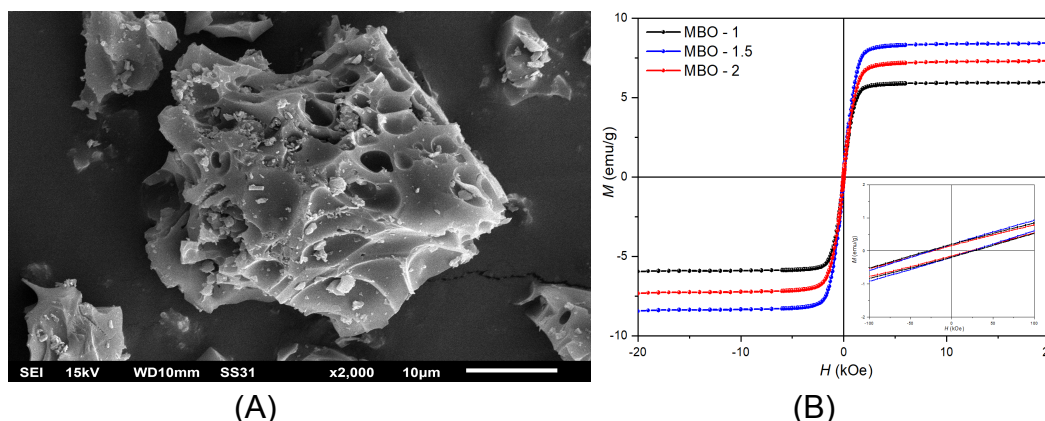


Figura 2: (A) Imagem via MEV do BMO-A e (B) curvas de magnetização dos adsorventes.

Na Figura 3, são apresentados os resultados dos ensaios de adsorção, influência do pH e teste de efluente. Na Figura 3(A), o teste de afinidade demonstrou que todos os BMO preparados têm boa afinidade com os compostos farmacêuticos testados. No entanto, o BMO-A apresentou maior capacidade de remoção e foi selecionado para os testes subsequentes.

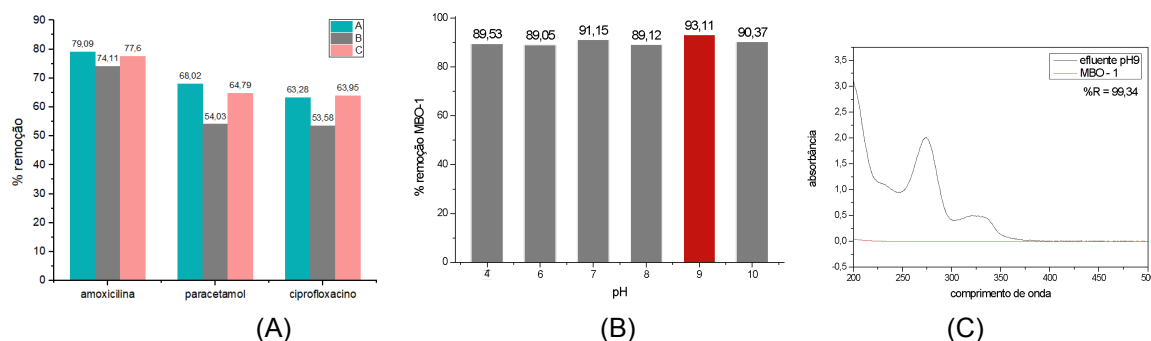


Figura 3: Gráficos de (A) percentual de remoção; (B) do estudo de pH do CIP com BMO-A e (C) percentual de remoção para efluente hospitalar sintético em pH 9, utilizando BMO-A como adsorvente.

Segundo Rodrigues et al. (2020), a interação entre CPE e biocarvões envolve interações de van der Waals, ligações de hidrogênio e interações polares.

Na Figura 3(B), é possível identificar que a adsorção da ciprofloxacina pelo BMO-A muda conforme o pH da solução aquosa, aumentando a eficácia em pH 9. Na Figura 3(C), observamos os resultados obtidos através do ensaio simulando um efluente hospitalar, no qual o BMO-A obteve 99,34% de remoção dos contaminantes em pH 9.

4. CONCLUSÕES

O estudo avaliou a afinidade de biocarvões magnéticos preparados com biomassa de oliva para adsorver contaminantes de preocupação emergente em soluções aquosas. Todos os adsorventes possuem pH no ponto de carga zero entre 7 e 8. Além disso, possuem características ferromagnéticas, o que favorece sua posterior separação das soluções aquosas com um simples separador magnético. Entre os biocarvões preparados, o tipo A mostrou a maior capacidade de adsorção para todos os fármacos. O estudo de pH indicou que o material BMO-A é mais eficiente em soluções aquosas contaminadas com CIP em pH 9. Ainda, ele foi capaz de remover 99,34% dos contaminantes presentes em um efluente hospitalar sintético.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RODRIGUES, D.L.C.; MACHADO, F.M.; OSÓRIO, A.G. et al. Adsorption of amoxicillin onto high surface area-activated carbons based on olive biomass: kinetic and equilibrium studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v.27, n.33, p.41394-41404, 2020.

Fuhr, A.C.F.P.; DE AZEVEDO, C.F.; AHMAD, N. et al. Exploring diclofenac potassium adsorption on activated carbon: A comprehensive statistical physics and experimental approach. **Journal of Molecular Liquids**. v.407, p.125191, 2024.

DE AZEVEDO, C.; DE SOUZA, N.; CARDOSO, F.; et al. Experimental and modeling of potassium diclofenac uptake on activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**. v.31, p.48650-48662, 2024.

DE AZEVEDO, C.F.; RODRIGUES, D.L.C.; SILVEIRA, L.L. et al. Comprehensive adsorption and spectroscopic studies on the interaction of magnetic biochar from black wattle sawdust with beta-blocker metoprolol. **Bioresource Technology**, v. 388, p. 129708, 2023.

Machado, F.M., Fagan, S.B., da Silva, I.Z. et al. Carbon Nanoadsorbents. In: Bergmann, C., Machado, F. (eds) **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. **Carbon Nanostructures**. Springer, p. 11–32, 2015.

THUE, P.S.; LIMA, D.; LIMA, E.C.; et al. Comparative studies of physicochemical and adsorptive properties of biochar materials from biomass using different zinc salts as activating agents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.10, p. 107632, 2022.