

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

GABRIEL FACCIOCHI DÖRTZBACHER

**REMOÇÃO DE FÁRMACOS ANTI-HIPERTENSIVOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS
UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO DE
MALTE**

TOLEDO

2020

GABRIEL FACCIOCHI DÖRTZBACHER

**REMOÇÃO DE FÁRMACOS ANTI-HIPERTENSIVOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS
UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO DE
MALTE**

**Removal of anti-hypertensive drugs in water solutions using activated carbon
produced from malt bagasse**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Processos Químicos e Biotecnológicos, do Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos – PPGQB – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Toledo.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves

TOLEDO

2020



Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que lhe atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Esta licença costuma ser comparada com as licenças de software livre e de código aberto "copyleft". Todos os trabalhos novos baseados no seu terão a mesma licença, portanto quaisquer trabalhos derivados também permitirão o uso comercial.



GABRIEL FACCIOCHI DORTZBACHER

REMOÇÃO DE FÁRMACOS ANTI-HIPERTENSIVOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO DE MALTE

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Processos Químicos E Biotecnológicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Processos Químicos E Biotecnológicos.

Data de aprovação: 04 de Setembro de 2020

Prof Gilberto Da Cunha Goncalves, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Kelen Menezes Flores Rossi De Aguiar, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Soraya Moreno Palacio, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 15/11/2020.

AGRADECIMENTOS

Como no poema de Charles Baudelaire, três mil e seiscentas vezes por hora o segundo nos sussurra: “lembre-se!”. Lembre-se que o sentido da nossa vida está nas pessoas que passam por ela. A todos aqueles que contribuíram de alguma forma com a minha caminhada até aqui, meu muito obrigado.

Aos meus pais, que deram seu suor, sangue e lágrimas para que eu tivesse as oportunidades que tive, sempre tentando me proporcionar a melhor vida possível.

Aos meus familiares, em especial minha avó Vera, por todo o carinho que sempre tiveram comigo.

A todos os meus professores e colegas, pela transmissão dos conhecimentos.

Aos meus orientadores de iniciação científica, Vânia e Guilherme, responsáveis pelo início da minha vida profissional. Agradeço por terem acreditado no meu potencial e feito eu adquirir o gosto pela pesquisa.

Ao meu orientador do mestrado, Gilberto, pela paciência e compreensão durante as reuniões e na cobrança das entregas, pelo auxílio no andamento e conclusão deste trabalho.

A todos os amigos que fiz até hoje, obrigado por tornarem a caminhada mais leve e fácil de suportar.

Às minhas amigas Amanda e Priscila, por serem as irmãs mais velhas que eu encontrei em diferentes lugares.

Aos meus gestores, pelo incentivo ao meu desenvolvimento profissional, por serem meus modelos de ética e comportamento no ambiente de trabalho.

“Horloge! Dieu sinistre, effrayant, impassible,
Dont le doigt nous menace et nous dit: ‘*Souviens-toi!*’

[...]

‘*Souviens-toi*’ que le Temps est un joueur avide
Qui gagne sans tricher, à tout coup! c’est la loi

[...]”

Charles Baudelaire, 1857.

RESUMO

Poluentes persistentes ou emergentes são compostos que, não eliminados por tratamentos convencionais, começaram detectados em baixas concentrações no ambiente. Embora não representem perigo imediato, seus efeitos começaram a ser sentidos recentemente. Entre eles estão os fármacos, responsáveis pela atividade terapêutica dos medicamentos. Moléculas complexas, são desenvolvidas com o objetivo de possuírem a maior estabilidade possível, característica essa que lhes confere o status de persistentes. Uma das classes de fármacos mais utilizadas é a dos anti-hipertensivos. A adsorção é um dos métodos mais empregados para remover substâncias em baixas concentrações em função da simples operação e do baixo custo. O adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, que pode ser produzido a partir da pirólise da biomassa. Estudos têm concentrado esforços no emprego de materiais alternativos como adsorventes. O objetivo deste trabalho foi a produção de carvão ativado por meio da pirólise de resíduo cervejeiro (bagaço de malte) e posterior ativação física utilizando dióxido de carbono, a fim de empregar como adsorvente na remoção monocomponente dos fármacos anti-hipertensivos besilato de anlodipino e losartana potássica de soluções aquosas. A técnica tem a vantagem de não empregar solventes químicos e gerar subprodutos de interesse econômico: bio-óleo e bio-gás. Caracterizou-se o carvão ativado pelas técnicas de espectroscopia infravermelho, difração de raios-x, fisissorção de nitrogênio e número de iodo. Os rendimentos de biochar, bio-óleo e bio-gás da pirólise foram de 24,2; 40,9 e 34,9%, respectivamente. A perda de massa na etapa de ativação foi de 30,6%. Os valores foram comparativos com trabalhos similares e estão relacionados à taxa de aquecimento e temperatura de pirólise. O carvão ativado apresentou forma amorfa, com presença de grupos funcionais oxigenados e grau de aromaticidade, como consequência da etapa de ativação, resultando em um material com superfície ácida. A fisissorção de nitrogênio identificou um material micro-mesoporoso, com área superficial específica de 242,2 m² g⁻¹, raio médio de poro de 13,1 Å, e número de iodo de 296,7 mg I₂ g⁻¹. O carvão foi empregado na remoção monocomponente de besilato de anlodipino e losartana potássica de soluções aquosas. Nos ensaios de dosagem, a proporção ótima escolhida para ambos os fármacos foi de 5 g L⁻¹, com remoção acima de 99%. O estudo do pH verificou que a adsorção foi beneficiada nas faixas de pH de 4,0 a 9,0 para losartana e acima de 9,0 para anlodipino. Os tempos de contato para atingir o equilíbrio foram de 24 e 48 horas para anlodipino e losartana, respectivamente. As diferenças de remoção podem ser melhor explicadas pela diferença de hidrofobicidade dos fármacos. Os modelos cinéticos que representaram de maneira mais adequada a adsorção foram de Elovich (anlodipino) e pseudo-segunda ordem (losartana). Os dados foram utilizados para construir as isotermas de equilíbrio, encontrando curvas extremamente favoráveis para ambos os fármacos. Os modelos mais adequados para representar o equilíbrio da adsorção de ambos os fármacos foram os de BET e de Redlich-Peterson. As capacidades de adsorção máxima na monocamada de Langmuir foram de 56,6 e 53,1 mg g⁻¹ para anlodipino e losartana, respectivamente. Por meio de Langmuir, identificou-se que a afinidade entre adsorbato e adsorvente foi maior para o anlodipino.

Palavras-chave: Pirólise. Adsorção. Bagaço-de-malte. Biochar. Losartana potássica. Besilato de anlodipino.

ABSTRACT

Persistent or emerging pollutants are compounds that, not eliminated by conventional treatments, started to be detected in low concentrations in the environment. Although they pose no immediate danger, their effects have recently begun to be felt. Among them are the pharmaceuticals, responsible for the therapeutic activity of the drugs. Pharmaceuticals are complex molecules developed with the objective of having the greatest possible stability, a characteristic that gives them the status of persistent. One of the most widely used classes of drugs are the antihypertensives. Adsorption is one of the most used methods to remove substances in low concentrations due to the simple operation and low cost. The most widely used adsorbent is activated carbon, which can be produced from biomass pyrolysis. Studies have concentrated efforts on the use of alternative materials as adsorbents. The objective of this work was the production of activated charcoal through the pyrolysis of beer residue (malt bagasse) and subsequent physical activation, in order to use it as an adsorbent in the removal of pharmaceuticals. The technique has the advantage of saving chemical solvents and generating by-products of economic interest: bio-oil and bio-gas. The activated carbon was characterized by the techniques of infrared spectroscopy, x-ray diffraction, nitrogen physisorption and iodine number. The yields of biochar, bio-oil and bio-gas were 24.2; 40.9 and 34.9%, respectively. The loss of mass in the activation step was 30.6%. The values were compared with similar studies and are related to the heating rate and pyrolysis temperature. The activated carbon was in amorphous phase, with the presence of oxygenated functional groups and a degree of aromaticity as a consequence of the activation step, resulting in a material with an acidic surface. Nitrogen physisorption identified a micro-mesoporous material, with a specific surface area of 242.2 m² g⁻¹, an average pore radius of 13.1 Å, and an iodine number of 296.7 mg I₂ g⁻¹, similar to commercial samples. Charcoal was used as a one-component removal of amlodipine besylate and losartan potassium from aqueous solutions. In the dosage tests, the optimal proportion chosen for both drugs was 5 g L⁻¹, with removal above 99%. The pH study found that the adsorption benefited in the pH ranges from 4.0 to 9.0 for losartan and above 9.0 for amlodipine. The contact times to reach equilibrium were 24 and 48 hours for amlodipine and losartan, respectively. The differences in removal can best be explained by the difference in hydrophobicity of the drugs. The kinetic models that best represented the adsorption were Elovich (amlodipine) and pseudo-second order (losartan). The data were used to build the equilibrium isotherms, finding extremely favorable curves for both drugs. The most appropriate models to represent the adsorption balance of both drugs were those of BET and Redlich-Peterson. The maximum adsorption capacities in the Langmuir monolayer were 56.6 and 53.1 mg g⁻¹ for amlodipine and losartan, respectively. Through Langmuir, it was identified that the affinity between adsorbate and adsorbent was greater for amlodipine.

Keywords: Pyrolysis. Adsorption. Malt bagasse. Biochar. Losartan potassium. Amlodipine besylate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ciclo dos fármacos no meio ambiente	21
Figura 2 – Estrutura molecular da losartana potássica	29
Figura 3 – Diagrama de especiação da losartana potássica em função do pH	29
Figura 4 – Estrutura molecular do besilato de anlodipino	30
Figura 5 – Diagrama de especiação do fármaco anlodipino em função do pH	31
Figura 6 – Níveis de tratamento de efluentes	32
Figura 7 – Principais métodos aplicados no tratamento de efluentes farmacêuticos	32
Figura 8 – Etapas da cinética de adsorção	37
Figura 9 – Formatos característicos de isotermas de adsorção	40
Figura 10 – Grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado	47
Figura 11 – Espectro de infravermelho do bagaço de malte <i>in natura</i> .	48
Figura 12 – Espectros de infravermelho dos principais constituintes do bagaço de malte	49
Figura 13 – Espectros de infravermelho de bagaço de malte <i>in natura</i> e pirolisado em diferentes temperaturas.	50
Figura 14 – Difratoograma de raios-X de material lignocelulósico	51
Figura 15 – Difratoograma de raios-X de bagaço de malte <i>in natura</i> e pirolisado	52
Figura 16 – Tipos de isotermas de adsorção de gases	54
Figura 17 – Tipos de histerese observados na adsorção de gases	55
Figura 18 – Mecanismos de sorção de contaminantes no biochar	58
Figura 19 – Módulo de pirólise esquematizado	62
Figura 20 – Processo de produção do carvão ativado a partir do bagaço de malte	64
Figura 21 – Microscopia óptica das amostras de bagaço de malte <i>in natura</i> e carvão ativado	71
Figura 22 – Isotermas de fisissorção de nitrogênio do carvão ativado	74
Figura 23 – Distribuição de poros do carvão ativado em função do raio	74
Figura 24 – Espectro de infravermelho do carvão ativado	76
Figura 25 – Difratoograma do carvão ativado	77

Figura 26 – Curva pH_{final} v. $pH_{inicial}$ do carvão ativado	78
Figura 27 – Espectros de UV de besilato de anlodipino e losartana potássica	80
Figura 28 – Curva absorvância v. concentração para o besilato de anlodipino e a losartana potássica	80
Figura 29 – Remoção v. dosagem de adsorvente da solução para besilato de anlodipino e losartana potássica	81
Figura 30 – Remoção v. pH da solução para besilato de anlodipino e losartana potássica	82
Figura 31 – Concentração final em função do tempo para diferentes concentrações de besilato de anlodipino e losartana potássica	84
Figura 32 – Capacidade de adsorção em função do tempo para besilato de anlodipino e losartana potássica	85
Figura 33 – Modelos cinéticos para a adsorção de besilato de anlodipino	88
Figura 34 – Resíduos vs valores preditos para os modelos de PPO, PSO e Elovich para besilato de anlodipino	88
Figura 35 – Modelos cinéticos para a adsorção de losartana potássica	89
Figura 36 – Resíduos v. valores preditos para os modelos de PPO, PSO e Elovich para losartana potássica	89
Figura 37 – Modelos de isoterma para a adsorção de besilato de anlodipino no equilíbrio	90
Figura 38 – Modelos de isoterma para a adsorção de losartana potássica no equilíbrio	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Investigação da ocorrência de fármacos no meio ambiente pelo mundo	24
Tabela 2 – Fármacos mais utilizados para o tratamento da hipertensão no Brasil	28
Tabela 3 – Estudos empregando biochar produzido a partir do bagaço de malte como adsorvente	59
Tabela 4 – Informações gerais das substâncias besilato de anlodipino e losartana potássica	61
Tabela 5 – Rendimentos da pirólise do bagaço de malte seco	71
Tabela 6 – Propriedades físico-químicas do líquido pirolítico	73
Tabela 7 – <i>Burn-off</i> das bateladas de ativação do biochar	73
Tabela 8 – Interpretação das bandas de infravermelho do carvão ativado	76
Tabela 9 – Dados do carvão ativado calculados a partir da fisissorção de nitrogênio	77
Tabela 10 – Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para besilato de anlodipino e losartana potássica	88
Tabela 11 – Parâmetros de ajuste dos modelos de isoterma para os fármacos besilato de anlodipino e losartana potássica	92

LISTA DE SÍMBOLOS

ADB	Besilato de anlodipino	-
a_R	Constante de Redlich-Peterson	$(L \text{ mg}^{-1})^\beta$
BMS	Bagaço de malte seco	-
CA	Carvão ativado	-
C_0	Concentração inicial da solução	(mg L^{-1})
C_e	Concentração de equilíbrio da solução	(mg L^{-1})
EMR	Erro médio relativo	(%)
k_1	Constante do modelo cinético de pseudo-primeira ordem	(min^{-1})
k_2	Constante do modelo cinético de pseudo-segunda ordem	$\text{g} (\text{mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$
k_F	Constante de Freundlich	$((\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n})$
k_L	Constante de Langmuir	(L mg^{-1})
$\log P$	Coeficiente de partição	(adimensional)
LP	Losartana potássica	-
n_f	Fator de heterogeneidade	(adimensional)
pH	Potencial hidrogeniônico	(adimensional)
pK_a	Potencial de dissociação ácida	(adimensional)
q_1	Capacidade de adsorção do modelo cinético de pseudo-primeira ordem	(mol g^{-1})
q_2	Capacidade de adsorção do modelo cinético de pseudo-segunda ordem	(mol g^{-1})
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio	(mol g^{-1})
q_m	Capacidade de adsorção máxima na monocamada	(mg g^{-1})
R	Eficiência de remoção	(%)
R^2	Coeficiente de determinação	(Adimensional)
R_L	Fator de separação	(Adimensional)
t	Tempo	(h)
T	Temperatura	$(^\circ\text{C}), (\text{K})$
V	Volume de solução	(L)
α	taxa inicial de adsorção	$(\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1})$
β	constante de dessorção de Elovich	(g mg^{-1})

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Justificativa	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	POLUENTES EMERGENTES	17
3.2	EFLUENTES	17
3.3	FÁRMACOS E O MEIO AMBIENTE	19
3.4	FÁRMACOS ANTI-HIPERTENSIVOS	27
3.4.1	Losartana potássica	28
3.4.2	Besilato de anlodipino	30
3.5	TRATAMENTO DE EFLUENTES FARMACÊUTICOS	31
3.6	ADSORÇÃO	33
3.6.1	Fatores que Influenciam na Adsorção	35
3.6.2	Processos de Adsorção	36
3.6.2.1	Cinética de adsorção	37
3.6.2.1.1	Modelo de pseudo-primeira ordem	38
3.6.2.1.2	Modelo de pseudo-segunda ordem	39
3.6.2.1.3	Modelo de Elovich	39
3.6.2.2	Equilíbrio de Adsorção	40
3.6.2.2.1	Modelo de Langmuir	41
3.6.2.2.2	Modelo de Freundlich	42
3.6.2.2.3	Modelo de BET (Brunauer, Emmett e Teller)	43
3.6.2.2.4	Modelo de Redlich-Peterson	43
3.7	ADSORVENTES	43
3.7.1	Carvão Ativado	44
3.7.1.1	Pirólise	44
3.7.1.2	Ativação	45
3.7.2	Caracterização do Adsorvente	47
3.7.2.1	Espectroscopia no infravermelho	48
3.7.2.2	Difração de raios-x	48
3.7.2.3	Número de iodo	49

3.7.2.4	Ponto de carga zero	49
3.7.2.5	Adsorção de gases	49
3.7.2.5.1	Isotermas de adsorção	50
3.7.2.5.2	Fenômeno de histerese	51
3.7.3	Bagaço de Malte como Precursor do Carvão Ativado	52
3.8	APLICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO DE MALTE PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES	54
4	MATERIAL E MÉTODOS	56
4.1	MATERIAIS	56
4.2	MÓDULO EXPERIMENTAL DE PIRÓLISE	57
4.3	PRODUÇÃO DO ADSORVENTE	58
4.3.1	Pirólise	58
4.3.2	Ativação	60
4.3.3	Pós-tratamento	60
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	61
4.4.1	Determinação da umidade	61
4.4.2	Espectroscopia infravermelho	61
4.4.3	Difração de Raios-X	61
4.4.4	Fisissorção de Nitrogênio	62
4.4.5	Determinação do Número de Iodo	62
4.4.6	Ponto de Carga Zero	62
4.5	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	63
4.5.1	Estudo da Dosagem de Adsorvente	63
4.5.2	Efeito do pH	63
4.5.3	Estudos Cinéticos	63
4.5.4	Estudos do Equilíbrio	64
4.5.5	Quantificação dos Analitos	64
4.6	MODELAGEM DOS DADOS	64
5	RESULTADOS	65
5.1	PRODUÇÃO DO ADSORVENTE	65
5.1.1	Pirólise	65
5.1.2	Ativação	67
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	68
5.2.1	Fisissorção de Nitrogênio	68
5.2.2	Espectroscopia no Infravermelho	70

5.2.3	Difração de raios X	74
5.2.4	Ponto de carga zero	76
5.2.5	Número de lodo	77
5.3	QUANTIFICAÇÃO DOS FÁRMACOS	78
5.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	79
5.4.1	Estudo da Dosagem de Adsorvente	79
5.4.2	Estudo do pH	80
5.4.3	Estudo Cinético	82
5.4.4	Estudo do Equilíbrio	88
6	CONCLUSÃO	92
	REFERÊNCIAS	94

1 INTRODUÇÃO

Todas as atividades humanas produzem rejeitos de algum tipo, os quais devem retornar ao meio-ambiente de maneira a criar o menor impacto possível no ecossistema. Os rejeitos produzidos podem ser classificados de acordo com a fase da matéria: sólida (resíduos), líquida (efluentes) e gasosa (emissões), sendo grande parte produzida pelas indústrias, responsáveis pela criação dos bens.

Dentre os bens produzidos, o grupo dos medicamentos é um dos que tem maior taxa de crescimento através das décadas. Em 2018, o gasto global com medicamentos atingiu US\$ 1,2 trilhão. No mesmo ano, o mercado brasileiro correspondeu a R\$ 90 bilhões, com um crescimento médio de 11% (ASSOCIAÇÃO DA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA DE PESQUISA, 2019).

De acordo com a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (2017), o consumo de medicamentos anti-hipertensivos nos países participantes do grupo dobrou entre os anos de 2000 e 2015. Entre as categorias de medicamentos que são prescritos para hipertensão estão os anti-hipertensivos, diuréticos, agentes bloqueadores-beta, bloqueadores do canal de cálcio e agentes do sistema renina-angiotensina.

Os fármacos, ou insumos farmacêuticos ativos (IFAs), responsáveis pelo efeito terapêutico dos medicamentos, não são completamente removidos nas estações de tratamento de efluentes (ETEs) utilizando processos convencionais e têm sido detectados no meio-ambiente, podendo ser encontrados nos cursos d'água e no solo (DELGADO et al., 2019).

Compostos de criação relativamente recente, podem entrar no ecossistema através de várias rotas, como as já citadas ETEs, efluentes hospitalares, medicamentos descartados de forma incorreta, contaminação de lixões e aterros e atividade agropecuária (COUTO; LANGE; AMARAL, 2019).

A descarga e ocorrência de fármacos em águas superficiais têm sido estudadas recentemente, porém os seus efeitos sobre a biota ainda são pouco compreendidos. Mundialmente, as legislações ambientais acerca de fármacos ainda estão bastante atrasadas, apesar do crescente monitoramento. A carência de atenção e limites de referência nessa área tem permitido a liberação de grandes quantidades desses compostos na natureza (DELGADO et al., 2019).

A partir destes dados, torna-se relevante a criação e aplicação de tratamento adicionais para a remoção dos fármacos de efluentes antes da sua descarga no ambiente. Em função da atividade biológica dos fármacos, estratégias baseadas neste mecanismo mostram-se pouco efetivas, fazendo-se necessário o emprego de métodos físico-químicos. Ademais, a baixa concentração desses compostos faz com que estratégias tradicionais sejam economicamente desfavoráveis. Em vista disso, a adsorção desponta como uma alternativa para o tratamento de efluentes contendo fármacos (BUNMAHOTAMA; LIN; YANG, 2020).

O carvão ativado é um dos materiais adsorventes mais utilizados no processo de adsorção, sendo considerado um método eficiente e versátil devido ao seu baixo custo inicial, simplicidade de operação, natureza não-seletiva e, no caso de compostos farmacêuticos, não formador de produtos perigosos (SILVA et al., 2018).

Idealmente, materiais adsorventes devem ser disponíveis em grandes quantidades para utilização em larga escala. Neste sentido, o carvão ativado produzido através da pirólise de bagaço de malte surge como uma opção atrativa, por tratar-se de um material de matriz renovável, originalmente considerado como um resíduo sem valor econômico.

O bagaço de malte é um resíduo amplamente disponível como resultado da produção cervejeira. A aplicação do mesmo no processo de conversão termoquímica (pirólise) dá origem a produtos de interesse econômico: o carvão (Biochar), o bio-óleo e o bio-gás, todos produtos de valor agregado com diferentes aplicações. O biochar produzido pode posteriormente passar por um processo de ativação para ser empregado como um adsorvente de alta eficiência.

Até o presente momento, a aplicação do carvão ativado produzido a partir do bagaço de malte para remoção de efluentes farmacêuticos ainda não foi encontrada na literatura, justificando a realização deste estudo.

1.1 Justificativa

A cerveja é a bebida alcoólica mais consumida no mundo, sendo somente o Brasil responsável pela produção de 14 bilhões de litros anualmente (KIRIN HOLDINGS, 2019). A indústria cervejeira é distribuída nacionalmente, de modo que a geração de subprodutos é onipresente: ocorre em todo o território e em todas as épocas do ano. O bagaço de malte, um dos resíduos cervejeiros, existe em grandes

quantidades e, *a priori*, não possui aplicações definitivas, sendo utilizado na fabricação de rações animais com objetivo de baratear a mesma e evitar custos com o transporte e o descarte do material, que ocorre em grandes quantidades.

O aproveitamento deste no tratamento de efluentes constitui no emprego de um material sem valor em uma finalidade nobre, poupando custos de gerenciamento de resíduos para todas as indústrias envolvidas e contribuindo para a criação de processos mais limpos. A posterior transformação do bagaço de malte por meio da pirólise tem o objetivo de gerar materiais de alto valor agregado, além de completar o ciclo do carbono, reduzindo a emissão de gases poluentes da atmosfera.

O tratamento de efluentes farmacêuticos ainda é tópico recente, sendo encontradas relativamente poucas informações na literatura sobre o assunto. Particularmente, a adsorção dos fármacos besilato de anlodipino e losartana potássica possui poucas publicações recentes, de maneira que a aplicação do carvão ativado produzido a partir do bagaço de malte apresenta-se como um tema inédito.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral estudar a remoção de fármacos anti-hipertensivos – besilato de anlodipino e losartana potássica – de soluções aquosas empregando carvão ativado produzido a partir de bagaço de malte.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Produzir carvão ativado a partir do resíduo cervejeiro empregando as técnicas de pirólise a seco e posterior ativação utilizando dióxido de carbono (CO_2);
- b) Caracterizar o adsorvente produzido com relação aos seus grupos funcionais, morfologia, área superficial e distribuição de poros;
- c) Investigar a eficiência da remoção dos fármacos besilato de anlodipino e losartana potássica de soluções aquosas através de um sistema de adsorção em batelada utilizando o carvão ativado produzido como adsorvente;
- d) Avaliar a influência de parâmetros de processo como dosagem de adsorvente, pH da solução;
- e) Obter dados experimentais do tempo de contato e do equilíbrio, ajustando as curvas a modelos cinéticos e de isotermas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 POLUENTES EMERGENTES

Muitos compostos químicos inicialmente não considerados contaminantes começaram a ser encontrados em áreas onde nunca foram utilizados ou descartados, devido à sua persistência no meio ambiente: resistência à degradação física, química ou biológica e a travessia de longos percursos através dos ciclos biogeoquímicos. Apesar de sua origem ser reconhecida, requerem diferentes estratégias de controle (PERRY; GREEN, 1997).

Comumente, essas substâncias não são eliminadas por tratamentos convencionais e persistem no ambiente. Chamados de poluentes persistentes ou emergentes, estão presentes em produtos e atividades comerciais que, em função de seu amplo uso no cotidiano, podem ser encontradas em matrizes ambientais. Diferentes grupos incluem os fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios, hidrocarbonetos, aditivos alimentares, retardantes de chama, pesticidas, entre outros (PEÑA-GUZMÁN et al., 2019).

Sendo biologicamente ativos, podem agir de diferentes maneiras sobre os ecossistemas. Entre os efeitos reportados, estão a toxicidade aguda e crônica, bioacumulação e disrupção endócrina. De maneira geral, o conhecimento sobre a ocorrência e impacto desses compostos no ambiente ainda são insuficientes em função do constante crescimento do seu consumo e descarte (AL-ODAINI et al., 2013).

São também chamados de micro poluentes em função da concentração em que são encontrados no ambiente (ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$). O perfil distribuição dessas substâncias dificulta a sua detecção e quantificação, requerindo métodos altamente sensíveis e seletivos. Atualmente, os avanços nas técnicas analíticas permitiram a expansão dos estudos sobre este tema (VIRKUTYTE; VARMA; JEGATHEESAN, 2010).

3.2 EFLUENTES

As estações de tratamentos de efluentes (ETEs) são projetadas para atender aos parâmetros incluídos na legislação vigente. No Brasil, estas especificações concernem apenas parâmetros básicos que consistem de contaminantes

convencionais, como carga de sólidos e orgânicos não-específicos, de modo que outras substâncias persistentes não são eficientemente removidas e continuam no sistema de águas. Qualquer remoção desses compostos que possa ocorrer é inerente ao processo de tratamento (DESCHAMPS et al., 2012).

O tratamento de efluentes no Brasil é regulamentado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), além de decretos estaduais. A resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, traça todas as diretrizes ambientais tangendo efluentes industriais e domésticos, definindo os corpos d'água e estabelecendo parâmetros para o lançamento de efluentes nestes, como pH, temperatura, limites de materiais dissolvidos e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), além de diretrizes para a gestão de efluentes.

A legislação brasileira, entretanto, é superficial em relação aos avanços tecnológicos existentes e possui nível de exigência menor que o de países desenvolvidos. Entram aqui os poluentes emergentes, que ainda não possuem regulamentação legal e sistemática referente a sua presença e impactos no meio ambiente (DESCHAMPS et al., 2012).

Alguns desses poluentes são biodegradáveis, criando uma demanda por oxigênio, enquanto outros são tóxicos e representam danos diretos ao ambiente. Embora certos efluentes contenham substâncias em concentrações muito inferiores àquelas consideradas danosas, a sua acumulação no ambiente pode ter grandes consequências, produzindo efeitos para a qualidade da água e solo (ASHFAQ et al., 2017).

Entre as classes de poluentes emergentes que merece atenção estão os fármacos, que podem atingir as redes de coleta de águas por meio das excreções humanas e pelo descarte inadequado de medicamentos nas instalações sanitárias.

O descarte direto de medicamentos *in natura* no sistema de coleta doméstico é um hábito em países onde não há políticas públicas relacionadas ao tema. No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS (BRASIL, 2010) estabelece o descarte correto de medicamentos e a logística reversa. Entretanto, o hábito ainda permanece em muitas regiões devido à falta de cultura da população e à omissão das indústrias farmacêuticas.

Esse descarte constitui uma das principais fontes na contaminação ambiental em função da falta de um tratamento integral para o esgoto sanitário. Apenas 42,6% da população urbana brasileira conta com um sistema de coleta e tratamento de águas

residuais. O restante tem como destino fossas sépticas, lançamento nas redes de água pluviais ou disposição direta no solo ou nos corpos d'água. Estes podem servir como abastecimento para a população, fechando o ciclo das águas e contribuindo para o acúmulo dessas substâncias no ambiente (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2017).

3.3 FÁRMACOS E O MEIO AMBIENTE

Os fármacos, substâncias responsáveis pela atividade terapêutica dos medicamentos, são moléculas desenvolvidas com o objetivo de possuírem a maior estabilidade possível, física, química e biologicamente, de modo a resistirem à sua desativação antes de entregarem o seu efeito terapêutico desejado. Assim, são excretados do corpo humano inalterados ou passam por pequenas transformações (metabólitos), que não alteram a complexidade das moléculas (RUTGERSSON, 2013).

Muitos fármacos descarregados em cursos d'água não são prontamente degradados e a sua liberação contínua os torna persistentes no ambiente. São capazes de interferir em processos biológicos mesmo em concentrações extremamente baixas. Essas mesmas características os tornam tão prejudiciais ao meio ambiente (RUTGERSSON, 2013).

Mundialmente, o número de fármacos atualmente em uso está entre 3 e 4 mil, através de medicamentos humanos e veterinários. A produção dessas substâncias ocorre a uma taxa de cem mil toneladas por ano em todo o mundo. Enquanto a sua eficácia e segurança de administração é restritivamente regulada, os efeitos adversos de sua liberação no ambiente ainda não são suficientemente conhecidos e estudados (LOCKWOOD; SAÏDI; MORGAN, 2016).

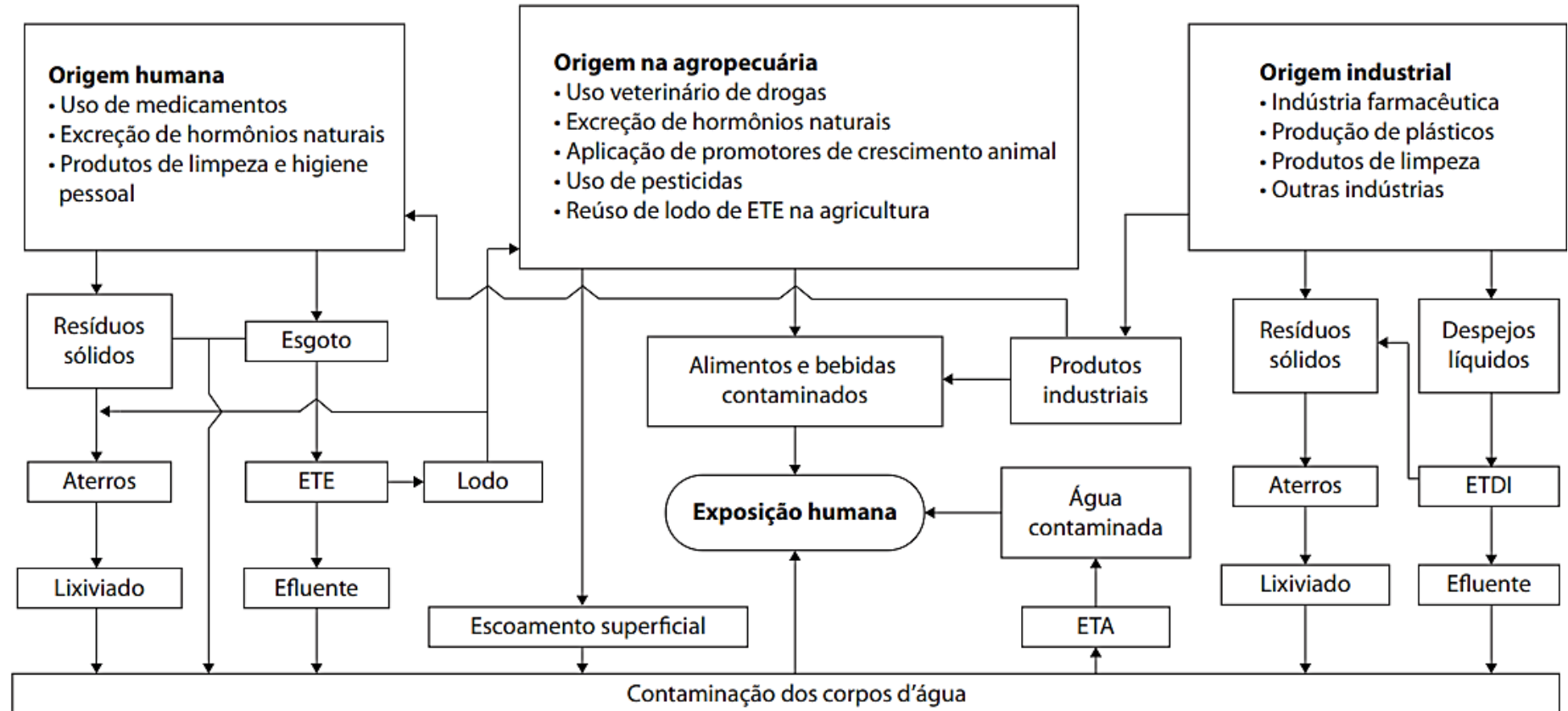
Embora os dados existentes sejam insuficientes, um grande número de estudos detectando fármacos no ambiente têm sido publicado nos últimos anos, principalmente em águas de superfície, mas também em água subterrâneas, solo, esterco, biota e até mesmo na água potável (RUTGERSSON, 2013).

Os fármacos são substâncias de ocorrência conhecida no ambiente de países industrializados, sendo a maioria dos estudos publicados de origem europeia ou estadunidense (PEÑA-GUZMÁN et al., 2019).

A presença de fármacos no ambiente foi primeiramente identificada nos EUA e Europa na década de 1960. A presença de fármacos em cursos d'água foi ligada à feminização de peixes. Além disso, a falência renal e redução de 95% da população de abutres na Índia desde os anos de 1990 foi atribuída a um anti-inflamatório não-esteróide – o diclofenaco (PERRY; GREEN, 1997).

Embora os fármacos sejam encontrados em concentrações traço, a sua persistência química, resistência microbiana são motivos de preocupação, dado que o total entendimento de seus efeitos na biota ainda é desconhecido. As principais fontes de contaminação ambiental incluem indústrias produtoras de fármacos, plantas de tratamento de efluentes, hospitais e aterros sanitários. Os fármacos têm como destino final, direto ou indireto, corpos hídricos e sedimentos, onde podem persistir e retornar aos seres humanos através do consumo das águas. A Figura 1 esquematiza o ciclo dos fármacos no meio ambiente (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

Figura 1 – Ciclo dos fármacos no meio ambiente



Fonte: Aquino, Brandt e Chernicharo (2013).

Legenda: ETE – estação de tratamento de esgoto, ETDI – estação de tratamento de despejos industriais, ETA – estação de tratamento de água.

Inerente ao seu devido fim, os fármacos são moléculas complexas, com pesos moleculares de até 1000 Da. Quando comparados com poluentes convencionais, como metais, hidrocarbonetos e corantes, a complexidade dos fármacos revela diferentes comportamentos físico-químicos e biológicos em função de propriedades como solubilidade, hidrofobicidade e toxicidade. Como consequência, o percentual de remoção utilizando métodos convencionais varia de menos 20% até mais de 80% para cada fármaco (KOT-WASIK; JAKIMSKA; ŚLIWKA-KASZYŃSKA, 2016).

A aparição de traços dessas substâncias em amostras de água tratada coletadas de estações de tratamento de efluentes corrobora com a falha da remoção desses componentes (ČELIĆ et al., 2019; HUERTA-FONTELA et al., 2010).

Os focos de estudo concentram-se principalmente em matrizes como afluentes e efluentes de estações de tratamento de águas residuais (ETARs) e águas superficiais. Existem ainda estudos sobre a contaminação de águas subterrâneas e águas para o consumo humano (ČELIĆ et al., 2019; HUERTA-FONTELA et al., 2010).

As técnicas para analisar a presença de micropoluentes no ambiente estão longe de serem simples. A já mencionada variabilidade de propriedades das moléculas, associada à baixa concentração e grande número de componentes traduzem-se em análises complexas e de alto custo. Certos métodos envolvem o emprego de tratamentos nas amostras, como extração e derivatização, além do uso de instrumentação sofisticada, como cromatografia líquida (LC) ou gasosa (GC) acoplada a espectrometria de massas (MS), eletroforese capilar (CE) e ressonância magnética nuclear (NMR) (VIRKUTYTE.; VARMA; JEGATHEESAN, 2010).

Estudos reportaram concentrações maiores de fármacos nos efluentes do que nos afluentes, em função de efeitos da matriz e do metabolismo de microrganismos nas próprias estações de tratamento, transformando metabólitos de volta para a substância original. (MAGNÉR et al. 2016).

Beek et al. (2016) conduziram uma ampla revisão literária que revelou a presença de 631 diferentes fármacos em 71 países distribuídos através dos cinco continentes. Desse total, 16 foram encontrados em todas as regiões. Entretanto, esse resultado não deve ser correlacionado a menores níveis de poluição, mas sim pela falta de pesquisas na área. Nestes países, a concentração de fármacos em águas tem o potencial de ser ainda maior em função da ocorrência de regiões densamente povoadas e grande consumo de medicamentos, práticas precárias de descarte de resíduos e falta de um sistema de tratamento de efluentes (BEEK et al., 2016).

Čelić et al. (2019) estudaram a ocorrência e distribuição de insumos farmacêuticos ativos na região do delta do rio Ebro (Espanha), como resultado da descarga de efluentes de indústrias farmacêuticas locais. Foram detectadas 63 substâncias, com maior frequência dos grupos dos anti-inflamatórios, anti-hipertensivos, psiquiátricos e antibióticos. Um número reduzido de fármacos foi encontrado em sedimentos, indicando que a sorção é apenas uma via natural secundária para esses compostos.

Čelić et al. (2019) também classificaram os fármacos conforme a eficiência da remoção nas estações de tratamento de efluentes: alta remoção (>80%), remoção moderada (35-80%) – losartana e maioria dos compostos, e baixa remoção (<35%). Lin et al. (2018) fizeram semelhante categorização: fármacos de alta remoção (80 a 100%), de moderada remoção (50 a 80%) e de baixa remoção (menor que 50%). Saliou-se também a dificuldade de detecção e identificação dos fármacos em matrizes complexas.

Em uma varredura de efluentes de plantas de tratamento da Baía de São Francisco, Estados Unidos, os dez fármacos mais detectados corresponderam a metformina, valsartana, furosemida, hidroclorotiazida, sulfametoxazol, azitromicina, metoprolol, atenolol, ofloxacino e carbamazepina. A ocorrência e concentração dos compostos estiveram de acordo com os dados reportados em diferentes partes da América do Norte e da Europa, sinalizando o uso generalizado destes pela população (LIN et al., 2018).

Jank et al. (2014) investigaram a presença oito antibióticos de diferentes classes na região de Porto Alegre, Brasil. Foram encontradas concentrações de até 572 ng L⁻¹ em águas superficiais (sulfametoxazol) e 2761 ng L⁻¹ em efluentes (trimetoprima). A comparação com as concentrações dos afluentes aponta diferentes níveis de remoção do processo tradicional biológico.

Uma outra tendência é o foco de estudos em determinados grupos terapêuticos, como antibióticos, anti-inflamatórios e hormônios sintéticos (Beek et al, 2016). Um dos grupos em ascensão consiste dos anti-hipertensivos. Uma revisão na literatura encontrou dados recentes da ocorrência deste grupo de fármacos no ambiente. Os dados podem ser conferidos na Tabela 1.

Tabela 1 – Investigação da ocorrência de fármacos no meio ambiente pelo mundo

(continua)

Referência	Local	Fármaco	Concentração	Matriz
Ashfaq et al. (2017)	Lahore, Paquistão	Anlodipino	14 – 51 $\mu\text{g L}^{-1}$	Águas residuais industriais
Gauthier e Vijayan (2019)	Calgary, Canadá	Anlodipino	13,2 – 15,8 ng L^{-1}	Águas residuais municipais tratadas
		Metoprolol	208 – 218 ng L^{-1}	
		Propranolol	38,4 – 41,4 ng L^{-1}	
		Valsartana	120 – 141 ng L^{-1}	
		Verapamil	12,8 – 21,3 ng L^{-1}	
Čelić et al. (2019)	Catalunha, Espanha	Irbersartana	>100 ng L^{-1}	Águas superficiais
		Losartana	>100 ng L^{-1}	
		Valsartana	>100 ng L^{-1}	
Huerta-Fontela et al. (2010)	Barcelona, Espanha	Amlodipino	1 – 3 ng L^{-1}	Afluentes de estação de tratamento de água potável
		Atenolol	44 – 170 ng L^{-1}	
		Furosemida	22 – 110 ng L^{-1}	
		Metoprolol	90 – 380 ng L^{-1}	
		Propranolol	54 – 270 ng L^{-1}	
		Hidroclorotiazida	670 – 1900 ng L^{-1}	
		Losartana	260 – 620 ng L^{-1}	
Valsartana	685 – 1300 ng L^{-1}			

Tabela 1 – Investigação da ocorrência de fármacos no meio ambiente pelo mundo

(continua)

Magnér et al. (2016)	Sjölunda, Suécia	Anlodipino	0,35 g dia ⁻¹	Efluente de estação de tratamento de esgoto
		Atenolol	38 g dia ⁻¹	
		Furosemida	190 g dia ⁻¹	
		Hidroclorotiazida	1400 g dia ⁻¹	
		Metoprolol	160 g dia ⁻¹	
		Propranolol	4,5 g dia ⁻¹	
Lin et al. (2018)	São Francisco, Estados Unidos	Anlodipino	5,7 – 24,1 ng L ⁻¹	Efluente de estação de tratamento de águas residuais
		Atenolol	120 – 2640 ng L ⁻¹	
		Enalapril	13,5 ng L ⁻¹	
		Metoprolol	350 – 751 ng L ⁻¹	
		Propranolol	31,9 - 106 ng L ⁻¹	
		Valsartana	453 – 4020 ng L ⁻¹	
		Verapamil	8,7 – 45,4	
Botero-Coy et al. (2018)	Bogotá, Colômbia	Irbersartana	0,20 µg L ⁻¹	Efluentes de estações de tratamento de águas residuais
		Losartana	1,97 µg L ⁻¹	
		Valsartana	1,05 µg L ⁻¹	
	Medellín, Colômbia	Irbersartana	0,025 µg L ⁻¹	
		Losartana	1,00 µg L ⁻¹	
		Valsartana	0,066 µg L ⁻¹	

Tabela 1 – Investigação da ocorrência de fármacos no meio ambiente pelo mundo

(conclusão)

Matsuo et al. (2011)	Kumamoto, Japão	Atenolol	14,3 – 32,3 g dia ⁻¹	Águas residuais municipais tratadas
		Losartana	5,17 – 18,0 g dia ⁻¹	
Kot-Wasik et al. (2016)	Gdansk, Polônia	Atenolol	51,9 – 169,0 ng L ⁻¹	Águas residuais municipais tratadas
		Furosemida	657,6 – 1879,2 ng L ⁻¹	
		Hidroclorotiazida	207,3 – 4313,7 ng L ⁻¹	
		Losartana	75,6 – 265,2 ng L ⁻¹	
		Ramipril	29,1–90,4 ng L ⁻¹	
Cortez et al. (2018)	Baía de Santos, Brasil	Losartana	0,60 – 8,70 ng L ⁻¹	Água do mar
Matsuo et al. (2011)	Kumamoto, Japão	Atenolol	14,3 – 32,3 g dia ⁻¹	Efluentes municipais tratados
		Losartana	5,17 – 18,0 g dia ⁻¹	

Fonte: Autoria própria (2020).

3.4 FÁRMACOS ANTI-HIPERTENSIVOS

As doenças crônicas não transmissíveis (DCNT) são um problema global de saúde, representando grande parte da mortalidade e gastos com tratamentos. Em função disso, mobilizam políticas públicas de atenção, incluindo a distribuição de medicamentos. Entre as DCNT, a hipertensão é a que acomete o maior número de pessoas (MENGUE et al., 2015).

Os medicamentos que exercem ação terapêutica e trazem efeitos sobre a hipertensão arterial são chamados de agentes anti-hipertensivos e são classificados em seis grupos principais:

1. Diuréticos: estão entre os fármacos mais estudados e benéficos para doenças cardiovasculares. Inicialmente são recomendados como monoterapia, que é eficaz apenas parcialmente. Em muitos casos, necessitam associação com outra classe. Exemplos: hidroclorotiazida, clortalidona, indapamida e furosemida (PARANÁ, 2018).
2. Inibidores adrenérgicos: são divididos entre alfa e beta bloqueadores, de acordo com os receptores em que atuam. Exemplos: atenolol, carvedilol, metoprolol, propranolol e doxazosina (PARANÁ, 2018).
3. Vasodilatadores diretos: relaxam a musculatura lisa dos vasos, diminuindo a resistência vascular. Exemplos: hidralazina e minoxidil (PARANÁ, 2018).
4. Antagonistas do sistema renina-angiotensina: inibem a Enzima Conversora da Angiotensina (ECA), sigla pelos quais são conhecidos. Exemplos: captopril, enalapril, quinapril (PARANÁ, 2018).
5. Bloqueadores dos canais de cálcio: reduzem a resistência vascular em função da diminuição da concentração de cálcio nas células vasculares. São divididos em subgrupos quimicamente diferentes e incluem os fármacos verapamil, nifedipino, anlodipino, diltiazem (PARANÁ, 2018).
6. Antagonistas do receptor AT1: bloqueiam a ação da angiotensina II, sendo eficazes como monoterapia. Exemplos: losartana, candesartana, telmisartana, valsartana (PARANÁ, 2018).

Utilizando os dados da Pesquisa, Nacional sobre o Acesso, Utilização e Promoção do Uso Racional de Medicamentos no Brasil (PNAUM), Mengue et al. (2015) contabilizaram que, no ano de 2013, 23,7% da população brasileira sofria de algum nível de hipertensão, dos quais 93,7% faziam uso de tratamento farmacológico.

A Tabela 2 sumariza os medicamentos mais utilizados no tratamento da hipertensão, independente de estarem ou não em associações e do número de fármacos ingeridos. Destes, nove podiam ser obtidos através do Sistema Único de Saúde (SUS) ou pela rede de Farmácia Popular (2013).

Tabela 2 – Fármacos mais utilizados para o tratamento da hipertensão no Brasil

Fármaco	% de uso
Hidroclorotiazida	23,9
Losartana	20,1
Captopril	11,2
Enalapril	10,5
Atenolol	9,0
Anlodipino	6,0
Propranolol	4,1
Furosemida	2,4
Nifedipino	1,8
Clortalidona	1,8
Outros	9,3

Fonte: Mengue et al. (2015)

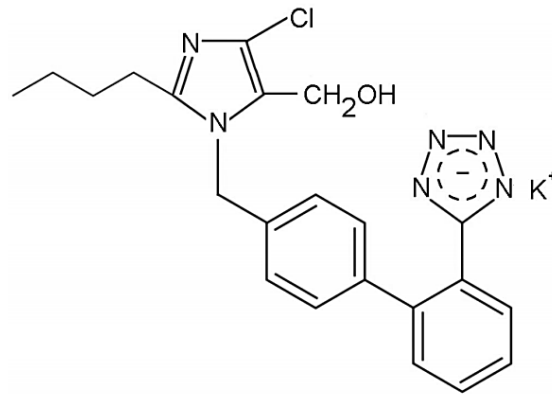
Ainda sobre os dados do PNAUM: entre os entrevistados, 49,6% faziam uso de dois ou mais fármacos para o tratamento. Esse comportamento é semelhante ao observado em outros países: na Inglaterra a proporção é de 54%, enquanto nos Estados Unidos é de 47,7% (MENGUE et al., 2015).

Consoante com o Anuário Estatístico do Mercado Farmacêutico de 2017 (ANVISA, 2018), os medicamentos referentes ao sistema cardiovascular representaram a maior quantidade de unidades comercializadas no Brasil, com 732,5 milhões, correspondentes a 16,5% do mercado.

3.4.1 Losartana Potássica

A losartana potássica foi o primeiro medicamento desenvolvido da classe das “sartanas”: anti-hipertensivos baseados no bloqueio dos receptores AT1 da angiotensina II. Além de ser uma molécula farmacêutica ativa, a losartana é uma pró-droga, sendo o seu principal metabólito o maior responsável pelo efeito terapêutico do medicamento. A sua excreção é renal e (principalmente) biliar (YAMAMOTO et al., 2014). A estrutura molecular da molécula de losartana pode ser vista na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura molecular da losartana potássica

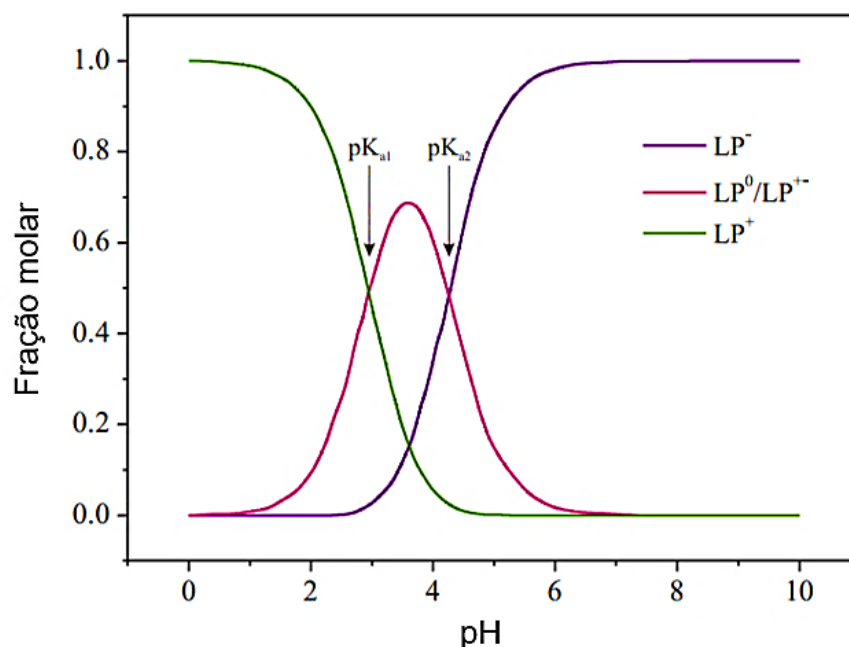


Fonte: Bonfilio et al. (2014).

A losartana possui dois valores de pKa, referentes a dissociação do anel imidazol ($pK_{a1} = 2,95$) e tetrazol ($pK_{a2} = 4,25$). Dessa forma, o composto existe principalmente na forma catiônica em valores de pH abaixo de 2,95, nas formas molecular e dipolar na faixa de pH entre 2,95 e 4,25, e na forma aniônica em valores de pH acima de 4,25 (ANDRADE et al., 2020). O diagrama de especiação do composto é apresentado na Figura 3.

A losartana potássica é um fármaco resistente a hidrólise e biodegradação, sendo a fotólise a principal via de degradação no meio-ambiente. O valor do coeficiente de partição octanol/água (pH 7,0) é de 1,19. (YAMAMOTO et al., 2014).

Figura 3 – Diagrama de especiação da losartana potássica em função do pH



Fonte: Andrade et al., 2020.

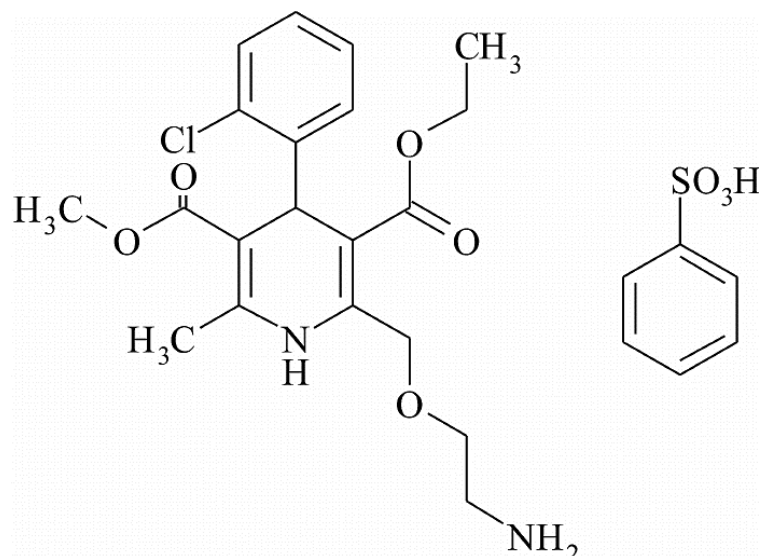
3.4.2 Besilato de Anlodipino

Anti-hipertensivo da classe dos antagonistas dos canais de cálcio, o fármaco anlodipino (AD) é um derivado de terceira geração da 1,4-di-hidropiridina, introduzido no mercado no início dos anos 1990. As suas propriedades farmacotécnicas aliada a poucos efeitos colaterais o fez ser uma droga estudada extensivamente, sendo empregada desde o controle da pressão sanguínea até como agente anti-aterosclerótico.

A molécula de anlodipino possui um átomo de carbono assimétrico na posição 4 do anel di-hidropiridínico, resultando na existência dos S e R-enantiômeros, sendo este último considerado inativo para a sua finalidade (HANCU et al., 2015)

Essencialmente uma base livre, o anlodipino é comercialmente apresentado na forma de um sal racêmico com o ácido benzenossulfonato (besilato), com objetivo de aumentar a sua solubilidade e promover melhor estabilidade e bioavaliabilidade. (ELDER et al., 2010). A estrutura molecular do besilato de anlodipino (ADB) pode ser observada na Figura 4.

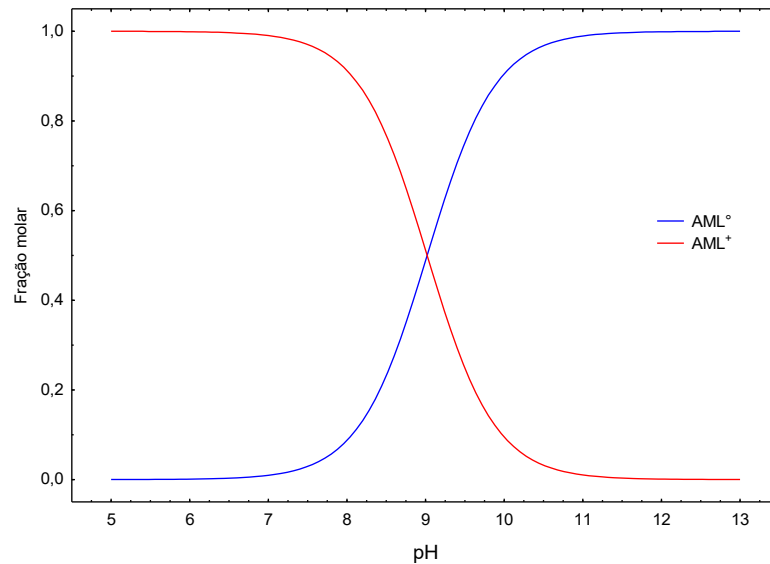
Figura 4 – Estrutura molecular do besilato de anlodipino (ADB)



Fonte: Stoiljković, 2014.

É um composto de caráter básico, com pKa igual a 9,02: na faixa de pH abaixo desse valor encontra-se predominantemente na forma catiônica (AD^+), enquanto na faixa alcalina apresenta-se na forma molecular (AD^0) (Figura 5). O coeficiente de partição ($\log P$) possui valor máximo de 3,17, indicando uma molécula hidrofílica (FRANKE; MUNK; WIESE, 1998).

Figura 5 – Diagrama de especiação do fármaco anlodipino (AD) em função do pH



Fonte: produzido a partir dos dados de Franke, Munk e Wiese, 1998.

3.5 TRATAMENTO DE EFLUENTES FARMACÊUTICOS

Muitos processos na indústria farmacêutica são operados em modo descontínuo, utilizando ampla gama de matérias-primas e processos de produção, gerando uma grande variedade de efluentes (PAL, 2018). A composição dos efluentes farmacêuticos é complexa: grande concentração de matéria orgânica e sólidos dissolvidos (LIN; JIANG; XU, 2017).

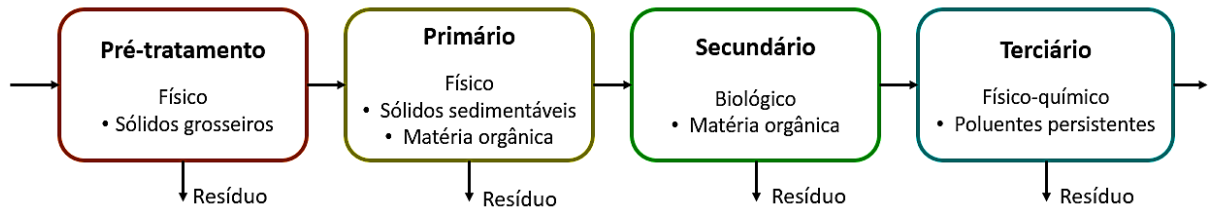
As estações de tratamento de esgoto modernas são projetadas para coleta e transporte dos efluentes, além de reduzir a matéria orgânica, que pode causar a diminuição do oxigênio em águas superficiais, e nutrientes como fósforo e nitrogênio. Quando entram no sistema de efluentes, os fármacos têm seu curso e destino governado por suas características físicas, químicas e biológicas. Alguns fármacos podem ser biologicamente degradados, enquanto outros são removidos da fase aquosa pela sorção no lodo.

A diversidade de composição e propriedades dos efluentes farmacêuticos podem afetar de maneira significativa a dinâmica e cinética dos métodos de tratamento. Desse modo, os métodos de tratamento precisam ser avaliados quase que individualmente com base nas características dos efluentes.

Independentemente do tipo de estação, os sistemas são baseados em níveis de tratamento consecutivos: preliminar, primário, secundário e terciário, empregando

diferentes métodos e tecnologias (RESENDE, 2016), como mostrado no fluxograma da Figura 6.

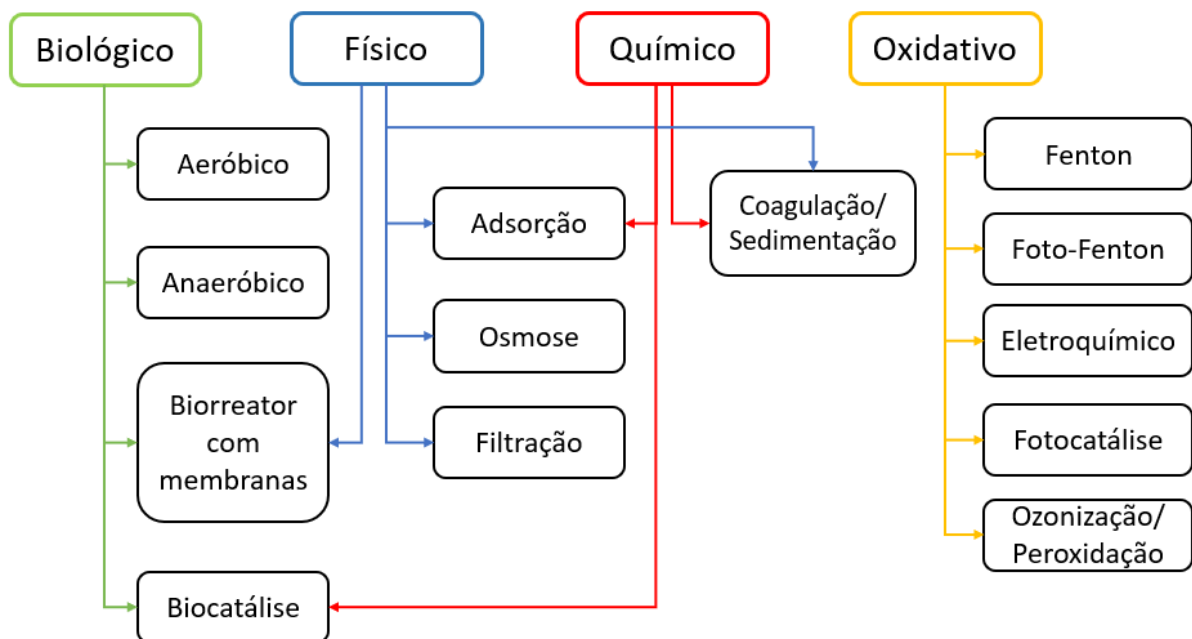
Figura 6 – Níveis de tratamento de efluentes



Fonte: baseado no apresentado por National Research Council (1996).

Fazendo parte do grupo dos poluentes persistentes, a remoção de fármacos exige etapas adicionais e, em certos casos específicas, de tratamento, envolvendo a detoxificação através de método químicos, físicos e biológicos, ou ainda a combinação destes (PAL, 2018). A Figura 7 traz os principais métodos aplicados no tratamento de efluentes farmacêuticos.

Figura 7 – Principais métodos aplicados no tratamento de efluentes farmacêuticos



Fonte: adaptado de Rocha, Kligerman e Oliveira, 2020.

Os métodos biológicos convencionais podem ser melhorados e otimizados para a degradação de fármacos, a exemplo dos biorreatores com membranas (GADIPELLY et al., 2014). Particularmente, fármacos e derivados provenientes de

efluentes já passaram por intensas etapas de tratamentos físico-químicos e biológicos, sendo improvável a sua sucessiva biotransformação (PAL, 2018).

Métodos físico-químicos incluem filtração e separação por membranas (SUSANDEE et al., 2013), autoclavagem, floculação, cristalização (ZENG et al., 2020), adsorção (ANDRADE et al., 2020) e processos de oxidação. São aplicados nos casos em que o tratamento biológico não é eficiente, podendo ser utilizados em conjunto com este ou independentemente (PAL, 2018).

As tecnologias mencionadas podem ter vantagens e desvantagens relacionados ao processo, como o custo de implementação e a utilização de matérias-primas suplementares. Uma preocupação adicional para o tratamento de fármacos é a formação de subprodutos que podem ter sua atividade biológica ampliada em relação aos compostos de origem (PAL, 2018).

Nesse sentido, a adsorção é uma das técnicas mais aplicadas para remover substâncias em baixas concentrações, como poluentes persistentes. É geralmente empregada como um tratamento terciário antes da descarga final. A simplicidade de fabricação e boa relação com o meio-ambiente de adsorventes baseados em recursos renováveis tem sido demonstrada. A eficácia da operação está ligada com a composição dos efluentes: moléculas complexas como fármacos têm variados potenciais de adsorção, afetados pelas interações entre grupos funcionais e dependência de pH, destacando assim a relação adsorbato-adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

3.6 ADSORÇÃO

De maneira geral, a adsorção envolve a transferência e acumulação de um ou mais componentes de uma fase fluida (adsorbatos) em uma interface (adsorvente), incluindo interfaces gás-líquido (espumas) e líquido-líquido (detergência) É um método amplamente utilizado para remover contaminantes (corantes, metais e fármacos) de efluentes aquosos devido ao seu baixo custo, fácil operação e variedade de adsorventes disponível (PERRY; GREEN, 1997).

Usualmente são considerados apenas as interfaces gás-sólido e líquido-sólido. A distribuição seletiva dos componentes na fase sólida permite a sua separação da fase líquida através da deposição na superfície daquela. A acumulação por unidade de área é pequena, de modo que os adsorventes preferencialmente utilizados são

constituídos de pequenas partículas de sólidos altamente porosos, com grande área interna por unidade de volume. A adsorção acontece então primariamente nas paredes dos poros ou em sítios específicos das partículas (PERRY; GREEN, 1997).

A separação ocorre em função das diferenças de peso molecular, forma e polaridade, aumentando ou diminuindo a afinidade entre os sítios do adsorvente e as moléculas de adsorbato. As superfícies dos adsorventes são frequentemente física e/ou quimicamente heterogêneas (PERRY; GREEN, 1997).

Idealmente, a seletividade do adsorvente permite que um dos adsorbatos seja adsorvido fortemente o bastante para permitir a sua completa remoção da fase fluida sem a adsorção de outros componentes. A regeneração do adsorvente pode então ser realizada para obtenção do adsorbato concentrado (dessorção) e posterior utilização do adsorvente em outro ciclo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

De acordo com a natureza da interação, a adsorção pode ser dividida em fisissorção e quimissorção (NASCIMENTO et al., 2014).

A quimissorção é definida através das trocas de elétrons entre o adsorbato e adsorvente, resultando em ligações moleculares ou iônicas. Deste modo, cada molécula/íon de adsorbato necessita de um sítio específico para ser adsorvida, formando uma monocamada sobre o adsorvente. Como consequência, o fenômeno é considerado irreversível e a liberação de energia é relativa à de uma reação química.

A fisissorção por sua vez envolve forças intermoleculares de Van der Waals, mais fracas e inespecíficas, resultando na liberação de quantidades menores de energia, reversibilidade e possibilidade de formação de múltiplas camadas sobre o adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

A fisissorção é objetivada para processos industriais regeneráveis, enquanto a quimissorção é definitiva e inutiliza a capacidade do adsorvente. O Quadro 1 resume as diferenças entre os fenômenos (NASCIMENTO et al., 2014).

Quadro 1 – Comparação entre fisissorção e quimissorção

Característica	Fisissorção	Quimissorção
Origem das interações	Ligações de Van der Waals	Ligações químicas (orbitais eletrônicos)
Especificidade	Não-específica – não depende da natureza dos agentes	Altamente específica
Calor de adsorção	Valores pequenos	Valores elevados
Número de camadas	Monocamada ou multicamada	Monocamada
Dissociação	Sem dissociação das espécies adsorventes	Pode envolver dissociação

Enquanto a separação conceitual entre os fenômenos é útil para a previsão de mecanismos, a adsorção em sistemas reais pode ser frequentemente explicada por uma combinação entre os tipos de forças envolvidas. Em um sistema real, vários fatores influenciam o processo de adsorção: área superficial, natureza e dose do adsorvente, natureza e concentração inicial do adsorbato, pH da solução, temperatura e presença de substâncias interferentes (NASCIMENTO et al., 2014).

3.6.1 Fatores que Influenciam na Adsorção

Os fatores que influenciam os processos de adsorção estão ligados ao adsorvente (propriedades físico-químicas, dosagem), ao adsorbato (propriedades físico-químicas, concentração inicial) e à condução da operação (pH, temperatura, presença de substâncias interferentes) (GRASSI et al., 2012).

A natureza físico-química do adsorbato pode afetar drasticamente a taxa e a capacidade de adsorção. A solubilidade do soluto no solvente pode definir se há maior atração com a fase líquida ou a fase sólida, enquanto o tamanho da molécula e sua geometria podem definir se é possível o acesso aos poros da partícula e a cinética da etapa de difusão. Essas propriedades podem ser definidas através de medidas como a constante de dissociação ácida (pK_a) e coeficiente de partição ($\log P$) (GRASSI et al., 2012).

O pH da solução está relacionado com a distribuição de cargas na superfície do adsorvente (de acordo com a composição dos materiais precursores e das técnicas de ativação) e da especiação química do soluto (GRASSI et al., 2012).

Entre as características do adsorvente que devem ser levadas em conta nos processos de adsorção:

- a) Área superficial específica: a adsorção é um fenômeno de superfície, portanto uma grande área é desejável para aumentar a capacidade de adsorção. É geralmente medida em m^2/g (NASCIMENTO et al., 2014).
- b) Estrutura e distribuição de tamanho de poros: uma grande quantidade de microporos proporciona uma grande área superficial, porém podem ser pequenos o bastante para não admitir moléculas maiores, como fármacos. Além disso, uma grande quantidade de poros internos impossibilita o acesso do adsorbato (NASCIMENTO et al., 2014). De acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1997), os poros são classificados em microporos (diâmetro menor que 2,0 nm), mesoporos (poros de tamanho intermediário, de diâmetro entre 2,0 e 50 nm) e macroporos (diâmetro maior que 50 nm).
- c) Propriedades físico-químicas: de acordo com a composição dos materiais de partida e das técnicas de ativação aplicadas, os adsorventes podem possuir diferentes grupos funcionais em sua superfície, influenciando no seu comportamento e afinidade com diferentes adsorbatos, como íons e moléculas (NASCIMENTO et al., 2014).

3.6.2 Processos de Adsorção

Quanto à condução da operação, a adsorção pode ser feita de modo descontínuo (batelada) ou de maneira contínua (em coluna).

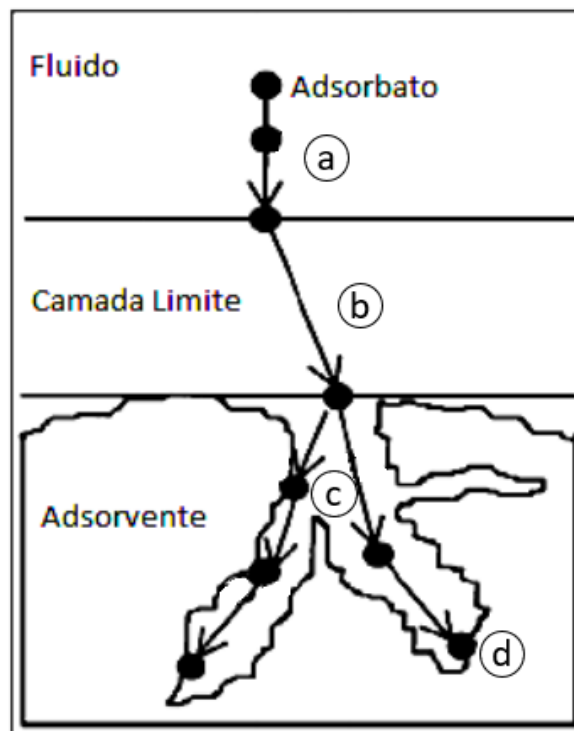
Para processos descontínuos, é considerada a adsorção transiente de um soluto de um fluido em um sistema de volume constante, perfeitamente agitado. Entre as variáveis estudadas nessa modalidade estão a massa de adsorvente (dosagem), o tempo de contato, a temperatura e a velocidade de agitação, a fim de obter informação sobre o equilíbrio, a cinética e a termodinâmica do sistema, com objetivo de descrever o processo de adsorção. Este tipo de adsorção é geralmente utilizado no tratamento de efluentes de pequenos volumes, como a indústria farmacêutica (NASCIMENTO et al., 2014).

3.6.2.1 Cinética de adsorção

A cinética trata-se do estudo dos fenômenos em função do tempo e fornece informações sobre a eficiência do processo. Na adsorção, a cinética trata da taxa de remoção do adsorvato da fase fluída, podendo sugerir os mecanismos de transferência de massa envolvidos e determinantes do processo (RUTHVEN, 1994).

O fenômeno da adsorção é geralmente dividido em quatro etapas sucessivas, com diferentes velocidades, como pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – Etapas da cinética de adsorção



Fonte: adaptado de Schmidt, 2016.

- a) Transferência de massa externa: envolve o transporte por convecção do adsorvato na solução até a camada limite de filme estagnado ao redor da partícula sólida do adsorvente (RUTHVEN, 1994).
- b) Difusão externa: migração do adsorvato através do filme líquido por difusão até a entrada dos poros do adsorvente (RUTHVEN, 1994).
- c) Difusão intrapartícula: transporte do adsorvato através da estrutura de poros do material por meio da combinação entre a difusão no filme interno e ao longo da superfície do adsorvente – difusão interna (RUTHVEN, 1994).

d) Adsorção: efetiva ligação entre o adsorbato e um sítio disponível do adsorvente por meio de diferentes mecanismos (RUTHVEN, 1994).

A operação em batelada é um método capaz de investigar os mecanismos cinéticos intrínsecos em função de sua natureza. Os efeitos da transferência de massa são fortemente reduzidos através da aplicação de altas velocidades de agitação, diminuindo a espessura do filme. Além disso, partículas de pequena granulometria reduzem a resistência da difusão de poro (NASCIMENTO et al., 2014).

Os modelos mais estudados em adsorção de fármacos em batelada são os modelos de reação, que consideram a adsorção como a etapa limitante do processo e aproximam o fenômeno ao de uma reação química (QIU, 2009).

3.6.2.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

Também conhecido como modelo de Lagergren (LAGERGREN, 1898), assume que a adsorção pode ser descrita através de uma reação de primeira ordem, irreversível, apresentada na Equação 1, onde A é o adsorbato, S é o sítio de adsorção e A·S é o complexo sítio-adsorbato.



Assim, a adsorção ocorre em função do gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e o solvente, expresso pela Equação 2.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Onde q_t e q_e são, respectivamente, as capacidades de adsorção no tempo 't' e no equilíbrio (mg g^{-1}), e k_1 a constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

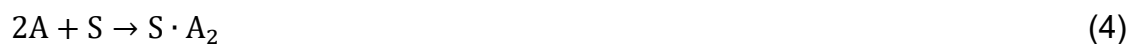
Integrando a Equação 2 e considerando as condições inicial $q_t = 0$ em $t = 0$ e de contorno $q_t = q_1$ em $t = t$, obtém-se a Equação 3, onde q_1 é a capacidade teórica de adsorção (mg g^{-1}).

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

O modelo de Lagergren é aplicável geralmente apenas para o início da curva de sorção, não ajustando bem para o processo inteiro (HO; MCKAY, 1999).

3.6.2.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

Idealizado por Ho e McKay (1998), o modelo de pseudo-segunda ordem é análogo ao de pseudo-primeira ordem, sendo descrito por uma reação de segunda ordem, expressa na Equação 4.



A taxa de adsorção é determinada pela Equação 5, onde k_2 é a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Resolvendo de maneira análoga à Equação 3, temos a expressão 6, onde q_2 é a capacidade teórica de adsorção (mg g^{-1}).

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (6)$$

3.6.2.1.3 Modelo de Elovich

Trata-se de um modelo empírico desenvolvido para a quimissorção de gases em superfícies heterogêneas. Assume que a adsorção segue uma reação de primeira ordem e admite interações entre os adsorbatos sorvidos, sendo que energia de adsorção aumenta conforme a cobertura de superfície. Recentemente, tem sido aplicada com sucesso para descrever a adsorção de poluentes em soluções aquosas (QIU et al., 2009)

A Equação de Elovich é dada por (7).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (7)$$

Integrando a Equação 7 e aplicando as condições de contorno ($q = 0$ para $t = 0$; $q = q$ para $t = t$), temos a expressão final tem a forma da Equação 8, onde α é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β a constante de dessorção de Elovich (g mg^{-1}), relacionada com a cobertura da superfície.

$$q_t = \frac{1}{\alpha} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (8)$$

3.6.2.2 Equilíbrio de Adsorção

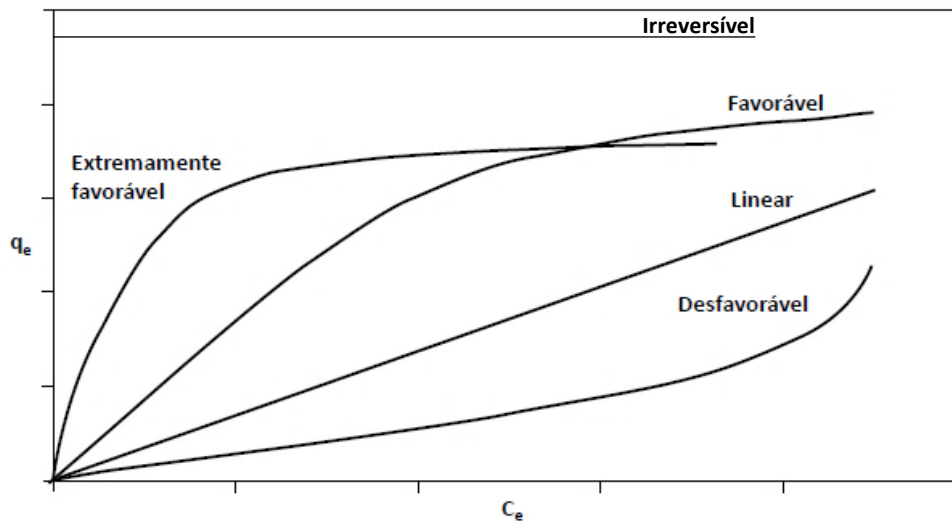
O conceito de equilíbrio de adsorção corresponde ao estado no qual os fenômenos em questão não possuem mais tendência de mudar com o tempo, de modo que não há mudanças observáveis nas propriedades do sistema (NASCIMENTO et al., 2014).

No caso do processo de adsorção, o equilíbrio ocorre quando a tendência das moléculas de adsorbato fluírem entre a fase fluida e sólida é a mesma, ou seja, as velocidades de adsorção e dessorção são iguais e a concentração na fase fluída é constante (NASCIMENTO et al., 2014).

O estudo do equilíbrio de adsorção é realizado através de uma isoterma de adsorção: a relação entre a concentração do adsorbato na fase fluída C_e e a quantidade adsorvida q_e em uma temperatura definida. As isotermas de adsorção são obtidas plotando-se os dados de C_e e q_e obtidos experimentalmente e revelam informações sobre os mecanismos do processo de acordo com a sua forma (NASCIMENTO et al., 2014).

Os formatos característicos das isotermas de adsorção podem ser observados na Figura 9.

Figura 9 – Formatos característicos de isotermas de adsorção



Fonte: adaptado de Nascimento et al., 2014.

Uma isoterma linear indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração de equilíbrio na fase fluida, não indicando uma adsorção máxima. Isotermas côncavas são chamadas de favoráveis, sugerem que a afinidade do adsorbato com o sólido é mais forte do que com o solvente e o adsorvente consegue remover grandes quantidades de adsorbato mesmo em fluidos pouco concentrados. As isotermas desfavoráveis, convexas, revelam que o adsorbato prefere a fase fluida e a adsorção é pequena em baixas concentrações. O caso limite de uma isoterma extremamente favorável é a adsorção irreversível, onde a quantidade adsorvida é independente da concentração (NASCIMENTO et al., 2014).

Com respeito ao número de parâmetros ajustáveis, temos modelos de isotermas de adsorção de dois parâmetros (Langmuir e Freundlich), de três parâmetros (Redlich-Peterson, Sips, Tóth), de quatro parâmetros (Weber-van Vliet e Baudu) e de cinco parâmetros (Fritz-Schlunder). Desses, os modelos mais empregados são os de Langmuir e de Freundlich (NASCIMENTO et al., 2014).

3.6.2.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo teórico mais simples e também um dos mais utilizados para representar a adsorção monocamada é o da isoterma de Langmuir. Pressupõe a quimissorção de gases em uma superfície com um número definido de sítios homogêneos e energeticamente idênticos, de modo que cada sítio comporta somente

uma molécula de adsorvente. Apesar de assumir uma situação ideal, consegue descrever um grande número de sistemas de adsorção heterogêneos (TAN e HAMEED, 2017).

No equilíbrio, a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção, representando a saturação do adsorvente. A expressão simplificada pode ser representada pela Equação 9.

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (9)$$

Onde q_m é a capacidade de adsorção máxima na monocamada (mg g^{-1}), k_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}), C_e a concentração de adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1}) e q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}).

O modelo de Langmuir pode também indicar a característica do processo de adsorção através do fator de separação R_L , expresso na Equação 10 (NASCIMENTO et al., 2014).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (10)$$

Para valores de $R_L > 1$, a adsorção é considerada desfavorável. Valores de $R_L = 1$ indicam uma isoterma linear. Quando $0 < R_L < 1$, a adsorção é favorável, e valores de $R_L = 0$ sugerem um processo irreversível (NASCIMENTO et al., 2014).

Para adsorventes microporosos, em que o tamanho de poro é aproximado do tamanho da molécula do adsorbato, a isoterma é geralmente favorável, removendo grandes quantidades mesmo em baixas concentrações (NASCIMENTO et al., 2014).

3.6.2.2.2 Modelo de Freundlich

Trata-se de um modelo empírico que considera o sólido como heterogêneo e a distribuição exponencial de sítios energeticamente variados, levando a uma capacidade infinita de adsorção. Serve para aproximar muitos sistemas não-ideais e é particularmente útil para aproximar a adsorção multicamada de líquidos. A isoterma de Freundlich tem a forma da Equação 11 (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

$$q_e = k_f C_e^{1/n_f} \quad (11)$$

Onde k_f é a constante de Freundlich $((\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n})$ e $1/n_f$ o fator de heterogeneidade.

Considera-se que quanto maior o valor de n_f , mais forte a interação entre o adsorbato e o adsorvente. Assim, temos que para $1 < n_f < \infty$, a adsorção é pressupostamente favorável, para $n_f = 1$ temos uma isoterma linear (irreversível) e para valores de $n_f < 1$ temos que a adsorção é desfavorável (AL-GHOUTI; DANA, 2020).

Para isotermas fortemente favoráveis, a isoterma de Freundlich oferece um melhor ajuste, incluindo adsorção de líquidos (AL-GHOUTI; DANA, 2020).

3.6.2.2.3 Modelo de BET (Brunauer, Emmett e Teller)

Usualmente adotado para modelar a adsorção de gases e determinar a área específica dos adsorventes, pode ser estendido para interfaces líquido-sólido, descrito pela Equação 12 (AL-GHOUTI; DANA, 2020).

$$q_e = \frac{q_{\text{BET}} k_1 C_e}{(1 - k_2 C_e)(1 - k_2 C_e + k_1 C_e)} \quad (12)$$

Onde q_{BET} é a capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1}) e k_1 e k_2 são as constantes do modelo BET (L mg^{-1}).

Esta forma do modelo é considerada uma forma especial do modelo de Langmuir, sendo aplicadas as mesmas considerações (AL-GHOUTI; DANA, 2020).

3.6.2.2.3 Modelo de Redlich-Peterson

É uma combinação dos modelos de Freundlich e Langmuir a três parâmetros, de forma que não segue o ideal de adsorção monocamada. É um modelo versátil que pode ser aplicado em sistemas homo e heterogêneos em amplas faixas de concentração (NASCIMENTO et al., 2014).

O modelo de Redlich-Peterson é descrito pela Equação 13:

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (13)$$

Onde k_R (L mg⁻¹) e a_R (L mg⁻¹)^β são as constantes de Redlich-Peterson e β é o coeficiente de heterogeneidade.

3.7 ADSORVENTES

Em função da natureza do método, os adsorventes ideais devem ser disponíveis em grande escala e ter um baixo custo. O carvão ativado é o principal adsorvente comercial em função de sua versatilidade e fácil regeneração para posterior reutilização, estando disponível em várias formas em função da sua granulometria e aplicação, como pó, pellets e grânulos (SILVA et al., 2017).

Uma ampla gama de adsorventes tem sido desenvolvida para variadas aplicações: sílica gel, alumina ativada, zeólitas e polímeros e resinas sintéticas. Atualmente, estudos concentram-se na aplicação de uma grande variedade de resíduos agropecuários e industriais como potenciais adsorventes, a fim de dar aos mesmos um destino mais nobre e menos custoso que a disposição em aterros (NASCIMENTO et al., 2014).

3.7.1 Carvão Ativado

O carvão ativado (CA) é atualmente o adsorvente mais utilizado para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos. Esta predileção está relacionada as propriedades do material: abundante disponibilidade, grandes áreas superficiais (tipicamente maiores que 400 m² g⁻¹), rede de poros desenvolvida, alta eficiência de remoção sem geração de subprodutos e habilidade de reagir com heteroátomos com o objetivo de incluir grupos funcionais na superfície do material, potencializando suas propriedades (SILVA et al., 2018).

A maioria dos carvões são produzidos em um processo de dois estágios: pirólise e ativação, sendo os materiais naturais os precursores mais utilizados (madeira, turfa, carvão mineral), resultando em um material rico em carbono fixo e uma rede de poros desenvolvida. Com a depleção dos combustíveis fósseis e a preocupação com meio-ambiente, a utilização de recursos renováveis tem atraído

crecente interesse, além de serem alternativas de baixo custo frente às opções convencionais.

3.7.1.1. Pirólise

A pirólise é a termoconversão da biomassa na ausência de oxigênio (também chamada de carbonização), durante a qual os compostos orgânicos são decompostos em uma temperatura ajustável. Comumente, ocorrem as reações de perda de grupos funcionais, condensação intramolecular, aromatização e polimerização (YANG et al., 2007).

O principal produto gerado é o carvão (*biochar*), sólido de carbono fixo com uma estrutura altamente policíclica e aromática, além de substâncias como o bio-óleo e o bio-gás, moléculas que passaram por etapas posteriores de decomposição dando origem a compostos de baixos pesos moleculares (ZHANG et al., 2019).

Os principais parâmetros que influenciam a pirólise são: temperatura de operação, taxa de aquecimento, tempo de residência e tipo de matéria-prima, gerando produtos de diferentes composições e propriedades. Dois processos principais de pirólise são realizados: pirólise rápida e lenta (ZHANG et al., 2019).

A pirólise rápida envolve taxas de aquecimento na faixa de $200\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e curtos tempos de residência (segundos), favorecendo a formação de bio-óleo – até 75% de rendimento (ZHANG et al., 2019).

A pirólise lenta é caracterizada por temperaturas de 300 a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, maximizando o rendimento de carvão em relação ao bio-óleo e gás de síntese (H_2 , CO_2 , CO , hidrocarbonetos). É conduzida sob pressão atmosférica, com longos tempos de residência (maior que uma hora) e pequenas taxas de aquecimento ($5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$). O rendimento de carvão é favorecido por biomassas com alto conteúdo de lignina e grande tamanho de partícula (ZHANG et al., 2019).

3.7.1.2. Ativação

A capacidade de adsorção dos carvões está relacionada diretamente com a sua área superficial, porosidade e presença de grupos funcionais. Com objetivo de potencializar essas características, os carvões são submetidos a uma etapa de

preparação posterior à carbonização, chamada de ativação. Os métodos de ativação podem ser classificados em físicos, químicos e físico-químicos.

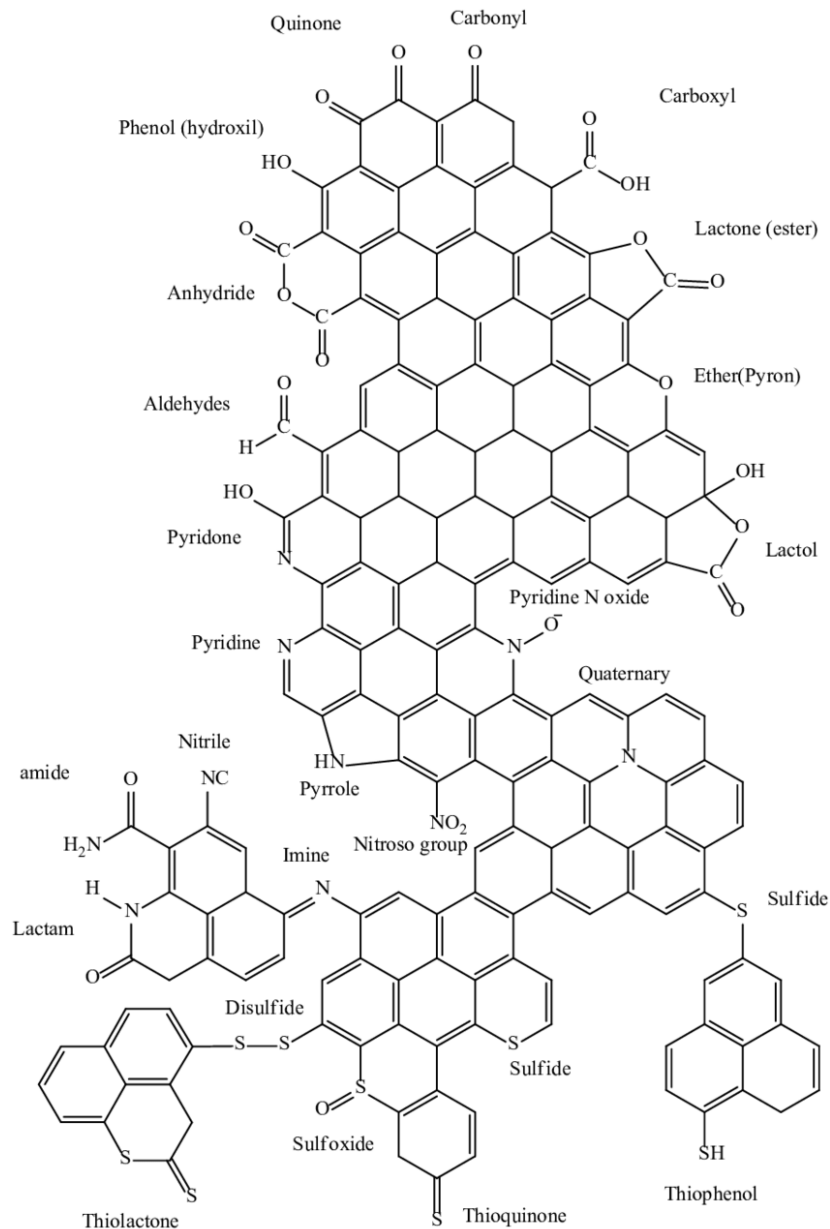
No método de ativação química, o material precursor é emergido e impregnado de soluções de ácidos inorgânicos (fosfórico, nítrico, sulfúrico) e hidróxidos alcalinos (sódio, potássio) e em seguida carbonizado. O principal mecanismo da ativação química é a desidrogenação do precursor, causando a formação de ligações cruzadas entre os carbonos e a criação de poros. Pode ser realizada em baixas temperaturas e curtos períodos de ativação, porém tem a desvantagem de empregar agentes químicos no processo. O agente químico e a proporção utilizada podem afetar as propriedades do material resultante.

Na ativação física, agentes como dióxido de carbono (CO_2) e vapor d'água são utilizados em altas temperaturas, oxidando os átomos de carbono, desenvolvendo os poros do material e levando à geração de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do material. Pode ser realizada em etapa única com a pirólise ou em duas etapas.

Entre as variáveis que podem afetar as propriedades do CA estão o fluxo de gás, a taxa de aquecimento, a temperatura e o tempo de ativação. Como o principal mecanismo de desenvolvimento dos poros é a remoção dos átomos de carbono por gaseificação, a etapa também leva a uma pequena perda de massa do precursor, conhecida como *burn-off*. Maiores tempos e temperaturas de ativação resultam em maior desenvolvimento de poro, até um limite ótimo, a partir do qual ocorre colapso dos poros devido à oxidação excessiva.

Na Figura 10 é possível observar diferentes grupos funcionais que podem estar presentes na superfície dos carvões ativados como resultado dos métodos de ativação.

Figura 10 – Grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado



Fonte: Jahromi e Ghahreman (2019).

3.7.2 Caracterização do Adsorvente

Após a etapa de preparo do carvão ativado, é importante caracterizar o material com objetivo de compreender a sua morfologia, composição e propriedades físico-químicas.

As técnicas normalmente empregadas para caracterizar o biochar são as isotermas de adsorção de nitrogênio, a difração de raios-X (DRX), a espectroscopia

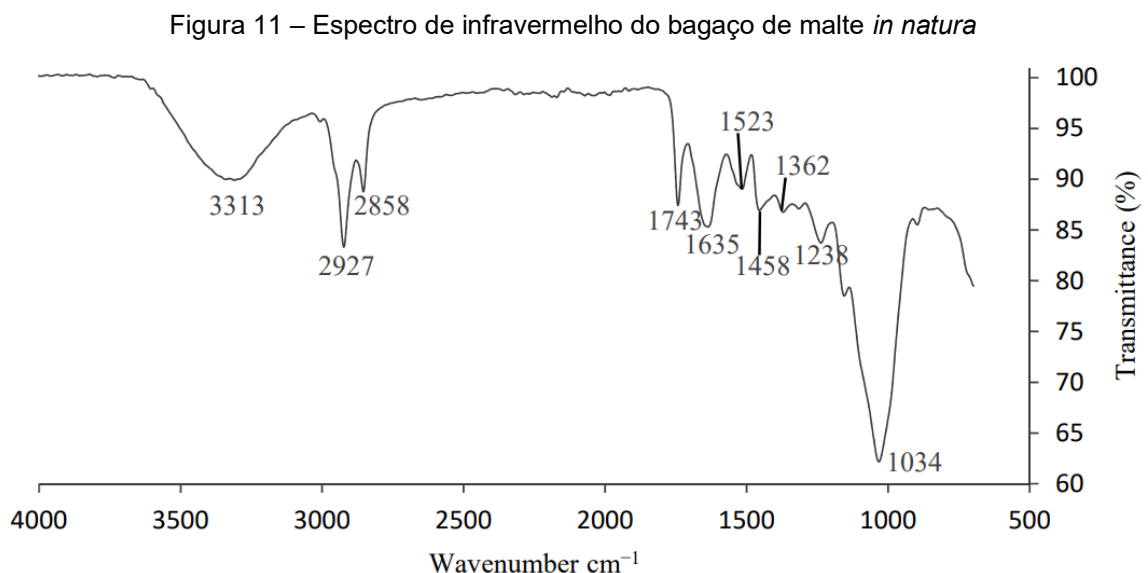
no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV) (MANARIOTIS et al., 2015).

3.7.2.1 Espectroscopia no infravermelho

Ligações covalentes, no geral, absorvem radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético, que corresponde à faixa que envolve frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações. O processo de absorção da radiação no infravermelho pelas moléculas é quantizado e serve para aumentar a amplitude destes movimentos vibracionais das ligações (PAVIA et al., 2010).

Cada tipo de ligação possui sua própria frequência natural de vibração e dois tipos idênticos de ligação em dois compostos diferentes estão em ambientes diferentes, de modo que os padrões de absorções no infravermelho nunca são exatamente idênticos e podem ser utilizados para a caracterização dos grupos funcionais presentes na superfície dos materiais (PAVIA et al., 2010).

Silbir e Goksungur (2019) caracterizaram o bagaço de malte *in natura* através da espectroscopia infravermelho (FTIR). As principais bandas encontradas no espectro (Figura 11) foram atribuídas aos grupos funcionais presentes nas moléculas de hemicelulose, celulose e lignina, polímeros constituintes da parede celular de células vegetais e característicos de fibras naturais.



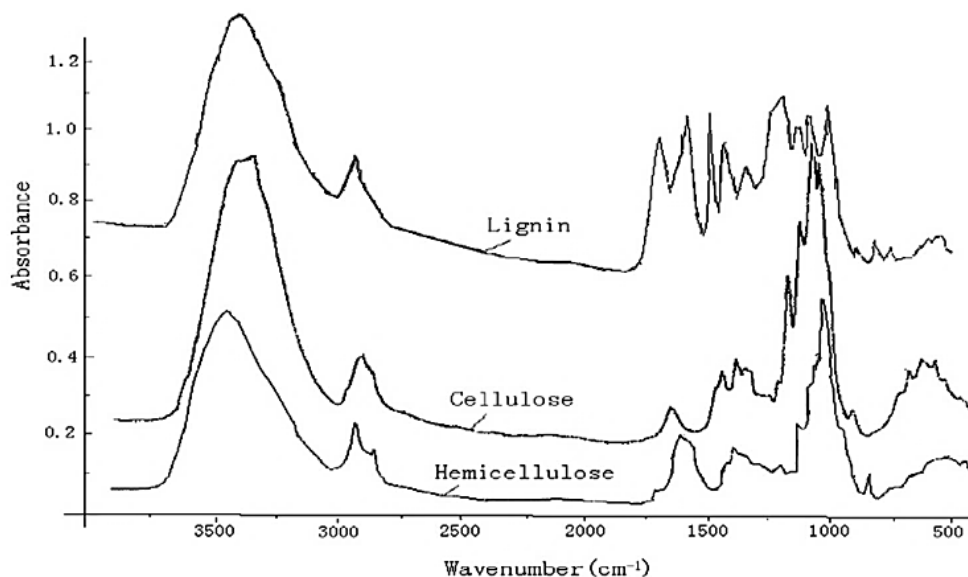
Fonte: Silbir e Goksungur, 2019.

De acordo com a Figura 11, as seguintes bandas podem ser observadas:

- Região de 3313 cm^{-1} : representa os grupos amino e hidroxila;
- Região de 2900 cm^{-1} : atribuída aos estiramentos C–H de modo assimétrico (2927 cm^{-1}) e simétrico (2858 cm^{-1}), referente aos grupos metileno ($-\text{CH}_2-$);
- Região de 1743 cm^{-1} : referente ao estiramento C=O, relacionada aos grupos éster e ácido carboxílico presentes na hemicelulose e na lignina;
- Região de 1635 cm^{-1} : ligações proteicas através do grupo amida;
- Região de 1523 cm^{-1} : banda fraca associada às ligações C=C, relacionadas aos anéis aromáticos da lignina;
- Região de 1361 cm^{-1} : associada com as vibrações de estiramento C=O conjugadas de grupos ácido carboxílico;
- Regiões de 1238 e 1033 cm^{-1} : referente às vibrações de estiramento C–H características da celulose;
- Região inferior a 1000 cm^{-1} : correspondente aos carbonos aromáticos.

Em comparação, Yang et al. (2007) realizaram a análise de infravermelho separadamente de amostras comerciais de hemicelulose, celulose e lignina (Figura 12). As bandas observadas foram condizentes com os resultados obtidos por Silbir e Goksungur (2019), confirmando que as três substâncias são os principais constituintes do bagaço de malte *in natura*.

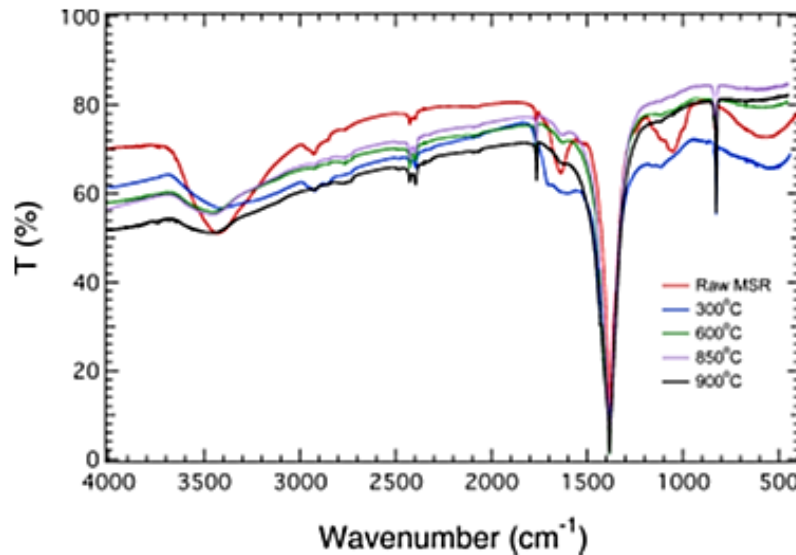
Figura 12 – Espectros de infravermelho dos principais constituintes do bagaço de malte



Fonte: Yang et al (2007).

Manariotis et al. (2015) demonstraram que, conforme o aumento da temperatura de pirólise, os grupos funcionais relacionados ao bagaço de malte são progressivamente perdidos. Os espectros referentes ao bagaço de malte *in natura* (raw MSR) e pirolisado em diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Espectros de infravermelho de bagaço de malte *in natura* e pirolisado



Fonte: Manariotis et al (2015).

A diminuição na banda na região de 3400 cm^{-1} mostra a diminuição da água ligada com o aumento da temperatura de pirólise. As bandas em 2900 cm^{-1} referentes a presença de estiramento C-H alifático também foram perdidas em temperaturas acima de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, bem como na região de 1600 cm^{-1} , referente ao grupo carbonila (C=O). A banda na região de 800 cm^{-1} que permaneceu em toda a faixa de temperatura de pirólise é definida por estruturas aromáticas mono e policíclicas.

Este perfil demonstra não somente a perda dos funcionais em função da decomposição do material bem como a formação de um material altamente aromático. Essa característica implica em uma alta estabilidade e mudança de polaridade, com o aumento da hidrofobicidade (ZHANG et al., 2019)

O perfil espectroscópico encontrado é explicado pelos resultados das análises gravimétricas de Yang et al. (2007). A decomposição da hemicelulose ocorre em 220 a $315\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa máxima de perda em $268\text{ }^{\circ}\text{C}$, deixando resíduo sólido de $\sim 20\%$ em $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. A pirólise celulose inicia em $315\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa máxima em $355\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo quase totalmente pirolisada após $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. A decomposição da lignina ocorre lentamente na faixa de 100 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, deixando um resíduo de $\sim 46\%$.

3.7.2.2 Difração de raios-x

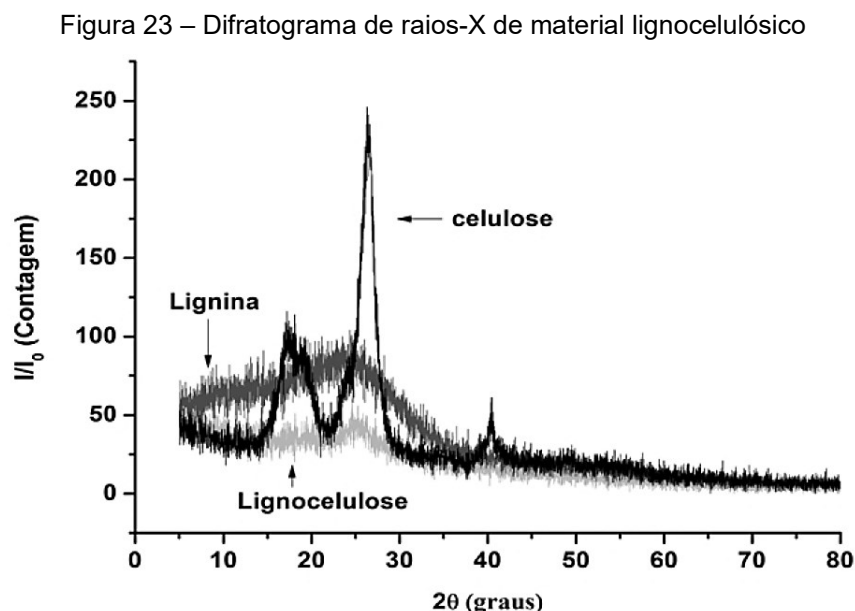
Na maior parte dos sólidos os átomos estão arranjados periodicamente no espaço. Esta ordenação é chamada de plano cristalino. Quando um feixe de raios-X incide sobre um material, interage com os elétrons dos átomos presentes neste e é espalhado, fenômeno conhecido como difração de raios X (ALBERS et al., 2002).

A técnica de difração de raios X baseia-se na incidência de radiação proveniente de uma fonte sobre uma amostra e na detecção dos fótons difratados (feixe). O ângulo de difração do feixe está diretamente relacionado à distância entre os planos cristalinos (ALBERS et al., 2002).

O perfil ou padrão difratométrico é característico de cada fase cristalina, sendo possível a sua identificação. Um perfil composto de picos estreitos e agudos caracterizam um material, enquanto em materiais de baixa ordem cristalina (amorfos), o difratograma tende a apresentar picos largos (WANG; WANG, 2007).

Em materiais lignocelulósicos, como o bagaço de malte, que possuem fases com diferentes constituições químicas não é possível determinação do grau de cristalinidade (NASCIMENTO et al., 2014).

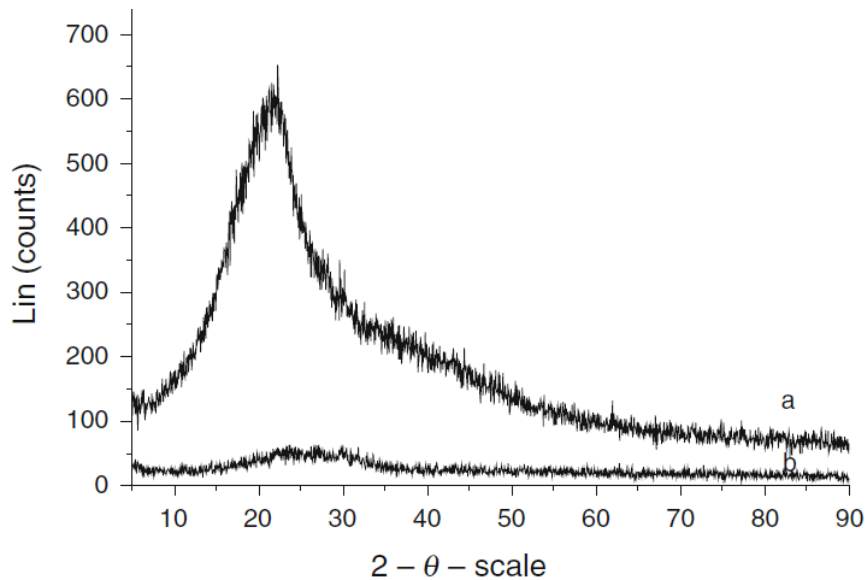
Nascimento et al. (2014) apresentaram um difratograma de material lignocelulósico (Figura 14), onde é possível diferenciar os padrões de difração dos principais componentes. Observa-se a maior cristalinidade da celulose em comparação com os perfis da lignina e da lignocelulose.



Fonte: Nascimento et al. (2014).

Liñán-Montes et al. (2014) utilizaram a técnica de difração de raios-X (DRX) para caracterizar o bagaço de malte (Figura 15). O padrão de difração mostrou um pico de difração largo em cerca de 22° (2θ), correspondente à estrutura da celulose. Quando queimada na temperatura de 500°C sob atmosfera de oxigênio, somente um pico largo e raso foi observado, característico de uma estrutura amorfa.

Figura 15 – Difratoograma de raios-X de bagaço de malte *in natura* e pirolisado



Fonte: LIÑÁN-MONTES et al., 2014.

Legenda: (a) bagaço in natura; (b) bagaço pirolisado.

3.7.2.3 Número de iodo

Expressa a quantidade de iodo que é adsorvida pelo carvão ativado pulverizado, em $\text{mg I}_2 \text{ g}_{\text{CA}}^{-1}$. Indica a capacidade de adsorção de moléculas de pequena massa molecular e está relacionado à presença de microporosidade (Moletta, 2011).

Conforme a norma NBR 11834 (ABNT, 1991), o carvão ativado pulverizado utilizado na adsorção de impurezas no tratamento de água para abastecimento público deve possuir um número de iodo mínimo de $600 \text{ mg I}_2 \text{ g}^{-1}$.

O número de iodo, isoladamente, não é um bom indicador da capacidade de adsorção de materiais adsorventes, devendo ser avaliado juntamente com os valores de distribuição e volume de poros e do sistema adsorbato-adsorvente (MÜLLER, 2009).

3.7.2.4 Ponto de carga zero

Materiais adsorventes são caracterizados por possuírem cargas positivas e negativas em sua superfície. A carga superficial líquida dessas partículas varia em função do pH do meio. O pH no qual a carga superficial líquida é igual a zero, ou seja, há equilíbrio entre sítios positivos e negativos, é chamado de ponto de carga zero ou pH_{PZC} , resultando em uma superfície neutra. No carvão ativado, o pH_{PZC} pode variar em função do predomínio de diferentes grupos funcionais.

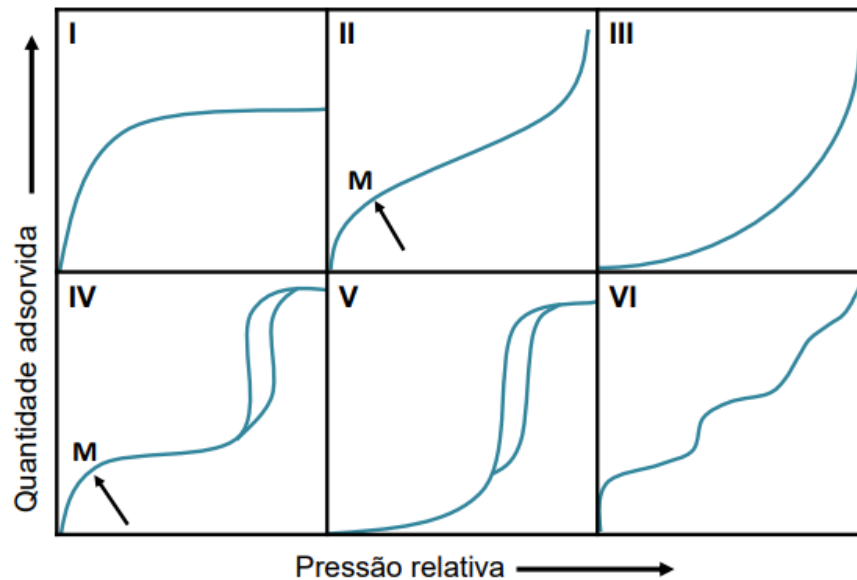
3.7.2.5 Adsorção de gases

A adsorção de gases permite determinar a área superficial específica do material, a distribuição e o tamanho de poros. Esta técnica segue a teoria de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938): uma expansão da teoria de Langmuir que admite a formação de multicamadas de adsorbato na superfície do adsorvente. As moléculas nas camadas inferiores atuam como sítios para absorção de moléculas nas camadas superiores, de modo que todas as camadas estejam em equilíbrio, que é calculado individualmente.

3.7.2.5.1 Isotermas de adsorção

Segundo a teoria de BET, a IUPAC (2015) prevê que as isotermas de fisissorção de gases são divididas em seis tipos (Figura 16), variando conforme as estruturas porosas dos materiais.

Figura 16 – Tipos de isotermas de adsorção de gases



Fonte: Araújo, 2017.

As isotermas reversíveis do Tipo I são típicas de materiais microporosos com baixa área superficial (certos carvões ativados, zeólitas), sendo também associadas ao modelo de Langmuir para adsorção aquosa. São côncavas em relação ao eixo da pressão relativa, de modo que a quantidade de gás adsorvida aumenta até o patamar de saturação, que é governado pelo acesso aos poros ao invés da área interna superficial. A rápida adsorção em baixas pressões é resultado de interações adsorbato-adsorvente (IUPAC, 2015).

A isoterma do Tipo 2, também reversível, é resultado da fisissorção de gases em adsorvente macro ou não-porosos, onde observa-se o preenchimento da monocamada e o início da adsorção em multicamadas (ponto M), de modo que a espessura camada adsorvida cresce sem limite (IUPAC, 2015).

A isoterma do Tipo 3 é semelhante ao Tipo 2, porém não é possível observar a formação de uma monocamada. As interações adsorbato-adsorvente são relativamente fracas e as moléculas de adsorbato aglomeram-se nos sítios mais favoráveis. A quantidade adsorvida é finita na pressão de saturação (IUPAC, 2015)..

A isoterma do Tipo IV é característica de materiais mesoporosos, como adsorventes industriais. Neles, a adsorção é determinada pelas interações adsorbato-adsorvente e entre as moléculas na fase condensada. A adsorção mono-multicamada segue o mesmo comportamento do Tipo 2, seguida de condensação no poro. A histerese ocorre quando o poro excede o diâmetro crítico, que é dependente do

sistema adsorptivo e da temperatura (ex.: para adsorção de nitrogênio em poros cilíndricos a 77 K, a histerese começa em poros de 4 nm). Para adsorventes com poros de menor diâmetro, a isoterma é completamente reversível (IUPAC, 2015).

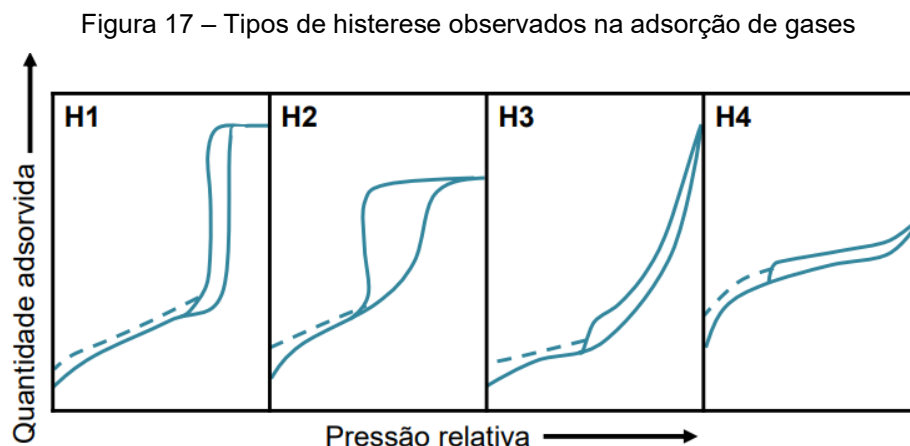
As isotermas do Tipo V têm curvatura similar ao Tipo 3, comportamento atribuído às fracas interações adsorvente-adsorbato. Em pressões maiores, a aglomeração molecular é seguida pelo preenchimento do poro (IUPAC, 2015).

Por fim, a isoterma do Tipo VI representa a adsorção em uma superfície não-porosa altamente uniforme, de modo a altura de cada degrau corresponde a capacidade de cada camada (IUPAC, 2015).

3.7.2.5.2 Fenômeno de histerese

Os fenômenos de histerese, localizados na faixa de multicamada das isotermas de fisissorção, são geralmente associados com condensação capilar. Podem ser atribuídos à metaestabilidade da multicamada adsorvida em materiais com poros abertos simples ou efeitos de rede em estruturas porosas complexas, como obstrução de poros.

São categorizados quatro tipos de histerese (IUPAC), que podem ser observados na Figura 17.



Fonte: Araújo, 2017.

A histerese do Tipo H1 é encontrada em materiais que exibem distribuição de mesoporos. Os efeitos de rede são mínimos e a curva íngreme de adsorção é sinal de condensação atrasada. O Tipo H2 é relacionado a estruturas de poro complexas, onde os efeitos de rede são importantes. O formato íngreme da curva de dessorção

pode ser atribuída à obstrução de poros. A histerese do Tipo H3 não apresenta limite de adsorção e é característica de redes de macroporos não totalmente preenchidos com condensado. Similar ao Tipo H3, a histerese do Tipo H4 apresenta grande adsorção em baixas pressões, associada ao preenchimento de microporos. As curvas do Tipo H4 são geralmente encontradas em carvões micro-mesoporosos (IUPAC, 2015).

3.7.3. Bagaço de Malte como Precursor do Carvão Ativado

Uma grande seleção de precursores tem sido estudada no processo de pirólise, consistindo principalmente de resíduos agropecuários: bambu, sabugo de milho, palha de milho, cascas de trigo, arroz, bagaço de cana-de-açúcar, estrume bovino e suíno, lascas de bordo, carvalho e eucalipto (MANARIOTIS et al., 2015). No Brasil, uma matéria-prima produzida em grandes quantidades é o bagaço de malte.

A principal origem do bagaço de malte vem da fabricação de bebidas. Neste processo, os grãos de malte são macerados, adicionados de água e aquecidos para liberação do amido e outros constituintes. O caldo resultante é filtrado para retirada da fração insolúvel (cascas, farelos, proteínas) e segue para dornas de fermentação (MUSSATTO et al., 2006). A fração sólida não-degradada que resulta é o principal subproduto deste processo, sendo chamada de bagaço de malte (ALIYU; BALA, 2011). Calcula-se que 100 kg de grãos de cevada resultam em 170 kg de bagaço de malte úmido (com cerca de 80 a 80% de umidade) (MUSSATTO et al., 2006).

A composição quantitativa da biomassa varia de acordo com a fonte utilizada (milho, trigo, centeio, cevada, etc), o período da colheita, variedade, condições de maltagem e o tipo de processo empregado na produção das bebidas. Quando não há indicação, é subentendido que o malte é obtido a partir da cevada (SILBIR; GOKSUNGUR, 2019).

O consumo mundial de cerveja no ano de 2018 foi de 191 bilhões de litros, com um crescimento de 0,6% sobre o ano anterior. O Brasil foi o terceiro maior produtor, com mais de 14 bilhões de litros e crescimento de 1,0% sobre 2017, correspondendo a uma participação de 7,4% sobre o mercado mundial (KIRIN HOLDINGS, 2019).

O bagaço de malte produzido a partir da cevada é composto principalmente da casca do cereal. A sua composição química, em base seca, inclui majoritariamente

polissacarídeos (hemicelulose, celulose e amido) e lignina, além de cinzas, proteínas e gorduras (YANG et al., 2007).

O grande conteúdo de fibras e proteínas fez com que o principal destino do bagaço de malte fosse a fabricação de rações animais (YANG et al., 2007). Esforços têm sido concentrados no estudo de produtos de maior valor agregado a partir deste material. A utilização como meio de crescimento para microrganismos e produção de químicos como bioetanol, ácido láctico, xilitol e enzimas, extração de ácidos hidroxicinâmicos e uso como adsorvente no tratamento de efluentes são algumas das aplicações propostas (ALIYU; BALA, 2011).

A aplicação do bagaço de malte como adsorvente tem como vantagem a simplicidade da técnica, sendo um material que atende aos requisitos para ser empregado em escala industrial: ampla avaliabilidade e baixo custo. As propriedades do bagaço de malte podem ainda ser aprimoradas através da conversão termoquímica sob atmosfera inerte (pirólise). O material resultante da pirólise é o carvão, também chamado de *biochar* para evidenciar a sua origem (YANG et al., 2007).

Por outro lado, a pirólise também produz produtos de grande interesse: bio-óleo e bio-gás, que podem ser empregados na fabricação de produtos químicos ou como combustíveis alternativos para geração de energia, reduzindo as grandes distâncias no transporte de combustíveis e, conseqüentemente, o custo e a pegada de carbono dos mesmos (GONÇALVES et al., 2017).

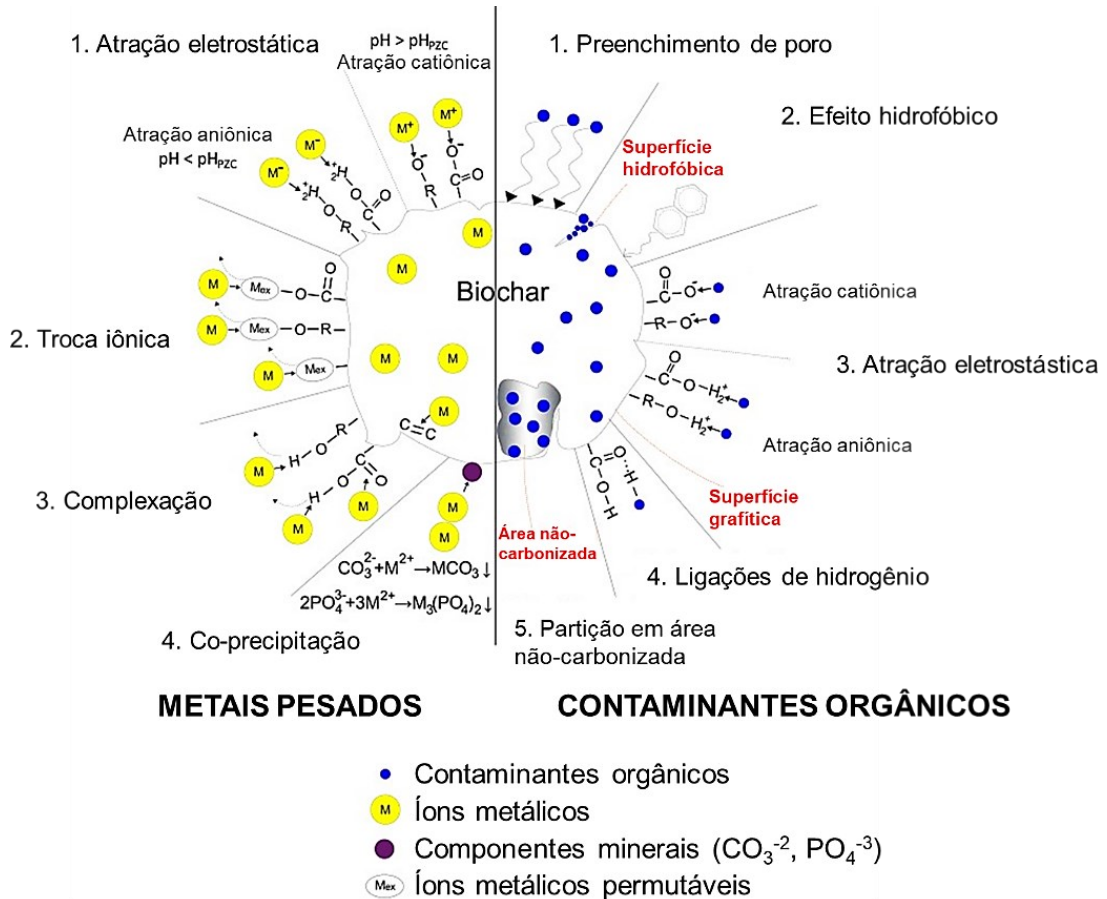
3.8 APLICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO DE MALTE PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

O *biochar*, em função de propriedades como porosidade, grande área superficial específica e riqueza de grupos funcionais (como hidroxilas, carbonilas e quinolinas fenólicas, carboxilas e cargas negativas), tem excelente performance como adsorvente. Quando combinadas com as suas vantagens dos pontos de vista financeiro e ambiental, pode ser considerado um material promissor na remoção de poluentes de efluentes, substituindo carvões produzidos a partir de fontes não-renováveis (YINXIN, 2015).

A técnica pode ser utilizada para tratar efluentes contendo metais, íons inorgânicos, poluentes orgânicos (corantes, pesticidas, fármacos, produtos de higiene pessoal, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos), nanoparticulados e outros

contaminantes. Os mecanismos de sorção no biochar variam em função da espécie química e estão esquematizados na Figura 18 (WANG et al., 2020).

Figura 18 – Mecanismos de sorção de contaminantes no biochar



Fonte: adaptado de Wang et al., 2020.

A Tabela 4 apresenta uma rápida revisão na literatura concernindo o tema remoção de poluentes variados por meio da técnica de adsorção em biochar produzido a partir do bagaço de malte. Por se tratar de um material novo, os estudos ainda são recentes.

Tabela 3 – Estudos empregando biochar produzido a partir do bagaço de malte como adsorvente

Referência	Adsorvente e método de produção	Adsorbato	Resultados
Boutsika, Karapanagioti e Manariotis (2013)	- Bagaço de malte - Pirólise sob N ₂ , 1 h a 850 °C	Metal pesado: Hg(II)	q _{max} =103,0 mg g ⁻¹
Valili et al. (2013)	- Bagaço de malte - Pirólise sob N ₂ , 1 h a 300 °C	Hidrocarboneto: Fenantreno	k _{Fr} =38,0 (mg kg ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}
Machado et al. (2020)	- Bagaço de malte - Pirólise sob N ₂ , 10 min a 500 ° - Ativação sob CO ₂ , 50 min a 900 °C	Hidrocarboneto: 2-clorofenol	q _{max} =26,7 mg g ⁻¹
Franciski et al. (2018)	- Bagaço de malte - Pirólise sob N ₂ , 1 h a 800 °C - Ativação sob CO ₂ , 1 h a 900 °C	Corante: azul de metileno	q _m =161,0 mg g ⁻¹
Lopes et al. (2021)	- Bagaço de malte - Pirólise 500 °C 2h N ₂ - Ativação 841 °C 82 min vapor d'água	Corante: amarelo crepúsculo	q _m =166,1 mg g ⁻¹
Araújo et al. (2020)	- Bagaço de malte - Carbonização hidrotérmica, 220 °C a 16 h - Ativação KOH + 1 h sob N ₂ a 800°	Fármaco: acetaminofeno	q _m =318,0 mg g ⁻¹
Zhang e Wang (2016)	- Bagaço de malte - Carbonização sob ar, 2h a 700 °C	Mineral: NH ₄ ⁺	R = 79,2% (C ₀ =100 mg L ⁻¹ NH ₄ ⁺)

Entre os principais efluentes estudados estão os metais-pesados, que podem ser eficientemente tratados em função da interação com os grupos funcionais abundantes na superfície do carvão, e compostos orgânicos como corantes e pesticidas, tirando vantagem das interações π - π com a estrutura aromática (ZHANG et al., 2019).

Por outro lado, a remoção de fármacos de águas ainda é pouco explorada, consoante com o histórico recente das pesquisas sobre a ocorrência destes compostos no ambiente (YAO et al., 2012; LUJÁN-FACUNDO et al., 2019). Para este grupo de compostos, as pesquisas concentram-se em grupos como antibióticos – sulfametoxazol (YAO et al., 2012), ciprofloxacino (ZHANG et al., 2017), tetraciclina (ZHANG et al., 2020); e anti-inflamatórios – ibuprofeno (JANG et al., 2013), nimesulida (SELLAOUI et al. 2017), diclofenaco (FRANCO, et al. 2018).

Diante do exposto, a adsorção de losartana potássica e besilato de anlodipino mostra-se um tema que ainda carece de estudos, justificando a realização deste trabalho pelos pontos de visto ambiental e financeiro.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O resíduo cervejeiro empregado nos estudos foi cedido por uma indústria cervejeira do oeste do estado do Paraná, Brasil. Por apresentar grande conteúdo de umidade, o material foi seco em estufa com circulação de ar (Solab - model SL.102/125) sob temperatura de 105 °C durante 24 horas. Ao final, foram obtidos cerca de 2 kg de bagaço seco, que foi armazenado em recipiente plástico ao abrigo de luz. O bagaço de malte seco será denominado BMS.

Os fármacos anti-hipertensivos empregados nos ensaios (besilato de anlodipino e losartana potássica) foram cedidos por uma indústria farmacêutica do Paraná, com grau de pureza farmacêutico e teor maior que 99%.

As informações físico-químicas dos fármacos estão sumarizadas na Tabela 5. Para efeitos de leitura, neste trabalho os fármacos foram abreviados como ADB (besilato de anlodipino) e LP (losartana potássica).

Tabela 4 – Informações gerais das substâncias besilato de anlodipino e losartana potássica

	Besilato de anlodipino	Losartana potássica
Nome químico	3-oxo-etil-5-oxo-metil (±)-2-[(2-aminoetoxi)metil]-4-(o-chlorofenil)-1,4-diidro-6-metil-3,5-piridinodicarboxilato, monobenzenossulfonato	(2-butil-4-cloro-1-[[2'-(1H-tetrazol-5-il)bifenil-4-il]metil]-1H-imidazol-5-il)metanol, sal potássico
Fórmula química	C ₂₀ H ₂₅ ClN ₂ O ₅ . C ₆ H ₆ O ₃ S	C ₂₂ H ₂₂ ClKN ₆ O
Massa molecular	408,9 (base); 567,1 (sal)	461,0
CAS n°:	111470-99-6	124750-99-8
Aparência	Pó branco	Pó cristalino branco
Solubilidade	Solúvel em água e etanol	Solúvel em água e etanol
pK _a	9,02	2,95; 4,25
log P	3,17	1,19

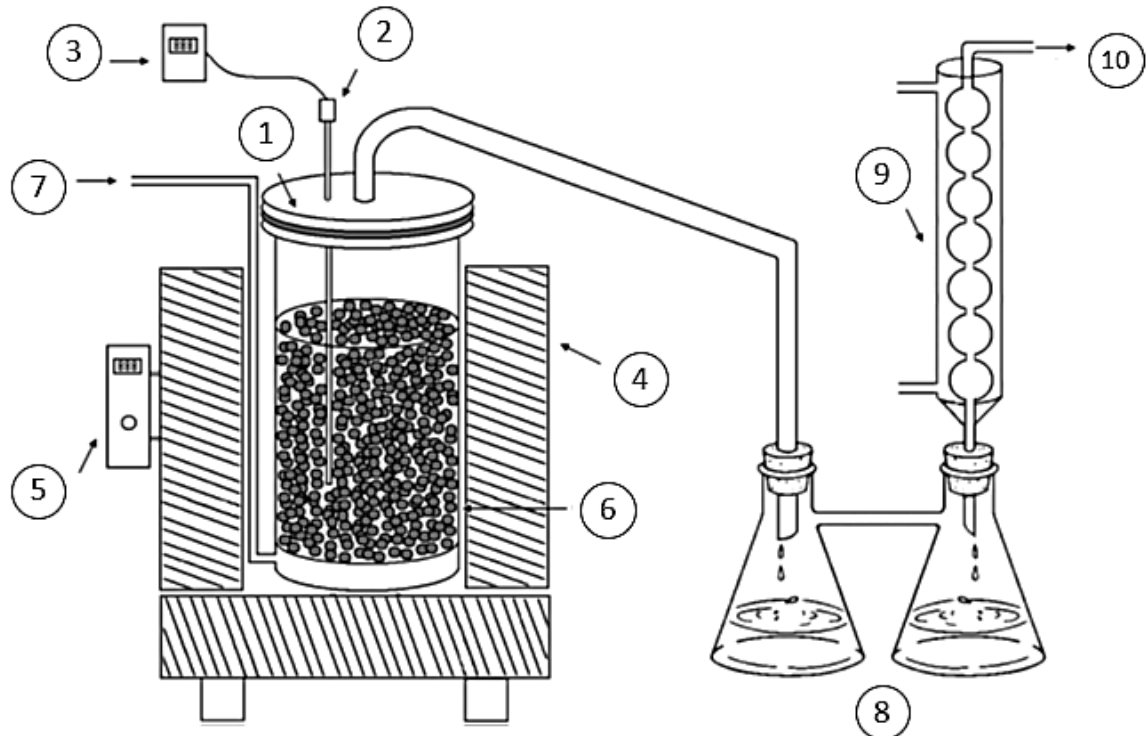
Fonte: *Pubchem*, 2020.

Preparou-se soluções-estoque de cada fármaco em água destilada na concentração de 1000 mg L⁻¹. As soluções-teste foram então preparadas a partir destas através de diluição em água com pH corrigido com soluções de 0,05 mol L⁻¹ de NaOH e HCl (quando necessário).

4.2 MÓDULO EXPERIMENTAL DE PIRÓLISE

Os ensaios de pirólise e ativação foram executados em um módulo experimental esquematizado na Figura 19.

Figura 19 – Módulo de pirólise esquematizado



Fonte: Gonçalves et al. (2017).

Legenda: 1 – vedação do reator, 2 – poço do termopar, 3 – controlador do termopar, 4 – forno de mufla, 5 – controle de temperatura, 6 – reator, 7 – alimentação de gases (N_2 ou CO_2), 8 – sistema de kitassatos, 9 – condensador, 10 – saída da fase gasosa.

O módulo consiste de um forno de mufla isolado termicamente (4) com controle de temperatura (5), um reator cilíndrico de aço inoxidável (6) de 75 mm de diâmetro e 300 mm de altura com sistema de vedamento (1) e um sistema de injeção e controle de gases alimentado por cilindros de N_2 e CO_2 (7). A temperatura dos ensaios foi monitorada através de um termopar (3) introduzido no interior do reator (2).

A fração fluida liberada pela operação é conduzida através de um condensador acoplado a um sistema de kitassatos (8). Nestes é coletada a fase líquida condensada (9), enquanto a fase gasosa é liberada para o ambiente (10).

4.3 PRODUÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente utilizado foi produzido pela técnica de pirólise a seco. O processo foi executado em duas etapas: a pirólise do bagaço de malte para formação do biochar e posterior ativação utilizando CO₂, podendo ser visualizado no fluxograma da Figura 14. As condições foram baseadas nos estudos de Gonçalves et al (2017).

4.3.1 Pirólise

Na etapa de pirólise, aproximadamente 80 g de BMS foram transferidos para o reator, que foi fechado e colocado sob fluxo de 150 mL min⁻¹ de N₂ durante 5 minutos para retirada do ar ambiente. Ainda sob fluxo de N₂, o reator foi inserido no forno de mufla e aquecido a uma taxa de 15 °C min⁻¹. O aquecimento se deu até o interior do reator atingir uma temperatura de 850 °C, mantendo-se essas condições durante uma hora. Após a pirólise, o reator foi retirado do forno e as amostras foram resfriadas sob fluxo de N₂ até o interior do reator atingir uma temperatura inferior a 100 °C, quando o reator foi aberto. As amostras em temperatura ambiente foram pesadas e reservadas.

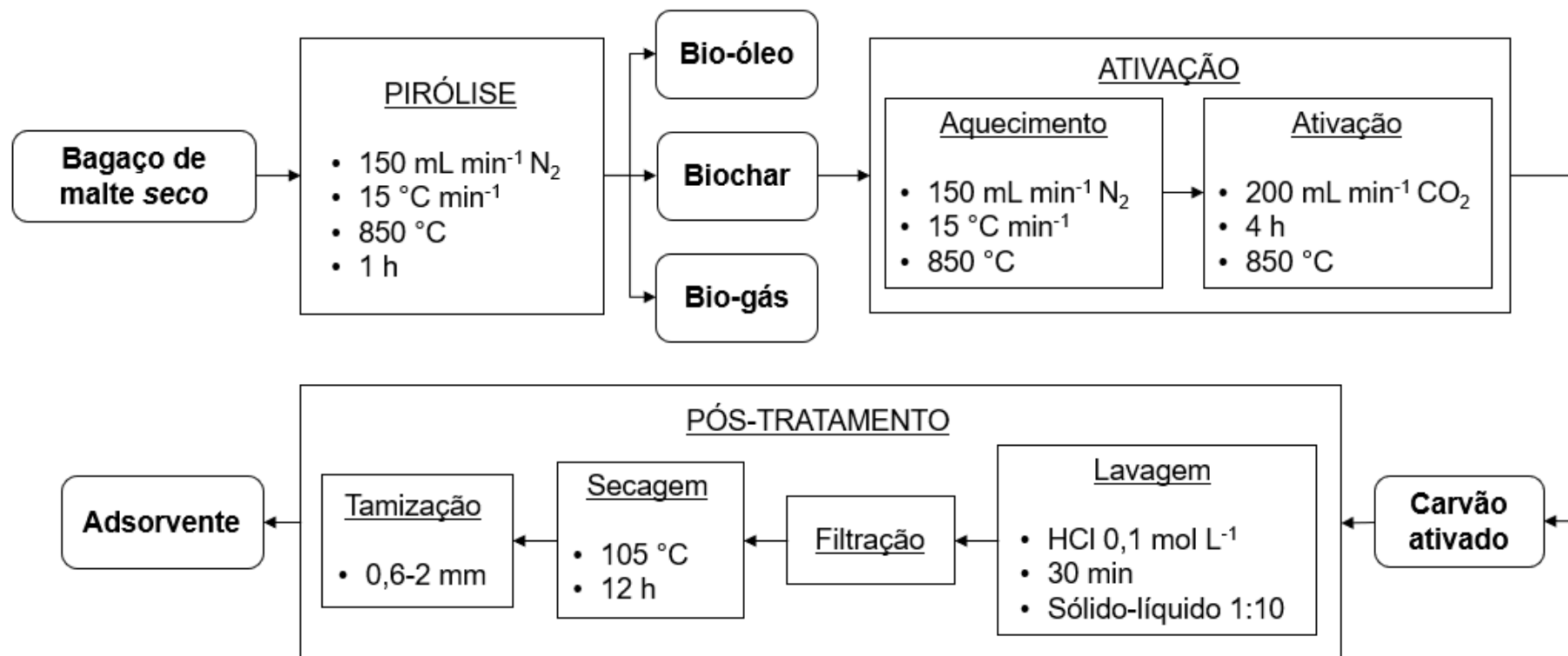
Os rendimentos de líquido e sólido foram calculados através das Equações 16 e 17, onde m é a massa de material utilizado/obtido. A partir destes, o rendimento de gases foi obtido através do balanço de massa (Equação 18).

$$\text{Biochar (\%)} = \left(\frac{m_{\text{carvão}}}{m_{\text{bagaço}}} \right) * 100 \quad (16)$$

$$\text{Líquido (\%)} = \left(\frac{m_{\text{líquido}}}{m_{\text{bagaço}}} \right) * 100 \quad (17)$$

$$\text{Gases (\%)} = 100 - \text{biochar (\%)} - \text{fração líquida (\%)} \quad (18)$$

Figura 20 – Processo de produção do carvão ativado a partir do bagaço de malte



Fonte: Autoria própria, 2020.

Um total de dez bateladas foi realizado. As frações sólida (biochar) e líquida (bio-óleo) obtidas foram homogeneizadas e reservadas em frascos de polietileno e vidro âmbar, respectivamente.

4.3.2 Ativação

Para a etapa de ativação, cerca de 56 g de biochar foram transferidos para o reator e aquecidos até 850 °C a uma taxa de 15 °C min⁻¹ sob fluxo de 150 mL min⁻¹ de N₂. Atingida a temperatura, substituiu-se o N₂ por um fluxo de 200 mL min⁻¹ de CO₂, mantendo o sistema nessas condições por quatro horas. Após a ativação, retirou-se o reator do forno e retornou-se o fluxo de N₂ até o interior do reator atingir uma temperatura inferior a 100 °C. As amostras em temperatura ambiente foram pesadas para o cálculo da perda de massa resultante da ativação (*burn-off*).

Os cálculos de *burn-off* e rendimento global foram dados pelas Equações 19 e 20, respectivamente. Foram realizadas quatro bateladas de ativação.

$$\text{Burn - off (\%)} = \left(\frac{m_{\text{carvão pirolisado}} - m_{\text{carvão ativado}}}{m_{\text{carvão pirolisado}}} \right) * 100 \quad (19)$$

$$\text{Rendimento carvão ativado (\%)} = \left(\frac{m_{\text{carvão ativado}}}{m_{\text{bagaço}}} \right) * 100 \quad (20)$$

4.3.3 Pós-tratamento

O produto resultante das ativações foi homogeneizado e lavado em uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ na proporção de 1:10 sólido-líquido. A lavagem foi feita durante 30 minutos sob agitação. Ao final, o carvão separado da solução por filtração, lavando-se o carvão com água destilada até o filtrado atingir pH 5,0. O produto sólido foi seco em estufa com circulação de ar sob temperatura de 105 °C durante aproximadamente 12 horas e posteriormente tamizado utilizando peneiras de tamanho 0,6 e 2,0 mm. Este produto foi chamado de carvão ativado (CA).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

4.4.1 Determinação da umidade

Para determinação do conteúdo de umidade do CA, realizou-se o ensaio de secagem do produto final. Utilizando placas de petri previamente dessecadas, secou-se as amostras em estufa à 105 °C até peso constante. O ensaio foi realizado em triplicata utilizando 2,0 g de amostra. O teor de umidade foi calculado através da Equação 21.

$$Umidade (\%) = \left(1 - \frac{m_{seco}}{m_{úmido}}\right) * 100 \quad (21)$$

Onde m_{seco} e $m_{úmido}$ são as massas de carvão ativado seco e úmido em gramas, respectivamente.

4.4.2 Espectroscopia infravermelho

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi a técnica utilizada principalmente com objetivo de identificar os grupos funcionais na superfície do material, que podem funcionar como sítios de adsorção.

O carvão ativado foi pulverizado com grau e pistilo, misturado em brometo de potássio (KBr) na proporção de 0,01% em massa e prensado em pastilhas. A varredura foi realizada no Espectrofotômetro Perkin-Elmer – Spectrum 65, nos comprimentos de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e 40 acumulações.

4.4.3 Difração de Raios-X

O difratograma da amostra foi obtido utilizando um difratômetro de raios X de bancada da marca Rigaku, modelo Miniflex, equipado com ânodo de cobre. A análise foi realizada sob corrente de 15 mA, tensão de 40 kV, com varredura de 2 a 100 °(2 θ) e taxa de 10° (2 θ) por minuto.

4.4.4 Fisissorção de Nitrogênio

A caracterização da superfície e porosidade do carvão ativado foi realizada através da adsorção de N_2 . A amostra foi previamente seca em estufa por 24 h a 100 °C e submetida a um pré-tratamento a 250 °C por 4 h sob vácuo para retirada de toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. Em seguida, realizou-se os ensaios de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 utilizando o analisador Nova 2000e da Quantachrome. Calculou-se a área superficial específica do carvão ativado através do modelo de BET e o volume de poros por meio do método BJH.

4.4.5 Determinação do Número de Iodo

O número de iodo do carvão ativado foi determinado por meio do método descrito na norma NBR 12073 (ABNT, 1991). O carvão ativado foi pulverizado até passar pela peneira ABNT nº 325 e seco em estufa a 105 °C durante 3 horas. Uma quantia de 1 g do carvão pulverizado foi transferida para um frasco de Erlenmeyer, onde acrescentou-se 10 mL de solução de ácido clorídrico 1:5. A suspensão foi agitada e colocada em chapa quente até ebulição. Adicionou-se volumetricamente 100 mL de solução de iodo 0,1 N e agitou-se vigorosamente, filtrando em seguida com papel filtro qualitativo. Titulou-se o filtrado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N. Os ensaios foram realizados em triplicata.

4.4.6 Ponto de Carga Zero

A determinação do ponto de carga zero do carvão foi realizada com base na metodologia apresentada por Carabineiro et al (2012). Volumes de 50 mL de uma solução 0,01 mol L⁻¹ de cloreto de sódio (NaCl) foram colocados em frascos de Erlenmeyer, ajustando o pH de cada um para valores de 2,5 até 12,0 com o uso de soluções 0,1 mol L⁻¹ de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH). Em seguida, acrescentou-se em cada frasco 0,2 g de carvão ativado, mantendo sob agitação de 150 rpm e temperatura ambiente durante 24 horas. Ao final do intervalo, mediu-se o pH da suspensão. O estudo foi realizado em triplicata.

4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

O carvão ativado produzido a partir do bagaço de malte foi aplicado como adsorvente para remoção de fármacos de soluções. Todos os ensaios foram realizados em batelada em shaker de bancada com controle de temperatura, ao abrigo da luz e empregando uma taxa de agitação de 150 rpm, com objetivo de minimizar os efeitos da resistência da difusão no filme. Ao final dos testes, a fase sólida foi separada da fase líquida por centrifugação.

4.5.1 Estudo da Dosagem de Adsorvente

O primeiro parâmetro a ser investigado foi o da dosagem, variando-se a massa de adsorvente em função de um volume fixo de 50 mL de adsorbato de concentração de 100 mg L⁻¹. Foram testadas dosagens de 0,25 a 10 g L⁻¹.

Os ensaios foram feitos sob temperatura de 25 °C durante 24 horas em pH 7,0. A eficiência de remoção foi determinada pela Equação 22, onde C₀ e C_t são, respectivamente, as concentrações inicial e final da fase líquida (mg L⁻¹).

$$R (\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) * 100 \quad (22)$$

4.5.2 Efeito do pH

Partindo da proporção de adsorvente escolhida no estudo anterior para cada fármaco, realizou-se o estudo da influência do pH da solução na adsorção. Mantendo as mesmas condições do teste anterior, variando apenas o pH das soluções de 2,0 a 12,0. Ao final, determinou-se novamente o percentual de remoção através da equação 22.

4.5.3 Estudos Cinéticos

Mantendo as mesmas condições dos ensaios anteriores e empregando o pH selecionado para cada curva, avaliou-se o tempo de contato até 96 horas, nas concentrações de fármaco de 50, 100, 200 e 300 mg L⁻¹. A capacidade de adsorção

no tempo t foi determinada pela Equação 23, onde q_t representa a capacidade de adsorção no tempo t , V o volume de solução utilizado (L) e m a massa de adsorvente (g). Os dados foram ajustados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich, conforme as Equações 3, 6 e 8.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (23)$$

4.5.4 Estudos do Equilíbrio

A partir dos dados cinéticos no tempo de equilíbrio nas quatro concentrações, montou-se uma isoterma de equilíbrio para cada fármaco. Os dados foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, BET e Redlich-Peterson, de acordo com as Equações 9, 11, 12 e 13.

4.5.5 Quantificação dos Analitos

A quantificação dos fármacos em solução foi baseada nas metodologias propostas por Kavathia et al. (2013) para o Besilato de anlodipino, e por Bonfilio et al. (2010) para a Losartana potássica, por meio da técnica de espectroscopia UV. Realizou-se uma varredura das soluções em diferentes pH entre os comprimentos de onda de 200 a 300 nm para avaliar o perfil de absorbância e escolha do comprimento de trabalho de cada fármaco. Após a seleção, prosseguiu-se com a montagem da curva de calibração na faixa de concentração trabalhada.

4.6 MODELAGEM DOS DADOS

As regressões foram realizadas no software Statística 12 (Statsoft, 2014), utilizando a função perda por meio do método de Quase-Newton com seis casas válidas. A qualidade dos ajustes foi avaliada graficamente com base no coeficiente de determinação R^2 e no erro médio relativo (EMR – Equação 24).

$$EMR (\%) = \frac{100}{n} \sum_1^n \left| \frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right| \quad (24)$$

5 RESULTADOS

5.1 PRODUÇÃO DO ADSORVENTE

5.1.1 Pirólise

A Tabela 5 apresenta os rendimentos em massa obtidos nas bateladas de pirólise do BMS.

Tabela 5 – Rendimentos da pirólise do bagaço de malte seco

Bateladas	Rendimento (% massa)		
	Biochar	Líquido	Gases
1	23,78	43,62	32,61
2	25,11	36,60	38,29
3	25,98	36,92	37,10
4	23,87	40,87	35,26
5	24,39	37,61	38,00
6	24,01	41,53	34,46
7	24,10	43,76	32,14
8	24,51	41,90	33,59
9	23,59	40,71	35,70
10	23,04	44,99	31,97
Média	24,24 ± 0,83	40,85 ± 2,96	34,91 ± 2,36

Nota: vazão de N₂ = 150 mL min⁻¹; taxa de aquecimento = 15 °C min⁻¹; T = 850 °C; t = 1 h.

Constata-se que o rendimento do produto de interesse (biochar) variou de 23,04 a 25,98% entre as dez bateladas. Foi produzido um total de 224 g de biochar.

Utilizando a mesma instrumentação do presente trabalho e matéria-prima de mesma origem, Gonçalves et al. (2017) realizaram o processo de pirólise e ativação em duas etapas, obtendo rendimentos de 31,3; 47,6 e 21,2% de biochar, líquido pirolítico e bio-gás, respectivamente.

Vanreppelen et al. (2014) realizaram a pirólise do resíduo cervejeiro nas temperaturas de 800 e 850 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, durante 30 minutos, obtendo rendimentos de biochar de 25,9 e 25,3%, respectivamente.

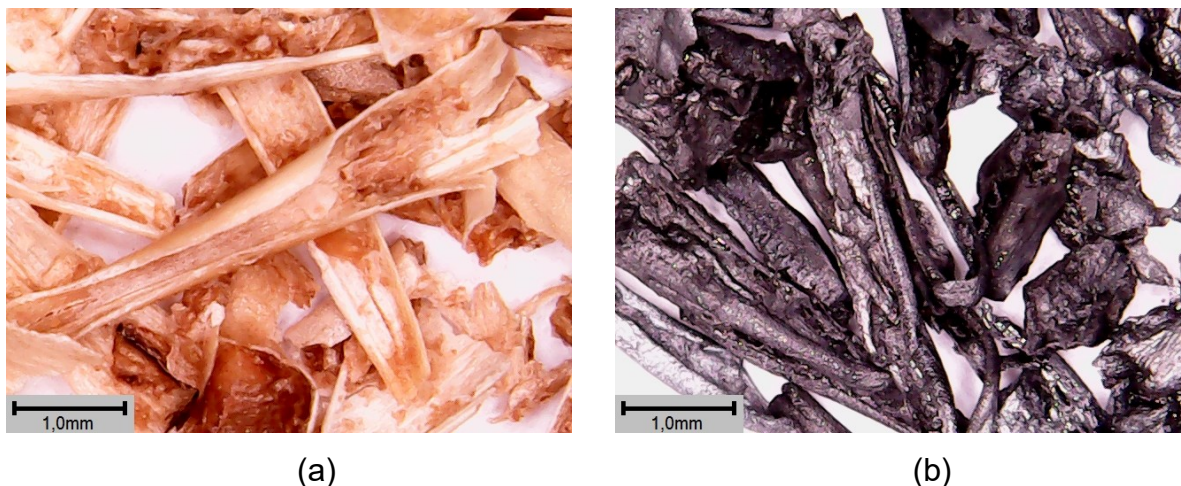
Yinxin et al. (2015) também testaram a pirólise do bagaço de malte nas temperaturas de 400 a 700 °C, com uma taxa de aquecimento 0,6 °C min⁻¹, mantendo

a temperatura durante duas horas. O rendimento de biochar diminuiu conforme o aumento da temperatura de pirólise, e em 700 °C foi de aproximadamente 27%.

Manariotis et al. (2015) investigaram a perda de massa na pirólise do bagaço de malte. Observou-se que a perda aumentou quase linearmente com o aumento da temperatura na faixa de 300 a 900 °C. Foram identificadas duas faixas de temperatura ótimas para a pirólise do bagaço de malte: de 350 a 400 °C para produção de biochars com o maior conteúdo de carbono, e de 750 a 850 °C para os biochars com as maiores áreas superficiais.

Imagens de microscopia óptica do BMS e do CA são apresentadas na Figura 15 a e b, respectivamente (escala nas imagens). Na foto do bagaço seco, observam-se as superfícies fibrosas referentes às cascas dos grãos de malte residuais do processo cervejeiro. Após passar pelo processo de pirólise, ativação e lavagem, o material conservou aproximadamente a mesma forma e diminuindo o tamanho das partículas.

Figura 21 – Microscopia óptica das amostras de bagaço de malte seco e biochar



Legenda: a - bagaço de malte seco, b - carvão ativado.

O líquido pirolítico obtido neste trabalho consistiu de duas fases: uma fração orgânica viscosa (bio-óleo) e outra aquosa. Este líquido foi caracterizado anteriormente por Gonçalves et al. (2017) e suas propriedades podem ser encontradas na Tabela 6:

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas do líquido pirolítico

Propriedade físico-química	Fase aquosa	Fase orgânica
Massa específica (g mL ⁻¹)	1,034	1,047
pH	7,28	7,45
Perda por evaporação (%)	93,09	31,96
Cinzas (%)	0,0030	0,0340
Poder calorífico (kJ g ⁻¹)	Sem ignição	31,186

Fonte: Gonçalves et al. (2017).

Machado et al. (2020) analisaram a composição do líquido produzido a partir da pirólise do resíduo cervejeiro (500 °C durante 10 minutos) por meio da técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Os resultados mostraram que os principais constituintes são produtos aromáticos oxigenados, como hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, ésteres e fenóis. O componente majoritário da mistura foi o ácido hexadecanóico (ácido palmítico), representando 27,30% em massa. A presença destes compostos indica que o bio-óleo pode ser utilizado na produção de biodiesel, sabões e outros produtos de alto valor agregado.

5.1.2 Ativação

As perdas de massa ocasionadas pela etapa de ativação (*burn-off*) estão dispostas na Tabela 7.

Tabela 7 – *Burn-off* das bateladas de ativação

Ativações	<i>Burn-off</i> (% massa)
1	26,97
2	22,86
3	34,30
4	38,39
Média	30,63 ± 7,01

Nota: vazão de N₂ = 150 mL min⁻¹; taxa de aquecimento = 15 °C min⁻¹; T = 850 °C; vazão de CO₂ = 200 mL min⁻¹; t = 4 h.

Conforme observado na Tabela 6, o valor de *burn-off* médio foi de 30,63%, gerando um rendimento global das duas etapas de 18,30% de carvão ativado.

Um método de pirólise e ativação de BMS e RL em uma única etapa também foi testado por Gonçalves et al. (2017), empregando as condições: vazão de N₂ de

150 mL min⁻¹; taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹; temperatura de 850 °C; tempo de pirólise de 1 hora; vazão de CO₂ de 150 mL min⁻¹; tempo de ativação de 4 horas. Os rendimentos foram de 19,68% (CA), 42,98% (líquido) e 37,33% (gases).

No trabalho realizado por Vanreppelen et al. (2014), uma etapa de ativação de 45 minutos ocasionou valores de *burn-off* de 25,7% (800 °C) e 36,6% (850 °C), resultando em rendimentos globais de 19,2% e 16,0% de CA, respectivamente. O material foi aplicado como adsorvente de uma solução aquosa de fenol. Apesar do rendimento menor de carvão, concluiu-se que a maior temperatura de pirólise e ativação proporcionou uma capacidade de adsorção maior. O carvão teve uma taxa de adsorção positiva em comparação com carvões comerciais, revelando a viabilidade do método.

Franciski et al. (2018) realizaram um processo semelhante para o bagaço de malte em reator tubular: pirólise a 800 °C durante 60 minutos, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de 0,25 L min⁻¹ de N₂; e posterior etapa de ativação sob CO₂ a 900 °C durante 60 minutos, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de 0,15 L min⁻¹ de CO₂. Os rendimentos de biochar, bio-óleo e bio-gás foram de 25,04; 20,93 e 54,03%, respectivamente. O *burn-off* obtido foi de 22,76%. Os resultados foram semelhantes com o presente trabalho, indicando a concordância entre as metodologias para produção do carvão ativado a partir do bagaço de malte.

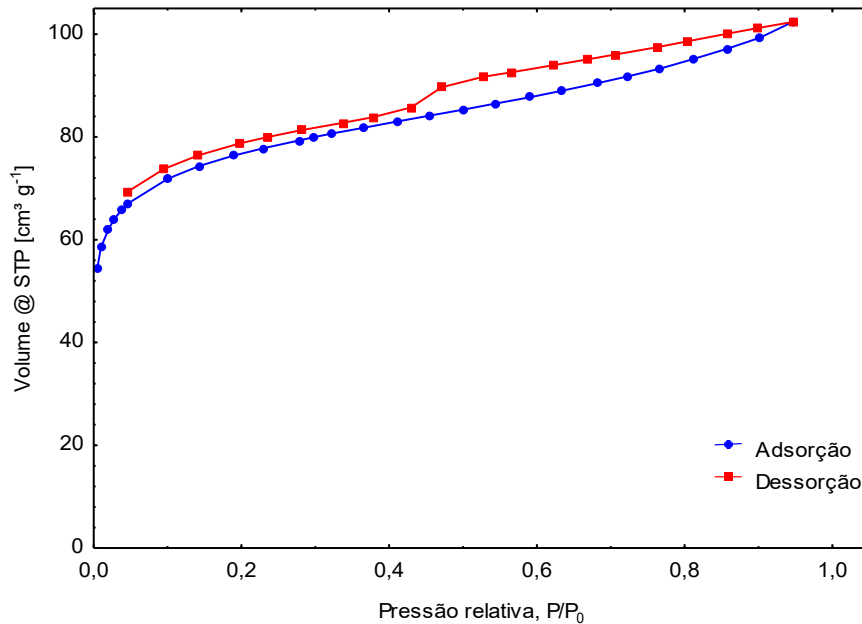
Posterior ao pós-tratamento de lavagem, secagem e tamização do CA, realizou-se a determinação da umidade do material. O resultado de 1,99% pode ser referente a umidade do ambiente absorvida pelo mesmo.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

5.2.1 Fisissorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do CA são exibidas na Figura 22.

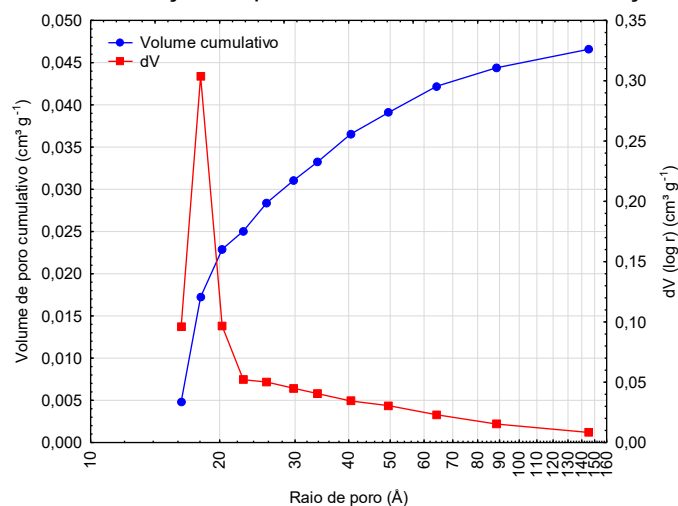
Figura 22 – Isotermas de fisissorção de nitrogênio do carvão ativado



Observa-se a concavidade em relação ao eixo P/P_0 sem a formação de um patamar, correspondente a uma adsorção multicamada. A grande adsorção em baixa pressão está associada ao preenchimento dos microporos. Constata-se uma histerese do Tipo H4, coerente com o esperado para materiais micro-mesoporosos como o carvão ativado.

Os dados para a distribuição de poro durante a dessorção de nitrogênio estão apresentados na Figura 23.

Figura 23 – Distribuição de poros do carvão ativado em função do raio



Os dados do carvão ativado calculados a partir da fisissorção de nitrogênio estão sumarizados na Tabela 8.

Tabela 8 - Dados do carvão ativado calculados a partir da fisissorção de nitrogênio

Propriedade	Valor
Área superficial específica BET	242,2 m ² g ⁻¹
Volume total de poros ¹	0,158 cm ³ g ⁻¹
Raio médio de poro	13,1 Å

Nota: 1 – volume de poros com raio menor que 187,9 Å.

Juntamente com a análise da Figura 23, pode-se observar que o maior volume de poros se concentrou no raio de até aproximadamente 20 Å, indicando que o carvão ativado produzido a partir do bagaço de malte é um material majoritariamente mesoporoso, com certo grau de microporosidade.

Empregando a mesma metodologia deste trabalho e utilizando briquetes de bagaço de malte e resíduo de levedura, Gonçalves et al. (2017) obtiveram valores semelhantes de área superficial específica (293,7 m² g⁻¹) e raio médio de poro (14,4 Å), com predominância de micro e mesoporos.

No estudo realizado por Manariotis et al. (2015), a área superficial obtida para a pirólise do bagaço de malte na temperatura de 850 °C foi de 300 m² g⁻¹, o volume total de poros de 0,18 cm³ g⁻¹, o volume de microporos de 46% e o raio médio de poro de 46 Å.

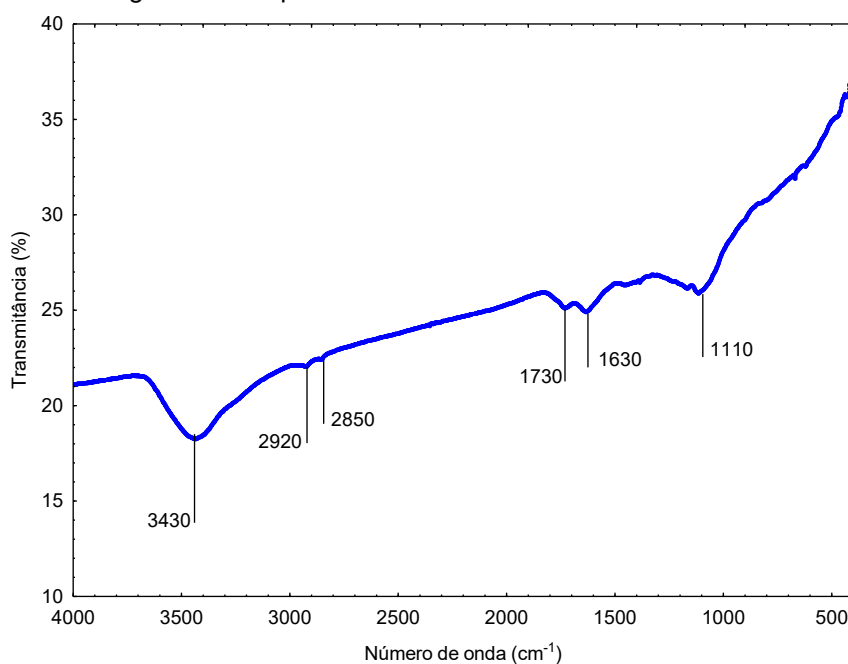
Uma análise da área superficial revelou que, para materiais pirolisados até 600 °C, a maior parte da área superficial é devido à macroporos e não há presença de microporos, enquanto que para biochars obtidos de 750 a 900 °C o volume de microporos variou de 50 a 73%, indicando a formação de um material microporoso (MANARIOTIS et al., 2015).

Franciski et al. (2018) encontraram valores de área superficial de 80,5 m² g⁻¹, volume de poros de 0,0468 cm³ g⁻¹ e raio médio de poro de 11,6 Å. A isoterma de adsorção de N₂ mostrou formato similar, apresentando o mesmo tipo de histerese (Tipo H4).

5.2.2 Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 24 mostra o espectro de infravermelho obtido a partir do carvão ativado.

Figura 24 – Espectro de infravermelho do carvão ativado



A interpretação das bandas do espectro de infravermelho do CA está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Interpretação das bandas de infravermelho do carvão ativado

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Vibração referente	Grupo(s) correspondente(s)
3430	Estiramento O–H	Água, álcoois e fenóis (3600 – 3300 cm ⁻¹)
2920 – 2850	Estiramento C–H	Grupos alifáticos (<3000 cm ⁻¹)
1730	Estiramento C=O	Cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, ésteres, lactonas, lactamas (1735 - 1710 cm ⁻¹)
1630	Dobramento N–H	Amidas secundárias (1640 - 1550 cm ⁻¹)
1110	Estiramento C–O	Carboxilas, ésteres e éteres (1200 - 1000 cm ⁻¹)

Fonte: Pavia et al. (2010).

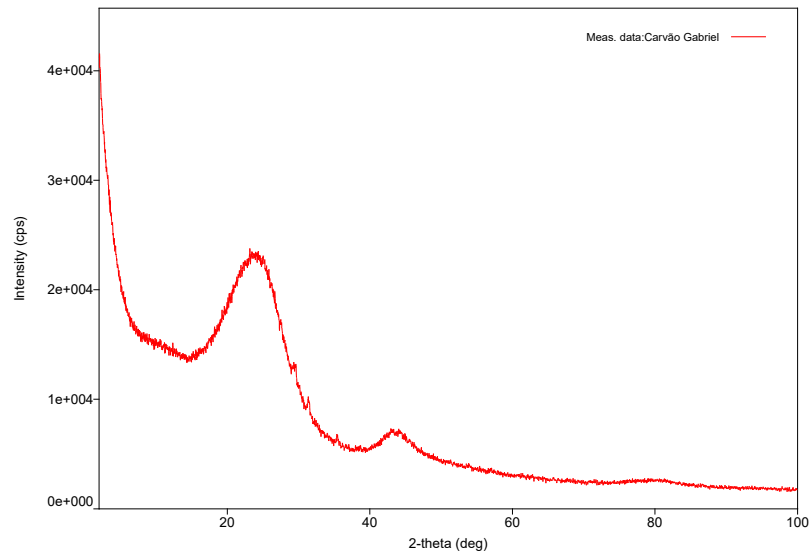
A presença de poucas bandas indica a perda de grupos funcionais por decomposição sob altas temperaturas. Decomposição esta que também é responsável pela baixa intensidade relativa das bandas, juntamente com a obscuração do feixe de luz causada pelo carvão.

O perfil de absorção demonstrou o esperado do material: a formação de um esqueleto de carbono fixo e grupos funcionais provenientes do material de partida, composto por lignina, celulose e hemicelulose, incluindo proteínas residuais, além da oxidação da superfície pela etapa de ativação, conforme esquematizado na Figura 10.

5.2.3 Difração de Raios-X

O difratograma da amostra de CA pode ser visualizado na Figura 25.

Figura 25 – Difratograma do carvão ativado

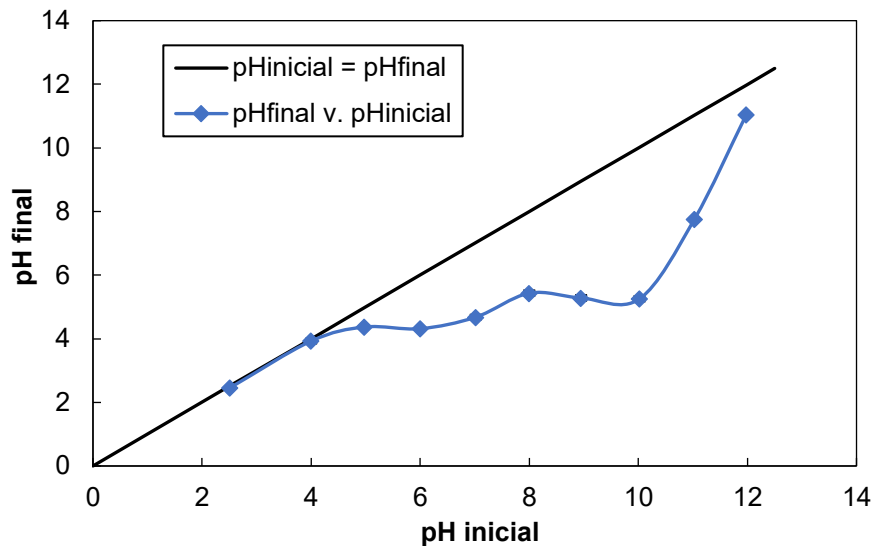


Identifica-se um padrão de difração com dois picos largos em aproximadamente 24,3 e 43,2 (2θ), caracterizando um material principalmente amorfo.

Os picos característicos da celulose (conforme observado na Figura 15) não são encontrados, indicando que o material foi convertido durante o processo de pirólise.

5.2.4 Ponto de carga zero

O gráfico da curva pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$, produzido a partir do estudo do ponto de carga zero, está presente na Figura 26.

Figura 26 - Curva pH_{final} v. $\text{pH}_{\text{inicial}}$ do carvão ativado

Nota: $T = 25^{\circ}\text{C}$, $t = 24$ h, dosagem = 0,2 g, $V = 50$ mL NaCl $0,01$ mol L^{-1} , taxa de agitação = 150 rpm.

Observa-se que o valor onde a curva intercepta a linha $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{inicial}}$, correspondente ao valor do pH_{PZC} , é de aproximadamente 4,0. Este valor indica que a amostra se trata de um carvão ácido, resultante da etapa de lavagem ácida e dos grupos funcionais oxigenados deixados na superfície do material pela ativação com CO_2 .

Nadolny et al. (2020) realizaram o estudo do ponto de carga zero em carvão de resíduo cervejeiro pirolisado a 550°C (fluxo de N_2 20 mL min^{-1} , $h = 22^{\circ}\text{C min}^{-1}$, $t = 40$ min), encontrando um pH_{PZC} de aproximadamente 6,0. O valor foi apenas levemente ácido em função da ausência das etapas de ativação e lavagem.

Machado et al. (2020) estudaram o carvão produzido por dois métodos: pirólise do bagaço de malte puro ($t = 10$ min; $T = 500^{\circ}\text{C}$) e ativação com CO_2 ($t = 50$ min, $T = 900^{\circ}\text{C}$); e pirólise de bagaço de malte em mistura com CaO e ZnCl_2 ($t = 50$ min, $T = 900^{\circ}\text{C}$), e posterior lavagem com HCl 6 mol L^{-1} ($t = 24$ h, proporção 10 mL:1 g). Os valores de pH_{PZC} encontrados foram de 6,42 para o carvão ativado por CO_2 e 3,36 para o carvão obtido por lavagem ácida.

Giraldo e Moreno-Piraján (2008) produziram carvões ativados por meio da pirólise hidrotérmica a 900°C e lavagem com ácido nítrico, a partir das matérias-primas de bagaço de cana-de-açúcar, palma e serragem. Os valores de pH_{PZC} identificados foram de 4,1; 3,5 e 2,7; respectivamente. A natureza ácida originou-se do tratamento hidrotérmico, que causou a introdução de grupos oxigenados na superfície dos materiais.

5.2.5 Número de Iodo

O ensaio de determinação do número de iodo foi realizado com objetivo de pré-avaliar a capacidade do adsorvente em comparação com amostras comerciais. O resultado obtido foi de 296,7 mg I₂ g⁻¹.

Gonçalves et al. (2017) encontraram um valor de 397,7 mg I₂ g⁻¹ para o carvão ativado produzido nas mesmas condições deste trabalho, utilizando briquetes de bagaço de malte e resíduo de levedura.

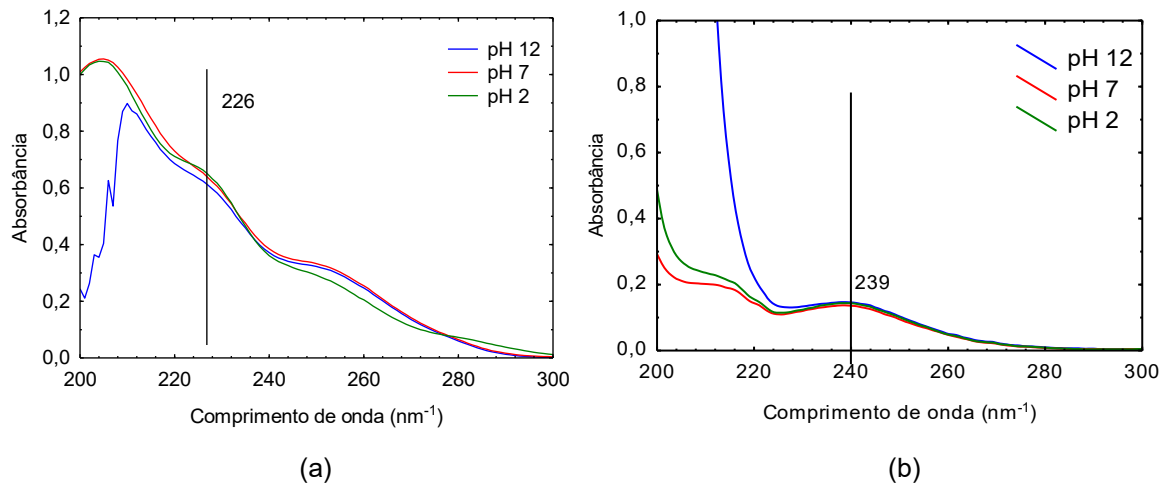
Müller et al. (2009) caracterizaram amostras comerciais de carvão ativado de origens vegetal, animal e mineral, encontrando valores de número de iodo que variaram entre 98 mg I₂ g⁻¹ (animal) e 921 mg I₂ g⁻¹ (vegetal). Os maiores valores estiveram relacionados aos materiais predominantemente micro porosos, enquanto a amostra de menor valor (carvão de ossos) apresentou grande proporção de mesoporos, além de micro e macroporos.

As características físico-químicas apresentadas pelo material obtido estão de acordo com as encontradas por outros autores e mostram que o carvão ativado obtido pelo método proposto neste trabalho possui potencial para aplicação na remoção de poluentes em soluções aquosas.

5.3 QUANTIFICAÇÃO DOS FÁRMACOS

A Figura 27 apresenta os espectros referentes a soluções de besilato de anlodipino e losartana potássica nas concentrações 5 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹, respectivamente, na faixa de valores de pH estudada.

Figura 27 – Espectros de UV de besilato de anlodipino e losartana potássica

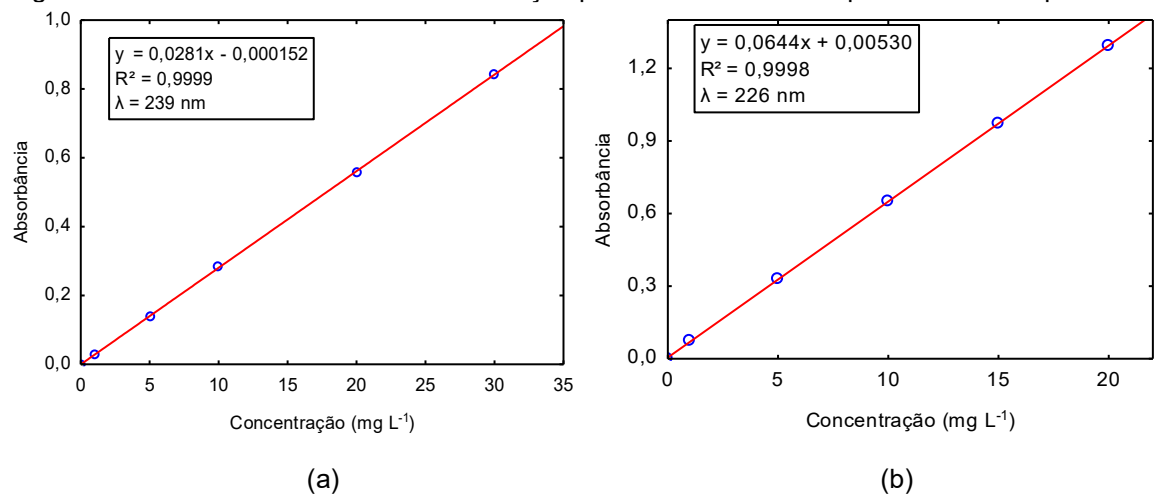


Legenda: a – besilato de anlodipino (5 mg L^{-1}), b – losartana potássica (10 mg L^{-1}).

Os comprimentos de onda escolhidos (226 nm para ADB e 239 para LP) foram onde houve máxima absorção sem interferência do pH da solução. O pH escolhido para a montagem das curvas de calibração foi de 7,0.

Os dados de absorbância versus concentração da solução para ADB e LP estão apresentados na Figura 28.

Figura 28 – Curva absorbância v. concentração para besilato de anlodipino e losartana potássica



Legenda: a – besilato de anlodipino, b – losartana potássica.

Observou-se que os dados se mantiveram lineares para os dois fármacos nas faixas de concentrações escolhidas. Deste modo, procedeu-se ao ajuste dos mesmos para uma função linear, contida na Figura 28.

Comparativamente, Kavathia e Misra (2017) selecionaram o comprimento de onda de 237 nm para a quantificação do ADB, obtendo uma concentração limite

máxima de 24 mg L⁻¹. Da mesma forma, Bonfilio et al. (2010) selecionaram o comprimento de 234 nm para quantificação de LP, com limite máximo de 14 mg L⁻¹.

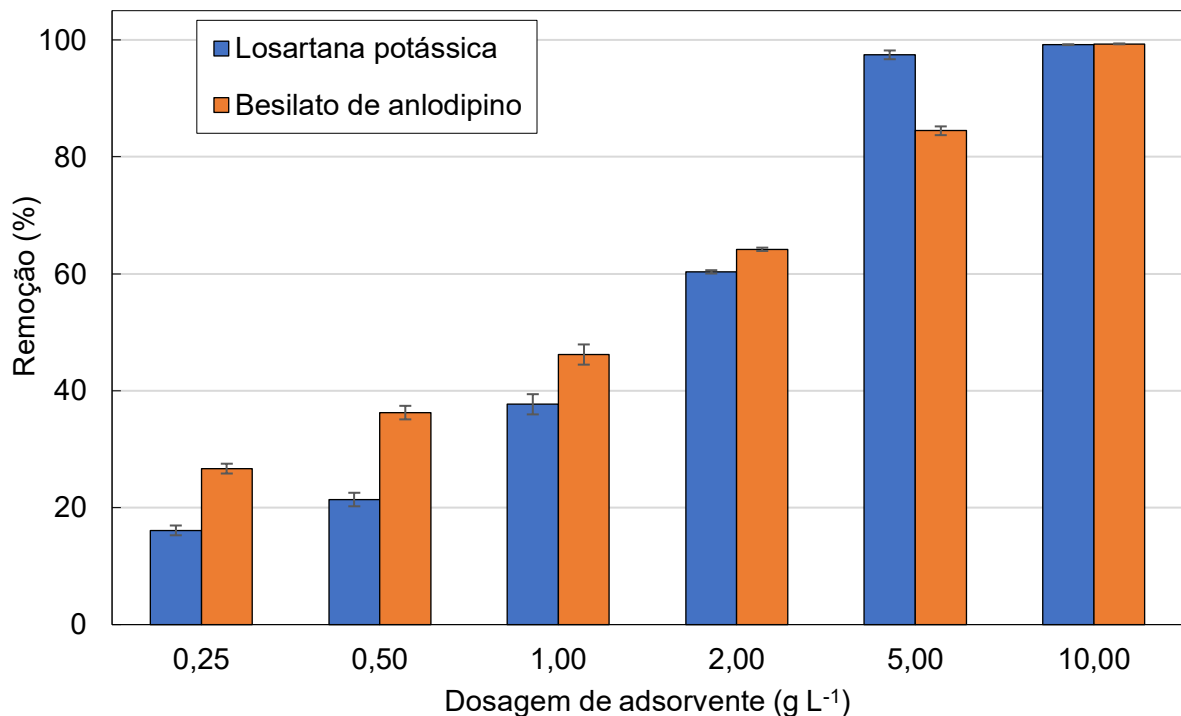
Os resultados obtidos mostraram-se concordantes com os apresentados por outros autores, mostrando que as metodologias propostas são reprodutíveis. O coeficiente de determinação R² mostrou que os ajustes são adequados para representar a relação entre a absorbância e a concentração das soluções.

5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.4.1 Estudo da Dosagem de Adsorvente

Os dados obtidos no estudo da dosagem de adsorvente para ADB e LP estão apresentados na Figura 29.

Figura 29 - Remoção v. dosagem de adsorvente da solução para besilato de anlodipino e losartana potássica



Nota: T = 25°C, t = 24 h, C₀ = 100 mg L⁻¹, pH = 7,0, taxa de agitação = 150 rpm.

Observa-se que o percentual de remoção de ADB da solução cresceu de 26,7% na dosagem de 0,25 g L⁻¹ até atingir 99,3% em 10 g L⁻¹. A dosagem escolhida para os estudos posteriores foi de 5 g L⁻¹, representando o valor onde houve a melhor relação entre massa de adsorvente e remoção próxima do máximo.

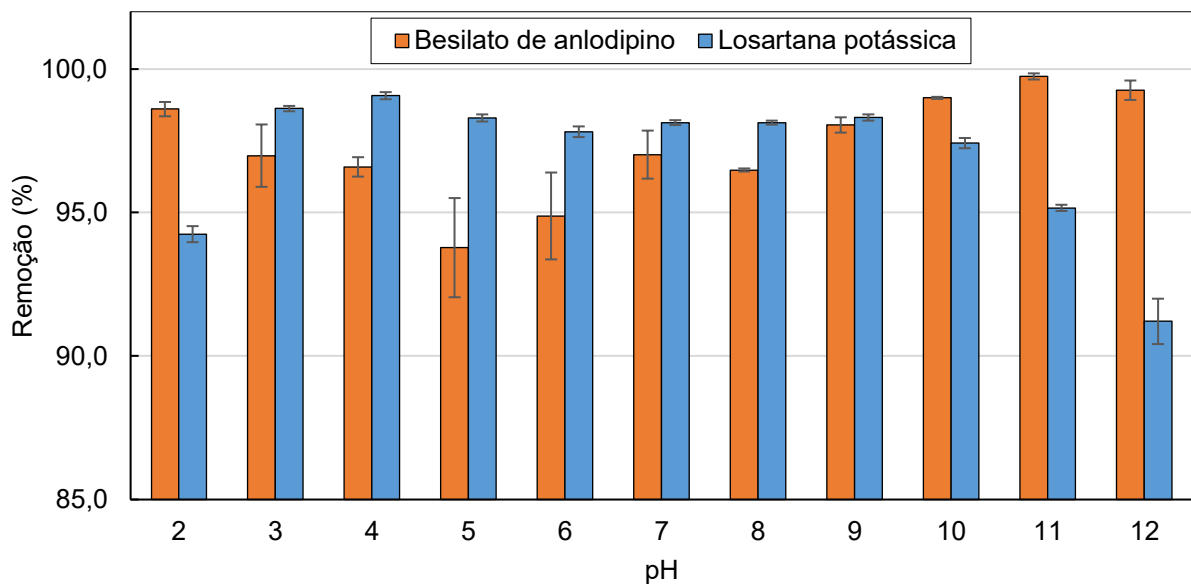
Para a LP, a remoção cresceu de 16,1% na dosagem de 0,25 g L⁻¹ até 99,2% em 10 g L⁻¹. O racional aplicado para a escolha da concentração foi análogo ao estudo de ADB, sendo selecionado o valor de 5 g L⁻¹.

Os ensaios de branco encontraram uma recuperação acima de 90% para ambos os fármacos, indicando que não ocorreu degradação do adsorbato durante a operação.

5.4.2 Estudo do pH

Os dados do estudo sobre o efeito do pH da solução na remoção dos fármacos estão apresentados na Figura 30.

Figura 30 – Remoção v. pH inicial da solução para besilato de anlodipino e losartana potássica



Nota: T = 25°C, t = 24 h, C₀ = 100 mg L⁻¹, taxa de agitação = 150 rpm.

Na adsorção de ADB, a remoção variou de 93,8% (pH 5,0) a 99,8% (pH 11,0). Para LP, o maior percentual de remoção (99,0%) foi alcançado em pH 4,0, e o menor (91,2%) em pH 12,0. A influência do pH na adsorção pode ser explicada pela combinação dos dados do ponto de carga zero do adsorbente e do perfil de especiação química dos compostos.

Para a losartana potássica, em pH 2,0 a superfície do carvão está carregada positivamente e a LP apresenta-se na forma de cátion LP⁺, ocorrendo dessa forma a repulsão eletrostática entre adsorbato e adsorbente e diminuindo a eficiência da

remoção. O mesmo efeito ocorre na faixa de pH de 10,0 a 12,0, onde o material está carregado negativamente e a concentração do ânion LP^- aumenta gradativamente. Para a faixa de pH entre 3,0 e 9,0, a LP apresenta-se predominantemente na forma neutra/dipolar, diminuindo a repulsão eletrostática com a superfície do material e aumentando a remoção. A remoção máxima, em pH 4,0, ocorre próxima do ponto onde a concentração da espécie neutra de LP é máxima.

O besilato de anlodipino, sendo um fármaco básico (pK_a 9,02), apresenta-se na forma catiônica na faixa de pH inicial de 4 a 7, sendo repelido pela superfície positiva do carvão e diminuindo a sua remoção. Acima do pK_a , a concentração da forma neutra de anlodipino cresce, diminuindo o efeito da repulsão eletrostática e beneficiando a atração com os sítios de adsorção.

Alcantara et al. (2018) estudaram a adsorção de losartana em microesferas de quitosana. Os autores variaram a dosagem de adsorvente de 4 a 12 g L⁻¹ e o pH de 5 a 9. Os resultados apontaram que para este adsorvente a remoção é dependente do pH. O maior percentual de remoção encontrado foi de 68,07% em pH 5, com dosagem de adsorvente de 4 g L⁻¹.

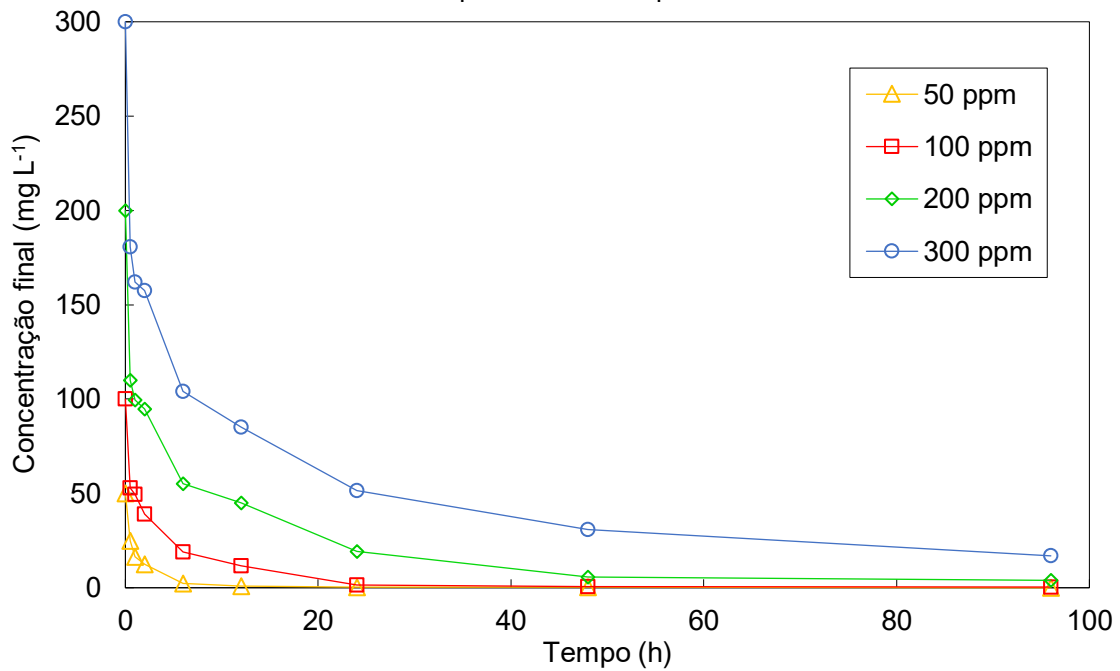
Andrade et al. (2020) avaliaram a adsorção de losartana potássica em argila organofílica comercial. Concluiu-se que o pH não tem influência significativa na adsorção. O percentual de remoção atingido foi de 97%, utilizando uma dosagem de adsorvente de 6 g L⁻¹.

Não foram encontrados na literatura estudos referentes a adsorção de ADB em carvão ativado, limitando as comparações. Para as etapas posteriores, o pH inicial das soluções foi utilizado sem perturbação. O valor das leituras foi de 7,0 para ambos os fármacos.

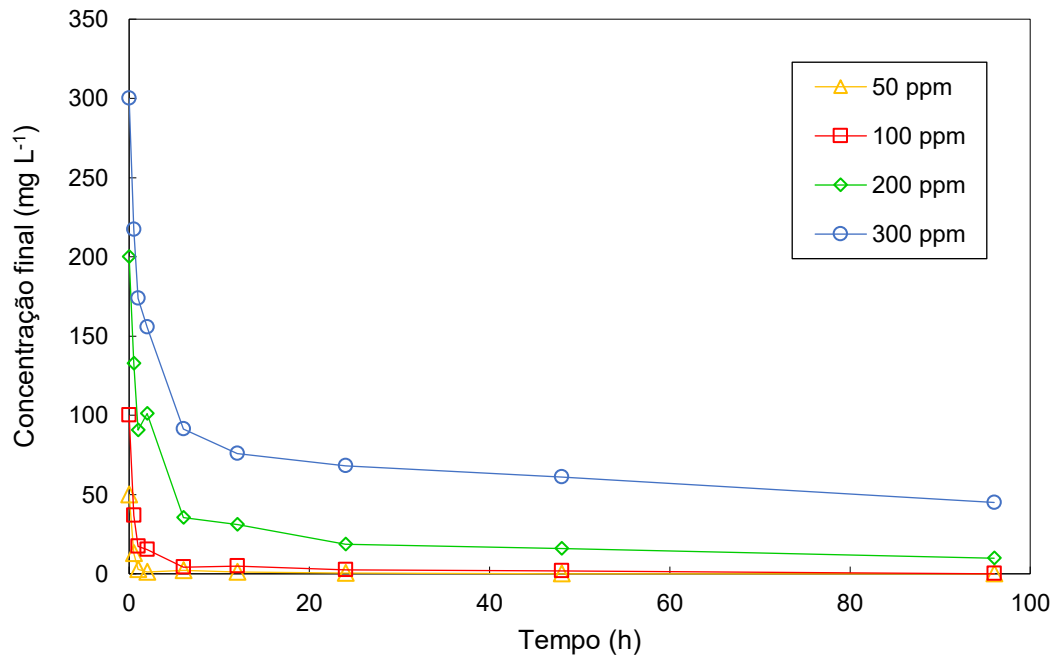
5.4.3 Estudo Cinético

Com objetivo de observar o comportamento cinético do sistema, plotou-se os valores da concentração final em função do tempo. Os gráficos para as concentrações de 50, 100, 200 e 300 ppm de ADB (a) e LP (b) podem ser encontrados na Figura 31.

Figura 31 – Concentração final em função do tempo para diferentes concentrações iniciais de besilato de anlodipino e losartana potássica



(a)



(b)

Legenda: a – besilato de anlodipino, b – losartana potássica.

Nota: T = 25°C, pH = 7,0, taxa de agitação = 150 rpm.

A partir das curvas cinéticas, pode-se perceber que, para os dois fármacos, a taxa de adsorção foi inicialmente rápida. Os tempos para atingir o equilíbrio foram de aproximadamente 24 horas para LP e 48 horas para ADB.

As remoções superiores de anlodipino no equilíbrio podem ser explicadas pela maior hidrofobicidade do fármaco em comparação com a losartana (conforme

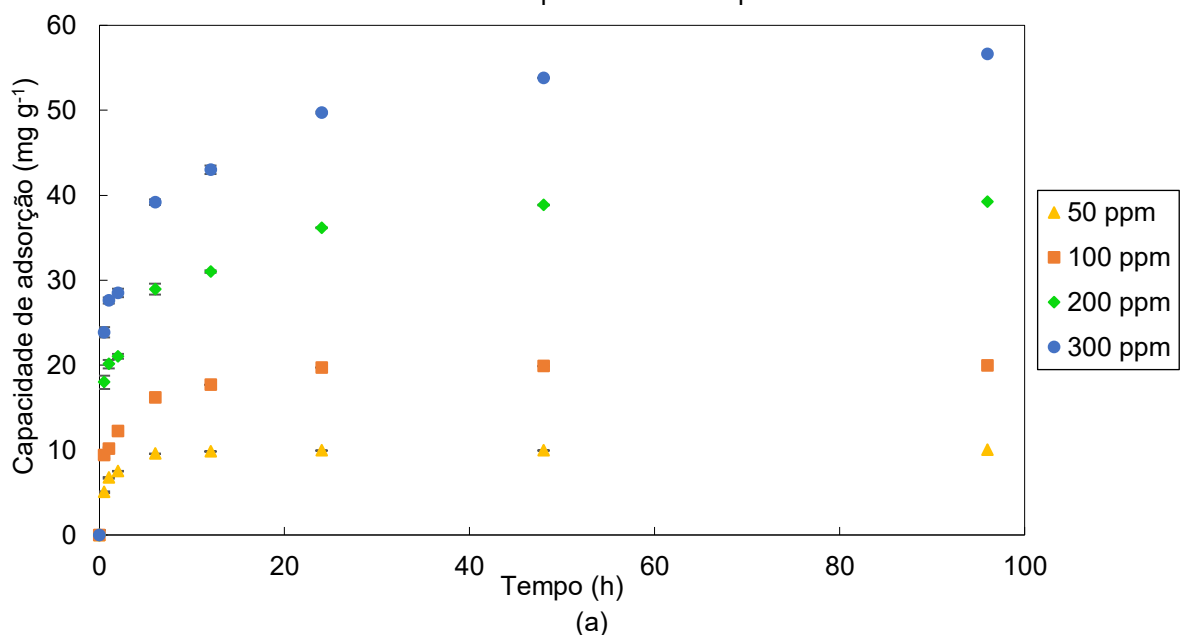
observado na Tabela 3), demonstrando a preferência pela deposição na superfície do carvão em relação a permanecer em solução.

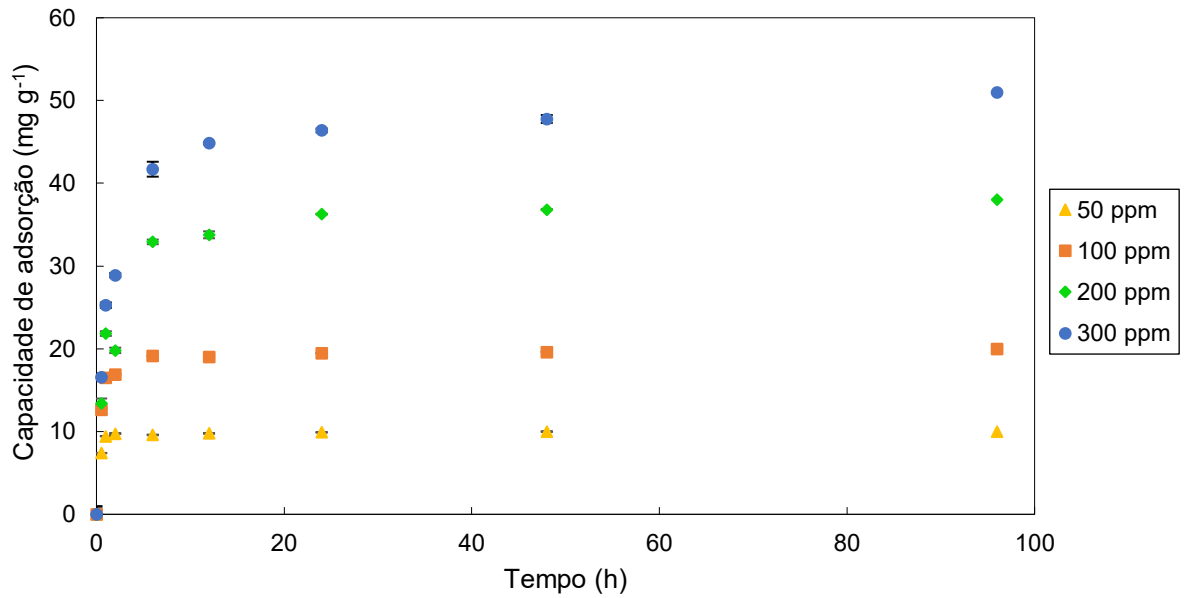
Verifica-se que a curvatura da remoção de anlodipino é mais suave em comparação com a losartana, demonstrando pequenas diferenças nas etapas envolvidas. Sugere-se a maior massa molar da molécula de ADB pode dificultar a difusão da mesma nos poros do adsorvente. Não obstante, a forma aniônica da losartana potássica no pH de trabalho pode ser inicialmente atraída com mais facilidade por cargas positivas presentes no carvão ativado.

Tais comportamentos foram observados também por Andrade et al. (2020), comparando as diferenças cinéticas na adsorção de losartana potássica e diclofenaco sódico. Os autores sugeriram que a losartana, por ser um composto mais hidrofílico, tem menor afinidade com o adsorvente e pode ter um mecanismo de adsorção mais elaborado. Os tempos para atingir o equilíbrio na adsorção de losartana potássica foram de 36,7 horas (argila) e 43,3 horas (carvão granular) ($C_0 = 46,1 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), correspondendo a remoções de 98% e 94%, respectivamente.

Os valores de capacidade de adsorção em função do tempo para os dois fármacos podem ser visualizados na Figura 32.

Figura 32 – Capacidade de adsorção em função do tempo para diferentes concentrações iniciais de besilato de anlodipino e losartana potássica





(b)
 Legenda: a – besilato de anlodipino, b – losartana potássica.
 Nota: T = 25°C, pH = 7,0, taxa de agitação = 150 rpm.

Os dados experimentais das curvas na concentração de 300 ppm foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich, a fim de sugerir os comportamentos cinéticos de adsorção. A qualidade dos ajustes foi avaliada utilizando o coeficiente de determinação (R^2), o erro médio relativo (EMR) e os gráficos dos resíduos em função dos valores preditos.

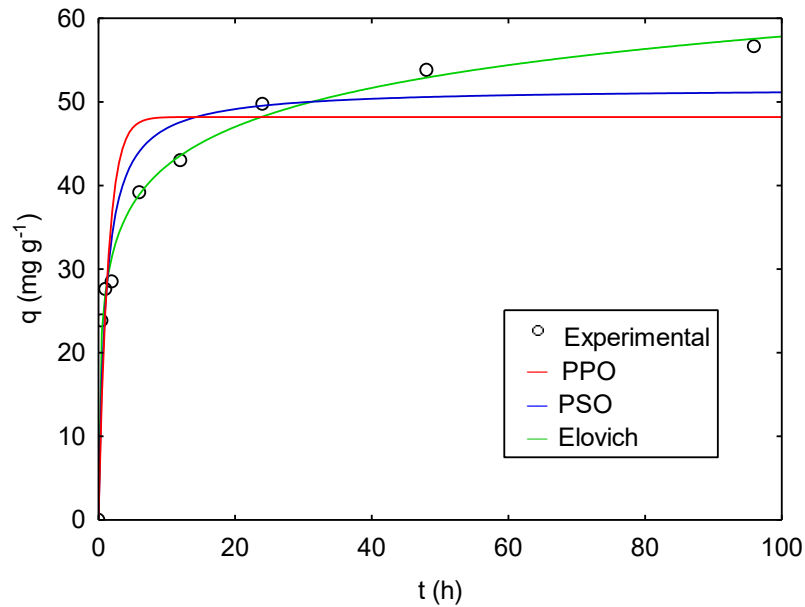
Os parâmetros dos ajustes são apresentados na Tabela 10:

Tabela 10 – Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para besilato de anlodipino e losartana potássica

Modelo cinético	Fármaco	
	Besilato de anlodipino	Losartana potássica
<i>Pseudo-primeira ordem</i>		
q ₁ (mg g ⁻¹)	48,20	46,39
k ₁ (min ⁻¹)	0,72	0,645
R ²	0,8573	0,9636
EMR (%)	15,57	8,47
<i>Pseudo-segunda ordem</i>		
q ₂ (mg g ⁻¹)	51,67	49,36
k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	133868,9	108880
R ²	0,9333	0,9920
EMR (%)	10,67	3,59
<i>Elovich</i>		
a (g mg ⁻¹)	0,14877	0,155
b (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	366,26	310,974
R ²	0,9936	0,9677
EMR (%)	3,04	6,90
<i>Experimental</i>		
q _e (mg g ⁻¹)	56,62	51,00

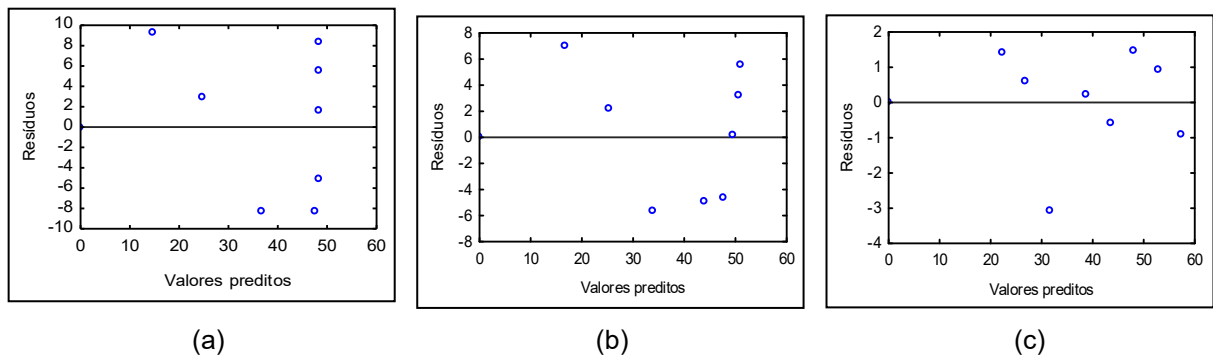
O gráfico com os dados experimentais de ADB e os modelos ajustados, com os respectivos gráficos de resíduos, podem ser conferidos nas Figuras 33 e 34.

Figura 33 – Modelos cinéticos para a adsorção de besilato de anlodipino



Nota: $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$, taxa de agitação = 150 rpm, $C_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 34 – Resíduos vs valores preditos para os modelos de PPO, PSO e Elovich para besilato de anlodipino

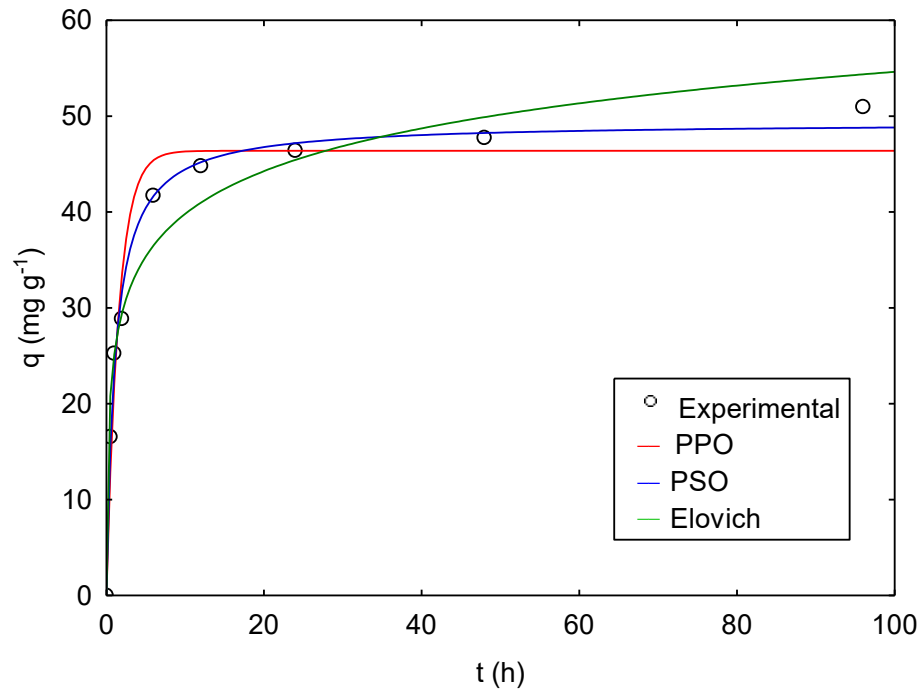


Legenda: a – pseudo-primeira ordem, b – pseudo-segunda ordem, c – Elovich.

Avaliando a qualidade dos ajustes, observa-se o modelo de Elovich prediz de maneira mais adequada a cinética de adsorção de ADB em CA. Os valores do coeficiente de determinação R^2 ($>0,99$) e do erro médio relativo ($<5\%$) indicam forte correlação dos dados. No gráfico dos resíduos, a aleatoriedade dos valores em função do eixo das ordenadas demonstra que os comportamentos não foram tendenciosos, comprovando a consistência dos ajustes.

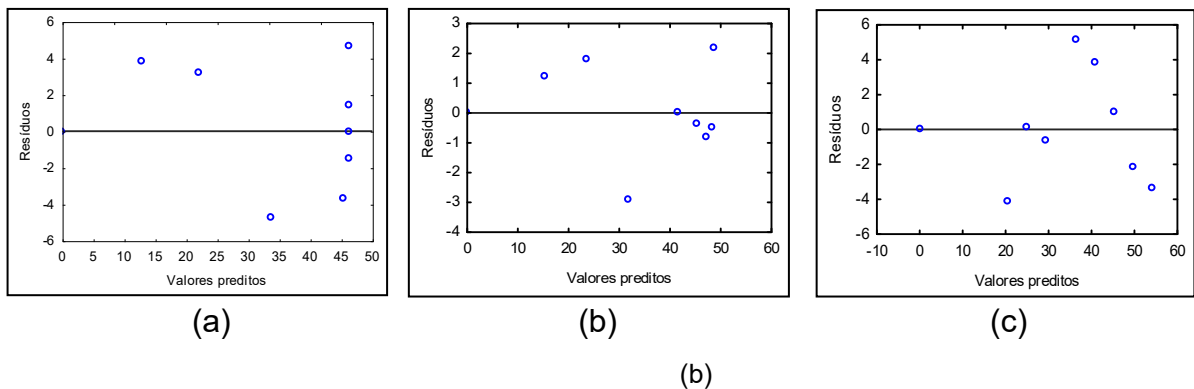
Os gráficos com os dados experimentais de LP e os modelos ajustados para as diferentes concentrações, juntamente com os gráficos de resíduos, podem ser conferidos nas Figuras 35 e 36.

Figura 35 – Modelos cinéticos para a adsorção de losartana potássica



Nota: $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,0$, taxa de agitação = 150 rpm, $C_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 36 – Resíduos v. valores preditos para os modelos de PPO, PSO e Elovich para losartana potássica



Legenda: a – pseudo-primeira ordem, b – pseudo-segunda ordem, c – Elovich.

Após a análise dos gráficos, constata-se que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que representa de maneira mais adequada a cinética de adsorção de LP em CA. Os valores de $R^2 > 0,99$ e $\text{EMR} < 5\%$ atestam a qualidade do ajuste. Observa-se também no gráfico dos resíduos que não há tendência na regressão dos dados.

Andrade et al. (2020) obtiveram resultados semelhantes: o modelo de pseudo-segunda ordem é o mais indicado para representar a adsorção de LP em amostras

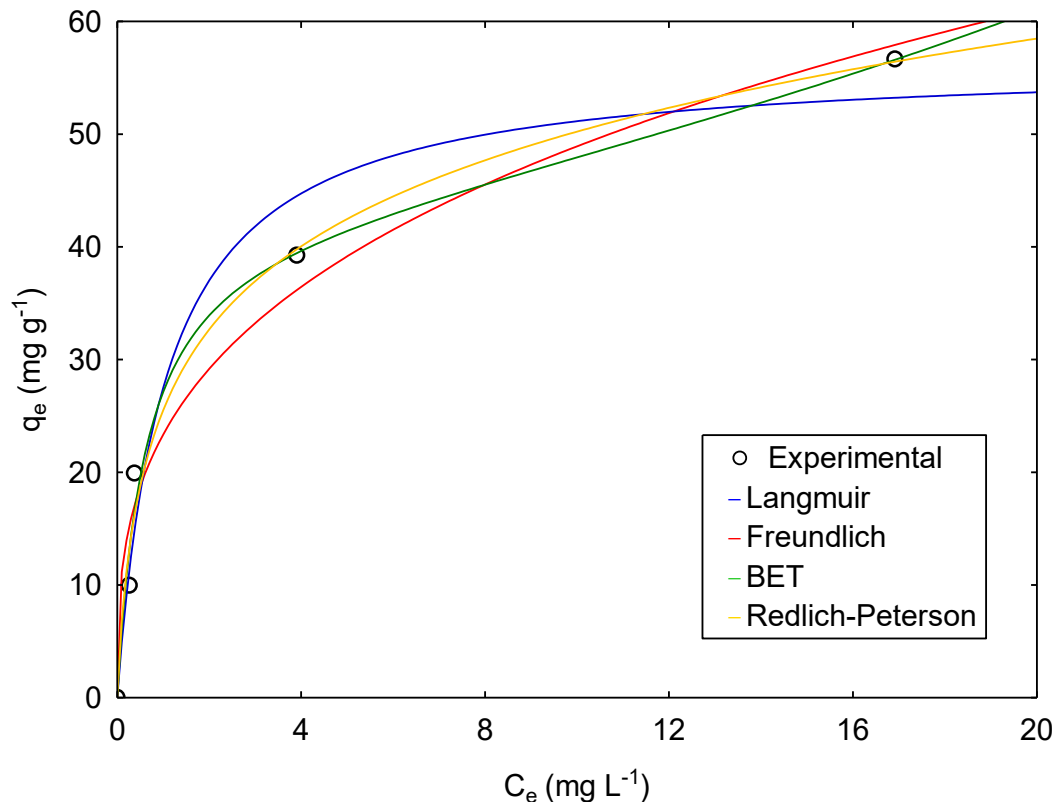
comerciais de carvão ativado e argila organofílica, além de que a resistência externa é a etapa limitante do processo.

5.4.4 Estudo do Equilíbrio

Uma isoterma de equilíbrio de adsorção na temperatura de 25 °C (298 K) e tempo de 96 horas foi obtida para os fármacos ADB e LP, separadamente. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, BET e Redlich-Peterson. Os parâmetros dos ajustes aos modelos de isoterma para ADB e LP são mostrados na Tabela 11.

O gráfico da capacidade de adsorção em função da concentração de equilíbrio para o ADB, juntamente com as curvas ajustadas, pode ser encontrado na Figura 37.

Figura 37 – Modelos de isoterma para a adsorção de besilato de anlodipino no equilíbrio



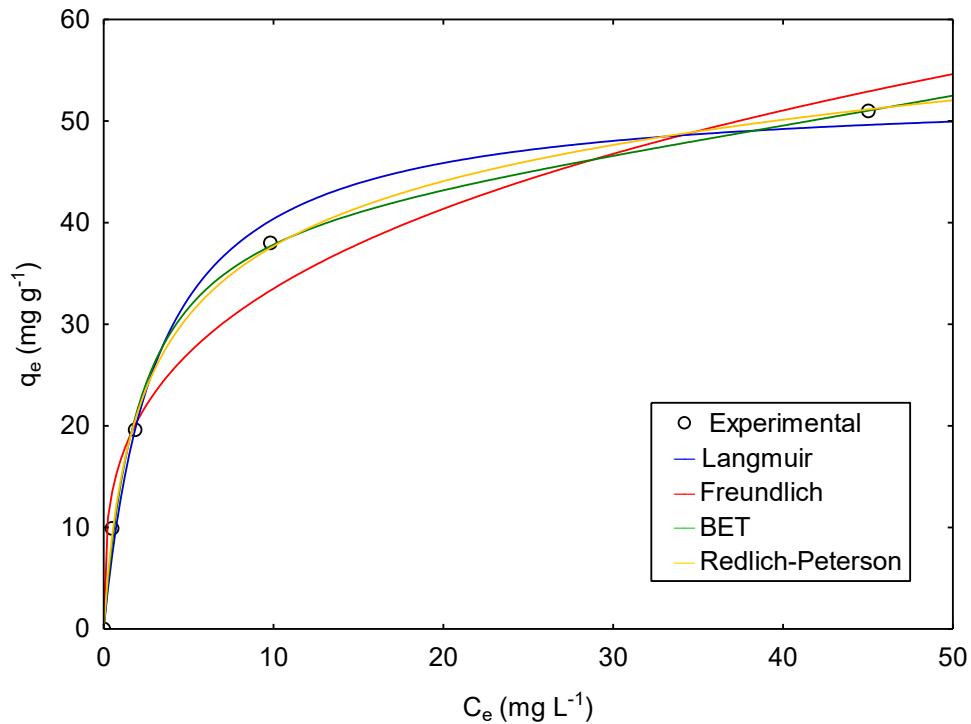
Nota: T = 25°C, pH = 7,0, taxa de agitação = 150 rpm, t = 96 h.

Tabela 11 – Parâmetros de ajuste dos modelos de isoterma para os fármacos besilato de anlodipino e losartana potássica

Modelo de isoterma	Fármaco	
	Besilato de anlodipino	Losartana potássica
<i>Langmuir</i>		
q_m (mg g ⁻¹)	56,56	53,10
k_L (L mg ⁻¹)	0,946	0,317
R_L	0,06	0,06
R^2	0,9677	0,9915
EMR (%)	12,22	7,46
<i>Freundlich</i>		
k_F (mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}	23,35	16,65
n (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	3,112	3,293
R^2	0,9767	0,9779
EMR (%)	15,77	10,68
<i>BET</i>		
k_1 (g mg ⁻¹)	1,693	0,4821
k_2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,0161	0,0039
q_{BET}	42,19	43,59
R^2	0,9891	0,9976
EMR (%)	10,38	4,70
<i>Redlich-Peterson</i>		
k_R (L mg ⁻¹)	99,15	26,67
a (L mg ⁻¹) ^{β}	2,888	0,821
β	0,812	0,869
R^2	0,9873	0,9988
EMR (%)	11,15	3,16

A capacidade de adsorção em função da concentração de equilíbrio para LP e os modelos ajustados são trazidos na Figura 38.

Figura 38 – Modelos de isoterma para a adsorção de losartana potássica no equilíbrio



Nota: T = 25°C, pH = 7,0, taxa de agitação = 150 rpm, t = 96 h.

O formato das curvas, côncavo em relação ao eixo da concentração, indica que a adsorção dos fármacos é extremamente favorável.

Observa-se que a Equação de Freundlich não ajusta bem aos valores elevados de C_e , o que está de acordo com a teoria: a forma exponencial implica que o valor de q cresce sem medida, o que não é possível fisicamente.

Com relação ao modelo de Langmuir, a capacidade de adsorção máxima na monocamada (q_m) para a losartana potássica foi de 53,10 mg g⁻¹, próxima do valor experimental de 51,00 mg g⁻¹.

Os valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,98$) e do erro médio relativo (EMR < 5%) mostram que os modelos de isoterma que melhor representaram o equilíbrio da adsorção de losartana potássica foram os de BET e Redlich-Peterson. Os ajustes das curvas apresentaram boa concordância com os valores experimentais.

De maneira similar para o besilato de anlodipino, os modelos de isoterma de BET e Redlich-Peterson foram os que representaram de maneira mais adequada ($R^2 > 0,98$) os dados experimentais. Os valores de EMR foram influenciados pelos pontos iniciais da curva, mantendo, entretanto, a boa correlação dos dados.

A capacidade de adsorção máxima na monocamada para o besilato de anlodipino foi de 56,56 mg g⁻¹, perante ao valor experimental de 56,62 mg g⁻¹, indicando o equilíbrio do processo.

A constante k_L encontrada para o anlodipino foi maior que para a losartana, indicando que aquele tem uma maior afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (Nascimento et al., 2014), reforçando os resultados encontrados no estudo cinético. O fator de separação confirma que a adsorção é favorável para ambos os fármacos ($0 < R_L < 1$).

O estudo de Andrade et al. (2020) também encontrou isothermas favoráveis nas temperaturas de 15, 25 e 40 °C para adsorção de losartana em argila organofílica e carvão ativado. O modelo de Freundlich teve um ajuste superior aos dados experimentais. As capacidades de adsorção na monocamada foram de 20,3 mg g⁻¹ (carvão) e 37,8 mg g⁻¹ (argila).

Os dados obtidos no estudo da adsorção estiveram de acordo com o esperado e ajustaram-se de maneira satisfatória aos modelos teóricos. Estes resultados demonstram que o carvão ativado produzido tem potencial para ser aplicado na remoção dos fármacos besilato de anlodipino e losartana potássica de soluções aquosas. A escassez de publicações sobre o tema indica que se trata de um estudo inovador na área.

Devido às medidas restritivas necessárias ao combate à pandemia de COVID-19, não foi possível o aprofundamento nos estudos da adsorção dos fármacos. Entretanto, os resultados obtidos no presente estudo demonstram que o carvão ativado produzido a partir do bagaço de malte tem potencial para ser aplicado na remoção dos fármacos besilato de anlodipino e losartana potássica de soluções aquosas. A escassez de publicações sobre o tema demonstra a necessidade do prosseguimento deste estudo. Torna-se necessário a otimização dos parâmetros do processo tendo em vista a aplicação em processos industriais de tratamento de efluentes que contenham fármacos. Além de agregar valor e dar um melhor destino ao principal resíduo da indústria cervejeira, o processo contribuiria para minimizar o impacto que os fármacos causam ao meio ambiente.

6 CONCLUSÃO

A ocorrência de poluentes emergentes no ambiente vem recebendo a atenção de estudos e despertando a preocupação de agências governamentais concernindo a remoção destes de efluentes. Em função de sua natureza, são substâncias que necessitam de etapas adicionais e não-convencionais de tratamento. A adsorção se destaca como um método barato e de fácil. Focos atuais de estudo estão na reutilização de resíduos como adsorventes, aplicando materiais sem valor comercial em atividades nobres. Entre eles está o bagaço de malte, um resíduo da indústria cervejeira disponível em grandes quantidades no território nacional e que cumpre os requisitos para ser aplicado como precursor na produção de um material de alto valor agregado. Neste trabalho objetivou-se a produção de carvão ativado a partir do bagaço de malte para aplicação como adsorvente para a remoção de fármacos de soluções aquosas.

Realizou-se a pirólise do bagaço de malte seco, obtendo-se uma fase líquida (bio-óleo) e uma fase sólida (carvão). O carvão, produto de interesse deste trabalho, foi posteriormente ativado utilizando CO₂. Os rendimentos médios das etapas foram semelhantes aos apresentados por outros autores, indicando a reprodutibilidade do método para a produção de carvão ativado.

Caracterizou-se o material produzido em função da morfologia, superfície e porosidade e grupos funcionais utilizando as técnicas de microscopia óptica, adsorção de nitrogênio, espectroscopia infravermelho, difração de raios-X e pH_{PZC}. Os resultados obtidos foram de acordo com o esperado e coerentes com a literatura: um material amorfo composto basicamente por um esqueleto de carbono fixo com presença de grupos funcionais oxigenados residuais do material de partida e resultantes do processo de ativação. Como consequência, o material apresenta uma superfície ácida. O formato da isoterma da adsorção de nitrogênio e a histerese da dessorção, juntamente com os valores obtidos, permitiram confirmar a estrutura do carvão: majoritariamente microporoso, possuindo certo grau de mesoporos e uma grande área superficial. Estas características permitem o seu emprego no tratamento de efluentes aquosos contendo poluentes orgânicos, como fármacos.

Aplicou-se o carvão ativado como adsorvente de soluções aquosas de losartana potássica e besilato de anlodipino em um sistema batelada. Investigou-se o potencial de remoção em função da dosagem de adsorvente e do pH da solução, além

da influência do tempo de contato para construção de curvas cinéticas e de isothermas de equilíbrio.

O material foi eficiente na remoção de ambos os fármacos na faixa de dosagem trabalhada, atingindo percentuais próximos do 100%. A dosagem ótima escolhida para os estudos subsequentes foi de 5 g L⁻¹. Na faixa de pH de 2,0 a 12,0, as remoções variaram de 94,9 a 99,3% (anlodipino) e 91,2 a 99,1% (losartana). Para a losartana potássica, as maiores remoções ocorreram na faixa de levemente ácido a levemente básico (3,0 a 9,0), onde a molécula está na forma neutra. Para o besilato de anlodipino, a adsorção foi beneficiada na faixa básica, acima do pH 9,0. A pequena variação mostrou que há pouca influência das forças eletrostáticas na adsorção, apontando que a hidrofobicidade dos fármacos pode ter um efeito maior no mecanismo de remoção. Para as etapas posteriores, o pH inicial das soluções foi utilizado sem perturbação. O valor das leituras foi de 7,0 para ambos os fármacos.

Na investigação do tempo de contato, verificou-se remoções próximas de 100% na faixa de concentração estudada. Os tempos para atingir o equilíbrio foram de 24 e 48 horas para losartana potássica e besilato de anlodipino, respectivamente. O formato das curvas cinéticas divergiu entre os fármacos, indicando diferenças no mecanismo de adsorção. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para representar a adsorção de losartana ($R^2 > 0,99$ e $EMR < 5\%$), enquanto para a adsorção de besilato de anlodipino pôde ser descrita pelo modelo de Elovich.

O estudo do equilíbrio, a 25°C, encontrou isothermas extremamente favoráveis, esperadas para a adsorção de poluentes em soluções aquosas. Os modelos de BET e Redlich-Peterson foram os mais adequados para representar os dados experimentais. As capacidades máximas de adsorção na monocamada foram de 56,56 mg g⁻¹ e 53,10 mg g⁻¹ para o besilato de anlodipino e a losartana potássica, respectivamente. A constante k_L , que avalia a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, para o anlodipino foi maior que para a losartana, reforçando o papel da hidrofobicidade na adsorção dos fármacos. O fator de separação de Freundlich confirmou que a adsorção é favorável para ambos os compostos.

Os resultados atingidos neste trabalho demonstraram que o carvão ativado produzido a partir do bagaço de malte é um material promissor na remoção de fármacos anti-hipertensivos de soluções aquosas. A escassez de estudos indica que se trata de um estudo inovador na área.

REFERÊNCIAS

- AHSAN, S. F.; Khan, M. F. Physicochemical properties and pharmacology of Amlodipine Besylate: a brief review. *Baqai Journal of Health Sciences*, v. 20, n. 2, jul./dec. 2017.
- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, v. 48, n. 305, jan./fev./mar. 2002.
- ALCANTARA, M. P. Aplicação de microesferas de quitosana na adsorção de losartana via planejamento experimental. 2018. 8 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal Rural do Semiárido, 2018. Disponível em: <<https://repositorio.ufersa.edu.br/handle/prefix/4395>>. Acesso em: 14 jul. 2020.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 393, 2020.
- ALIYU, S.; BALA, M. Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications. *African Journal of Biotechnology*, v. 10, n. 3, 2011.
- AL-ODAINI, N. A. et al. The occurrence of human pharmaceuticals in wastewater effluents and surface water of Langat River and its tributaries, Malaysia. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 93, n. 3, 2013.
- ANDRADE, J. R. et al. Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, v. 57, n. 9, p. 3103-3127, 2018.
- ANDRADE, J. R. de. et al. Comparative adsorption of diclofenac sodium and losartan potassium in organophilic clay-packed fixed-bed: X-ray photoelectron spectroscopy characterization, experimental tests and theoretical study on DFT-based chemical descriptors. *Journal of Molecular Liquids*, v. 312, 2020.
- ARAÚJO, L. S. Comparação do desempenho de carvão ativado produzido a partir de diferentes matrizes para remoção de microcistina-LR de águas de abastecimento. 2017. 117 f. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- ARAÚJO, T. P. et al. Activated hydrochar produced from brewer's spent grain and its application in the removal of acetaminophen. *Bioresource Technology*, v. 310, 2020.
- ASHFAQ, M. et al. Ecological risk assessment of pharmaceuticals in the receiving environment of pharmaceutical wastewater in Pakistan. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 136, 2017.
- ASSOCIAÇÃO DA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA DE PESQUISA. Guia INTERFARMA 2019. Disponível em: <<https://www.interfarma.org.br/guia/guia-2019/>> Acesso em: 11 nov. 2019.

BAUDELAIRE, C. *Les Fleurs du mal, Le Livre de poche*. 1857.

BEEK, T. A. D. et al. Pharmaceuticals in the environment — global occurrences and perspectives. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 35, n. 4, p. 823–835, 2016.

BRASIL. Agência Nacional de Águas. Atlas esgotos: despoluição de bacias hidrográficas. Brasília: ANA, 2017.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Anuário Estatístico do Mercado Farmacêutico 2017. Brasília, 2018.

BRASIL. Congresso Nacional. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2 de agosto de 2010.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 16 de maio de 2011.

BONFILIO, R. et al. Comparative study of analytical methods by direct and first-derivative UV spectrophotometry for evaluation of losartan potassium in capsules. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 46, n. 1, 2010.

BOTERO-COY, A.M. et al. An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. *Science of the Total Environment*, v. 642, p. 842-853, 2018.

BOUSIKA, L. G.; KARAPANAGIOTI, H. K.; MANARIOTIS, I. D. Aqueous Mercury Sorption by Biochar from Malt Spent Rootlets. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 225, 2013.

BUNMAHOTAMA, W.; LIN, T.; YANG, X. Prediction of adsorption capacity for pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting chemicals onto various adsorbent materials. *Chemosphere*, v. 238, 2020.

CARABINEIRO, S. A. C. et al. Surface Chemistry of Activated Carbons. In: KWIATKOWSKI, J. F. et al. *Activated carbon: classifications, properties and applications*. Nova Iorque: Nova Science Publishers, 2012, p. 125-168.

CELAYA, A. M.; LADE, A. T; GOLDFARB, J. L. Co-combustion of brewer's spent grains and Illinois No. 6 coal: Impact of blend ratio on pyrolysis and oxidation behavior. *Fuel Processing Technology*, v. 129, p. 39-51, 2015.

ČELIĆ, M. et al. Pharmaceuticals as chemical markers of wastewater contamination in the vulnerable area of the Ebro Delta (Spain). *Science of the Total Environment*, v. 652, 2019.

COELHO, C.M.; SILVA, M.G.C.; VIEIRA, M.G.A. Avaliação da afinidade adsortiva entre fármacos e bio/adsorventes alternativos. In: XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Brasil, 2018.

COUTO, C. F.; LANGE, C. L.; AMARAL, M. C. S. Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants — A review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 32, 2019.

DESCHAMPS, E. et al. Management of effluents and waste from pharmaceutical industry in Minas Gerais, Brazil. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 48, n. 4, 2012.

DELGADO, N. et al. Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium. *Journal of Environmental Management*, v. 236, 2019.

ELDER, D. P. et al. The Utility of Sulfonate Salts in Drug Development. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 99, n. 7, 2010.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA. National Library of Medicine. Pubchem. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 19 jul. 2020.

FERREIRO, C. et al. Contaminants of Emerging Concern Removal in an Effluent of Wastewater Treatment Plant under Biological and Continuous Mode Ultrafiltration Treatment. *Sustainability*, v. 12, n. 2, 2020.

FRANCISKI, M. A. et al. Development of CO₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. *Waste Management*, v. 78, 2018.

FRANCO, M. A. E. de et al. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Journal of Cleaner Production*, v. 181, 2018.

FRANKIE, U., MUNK, A.; WIESE, M. Ionization Constants and Distribution Coefficients of Phenothiazines and Calcium Channel Antagonists Determined by a pH-Metric Method and Correlation with Calculated Partition Coefficients. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 88, n. 1, 1999.

GADIPELLY, C. et al. Pharmaceutical Industry Wastewater: Review of the Technologies for Water Treatment and Reuse. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, 2014.

GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Pb²⁺ Adsorption from aqueous solutions on activated carbons obtained from lignocellulosic residues. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 25, n. 1, 2008.

GONÇALVES, G. C. et al. Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melaço de cana- açúcar de cana-de-açúcar. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 28, n. 1, 2006.

GONÇALVES, G. C. et al. Utilization of brewery residues to produces granular activated carbon and bio-oil. *Journal of Cleaner Production*, v. 168, p. 908-916, 2017.

- GRASSI, M. et al. Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. In: GIUSY, L. Emerging Compounds Removal from Wastewater: Natural and Solar Based Treatments. Nova Iorque: Springer, 2012, p. 15-37.
- GUO, Y.; QI, P. S.; LIU, Y. Z. A Review on Advanced Treatment of Pharmaceutical Wastewater. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, v. 63, 2017.
- HANCU, G. et al. Cyclodextrine Screening for the Chiral Separation of Amlodipine Enantiomers by Capillary Electrophoresis. Advanced Pharmaceutical Bulletin, v. 5, n. 1, 2015.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Trans IChemE, v. 76 (B), nov. 1998.
- HUERTA-FONTELA, M.; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. Water research, v. 45, 2011
- IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2 ed. (the "Gold Book"). Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- JAHROMI, F. G.; GHAREMAN, A. Effect of Surface Modification with Different Acids on the Functional Groups of AF 5 Catalyst and Its Catalytic Effect on the Atmospheric Leaching of Enargite. Colloids and Interfaces, v. 3, n. 2, 2019.
- JANG, C. et al. Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars. Journal of Hazardous Materials, v. 263, 2013.
- JANK, L. et al. Simultaneous determination of eight antibiotics from distinct classes in surface and wastewater samples by solid-phase extraction and highperformance liquid chromatography–electrospray ionisation mass spectrometry. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, v. 94, n. 10, 2014.
- KAVATHIA, A.; MISRA, M. Development and validation of RP-HPLC and UV-spectrophotometric methods for rapid simultaneous estimation of amlodipine and benazepril in pure and fixed dose combination. Arabian Journal of Chemistry, v. 10, n. 2, 2017.
- KIRIN HOLDINGS. Global Beer Production by Country in 2018. Kirin Beer University Report. 2019. Disponível em: <https://www.kirinholdings.co.jp/english/news/2019/1003_01.html>. Acesso em: 11 nov. 2019.
- KOT-WASIK, A.; JAKIMSKA, A.; ŚLIWKA-KASZYŃS, M. Occurrence and seasonal variations of 25 pharmaceutical residues in wastewater and drinking water treatment plants. Environmental Monitoring and Assessment, v. 188, 2016.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v.24, n. 4, 1898.

LIN, D. et al. Screening of Pharmaceuticals in San Francisco Bay Wastewater. Regional Monitoring Program for Water Quality in San Francisco Bay, n. 910, out. 2018.

LIN, L.; JIANG, W.; XU, P. Comparative study on pharmaceuticals adsorption in reclaimed water desalination concentrate using biochar: Impact of salts and organic matter. *Science of the Total Environment*, v. 601-602, 2017.

LIÑÁN-MONTES, A. et al. Characterization and thermal analysis of agave bagasse and malt spent grain. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, V. 115, n. 1, p. 751-758, 2014.

LOCKWOOD, S.; SAÏDI, N.; MORGAN, V. A. Options for a strategic approach to pharmaceuticals in the environment. Task 1 Report. Reino Unido, Deloitte, 2016.

LOPES, G. K. P. et al. Steam-activated carbon from malt bagasse: optimization of preparation conditions and adsorption studies of sunset yellow food dye. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021.

LUJÁN-FACUNDO et al. Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant. *Journal of Cleaner Production*, v. 238, 2019.

MACHADO, L. M. M. Treatment of effluents containing 2-chlorophenol by adsorption onto chemically and physically activated biochars. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, 2020.

MACHADO, L. M. M. et al. Simultaneous production of mesoporous biochar and palmitic acid by pyrolysis of brewing industry wastes. *Waste Management*, v. 113, 2020.

MAGNÉR, J. et al. Fate of pharmaceutical residues - in sewage treatment and on farmland fertilized with sludge. IVL Swedish Environmental Research Institute, report B 2264, 2016.

MANARIOTIS, I. D.; FOTOPOULOU, K. N.; KARAPANAGIOTI, H. K. Preparation and Characterization of Biochar Sorbents Produced from Malt Spent Rootlets. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 54, n. 39, p. 9577-9584, 2015.

MATSUO, H. et al. Behavior of Pharmaceuticals in Waste Water Treatment Plant in Japan. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 87, p. 31-35, 2011.

MENGUE, S. S. et al. Acesso e uso de medicamentos para hipertensão arterial no Brasil. *Revista de Saúde Pública*, v. 50, n. 2, 2016.

MOLETTA, N. R. Caracterização e aplicação de carvão ativado produzido a partir de biomassa amilácea. 2011. 62 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Tecnologia em Processos Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

MÜLLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 1, 2009.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications. *Journal of Cereal Science*, v. 43, p. 1-14, 2006.

NADOLNY, B. Use of brewing industry waste to produce carbonbased adsorbents: Paracetamol adsorption study. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 55, n. 8, 2020.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. Use of Reclaimed Water and Sludge in Food Crop Production. Washington: The National Academies Press, 1996.

OECD. Health at a Glance 2017: OECD Indicators. OECD Publishing, Paris. DOI: "http://dx.doi.org/10.1787/health_glance-2017-en". Acesso em: out. 2019.

OLSZEWSKI, M. P. et al. Wet and dry? Influence of hydrothermal carbonization on the pyrolysis of spent grains. *Journal of Cleaner Production*, v. 260, 2020.

ORGANIZAÇÃO PARA A COOPERAÇÃO E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO. Health at a Glance: OECD Indicators. Paris: OECD Publishing, 2017.

PAL, P. Treatment and Disposal of Pharmaceutical Wastewater: Toward the Sustainable Strategy. *Separation & Purification Reviews*, v. 47, n. 3, 2018.

PARANÁ. Secretaria de Estado da Saúde do Paraná. Superintendência de Atenção à Saúde. Linha guia de hipertensão arterial. 2. ed. Curitiba: SESA, 2018.

PEÑA-GUZMÁN et al. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of Environmental Management*, v. 237, 2019.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. Perry's chemical engineers' handbook. 7 ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1997

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*, v. 10, n. 5, 2009.

RESENDE, J. A. V. Avaliação do projeto de tratamento de efluentes industriais do Distrito Agroindustrial de Anápolis, Goiás. 2016. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Elaboração e Gerenciamento de Projetos para a Gestão Municipal de Recursos Hídricos) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza.

ROCHA, A. C. de L.; KLIGERMAN, D. C.; OLIVEIRA, J. L. da M. Overview of research on the treatment and reuse of effluents from the antibiotics industry. *Saúde em Debate*, v. 43, n. 3, 2020.

RUTGERSSON, C. Environmental pollution from pharmaceutical manufacturing - effects on vertebrates and bacterial communities. University of Gothenburg, 2013.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1984.

SASHIDHAR, P. et al. Biochar for delivery of agri-inputs: Current status and future perspectives. *Science of the Total Environment*, 2019. DOI: "https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134892". Acesso em: nov. 2019.

SBRAGIA, F. T. et al. Remoção de Losartana Potássica em solução aquosa por argila organofílica comercial. *Revista dos Trabalhos de Iniciação Científica da UNICAMP*, n. 26, out. 2018.

SCHMIDT, N. Adsorção do verde brilhante utilizando adsorventes obtidos a partir de resíduos agroindustriais oriundos das empresas do município de Santo Antônio da Patrulha.

SELLAOUI, L. et al. Adsorption of diclofenac and nimesulide on activated carbon: Statistical physics modeling and effect of adsorbate size. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 109, 2017.

SERNA-GALVIS, E. A. et al. Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes. *Water Research*, v. 154, p. 349 – 360, 2019.

SHAO, S et al. Transformation and toxicity evolution of amlodipine mediated by cobalt ferrite activated peroxy monosulfate: Effect of oxidant concentration. *Chemical Engineering Journal*, v. 382, 2020.

SILBIR, S.; GOKSUNGUR, Y. Natural Red Pigment Production by *Monascus Purpureus* in Submerged Fermentation Systems Using a Food Industry Waste: Brewer's Spent Grain. *Foods*. v. 8, n. 5, p. 161, 2019.

SILVA, C. P. et al. Waste-based alternative adsorbents for the remediation of pharmaceutical contaminated waters: Has a step forward already been taken? *Bioresource Technology*, v. 250, 2018.

STOILJKOVIĆ, Z. Ž. Investigation of forced and total degradation products of amlodipine besylate by liquid chromatography and liquid chromatography-mass spectrometry. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, v. 20, n. 2, 2014.

SUNSANDEE, N. et al. Enantioseparation of (S)-amlodipine from pharmaceutical industry wastewater by stripping phase recovery via HFSLM: Polarity of diluent and membrane stability investigation. *Separation and Purification Technology*, v. 116, 2013.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 74, 2017.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *International Union of Pure and Applied Chemistry Technical Report*, 2015.

VALILI, S. et al. Phenanthrene removal from aqueous solutions using well characterized, raw, chemically treated, and charred malt spent rootlets, a food industry by-product. *Journal of Environmental Management*, v. 128, 2013.

VANREPPELEN, K. et al. Activated carbon from pyrolysis of brewer's spent grain: Production and adsorption properties. *Waste Management & Research*, v. 32, n. 7, 2014.

VIRKUTYTE, J.; VARMA, R.S.; JEGATHEESAN V. IWA. *Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater*. Londres: IWA Publishing, 2010.

WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: a review. *Journal of Cleaner Production*, 2019. DOI: "https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282". Acesso em: nov. 2019.

WANG, X. et al. Recent advances in biochar application for water and wastewater treatment: a review. *PeerJ*, v. 8, 2020.

YAMAMOTO, N. S. et al. Avaliação dos efeitos biológicos adversos dos fármacos anti-hipertensivos Losartan e Valsartan em ouriço-do-mar *Lytechinus variegatus* (ECHINODERMATA, ECHINOIDEA). *Unisanta Bioscience*, v. 3, n. 1, 2014.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

YAO, Y. et al. Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 209-210, 2012.

YINXIN, Z.; ZHANG, J.; YI, M. Preparation and Application of Biochar from Brewery's Spent Grain and Sewage Sludge. *The Open Chemical Engineering Journal*, v. 9, 2015.

ZENG, L. et al. An integrated separation process for recovery and enantioseparation of amlodipine from wastewater: Supported liquid membrane-aqueous/organic phase crystallization. *Separation and Purification Technology*, v. 248, 2020.

ZHANG, B. et al. Response surface methodology approach for optimization of ciprofloxacin adsorption using activated carbon derived from the residue of desilicated rice husk. *Journal of Molecular Liquids*, v. 238, 2017.

ZHANG, H. et al. Inhibitory role of citric acid in the adsorption of tetracycline onto biochars: Effects of solution pH and Cu_2^+ . *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 595, 2020.

ZHANG, J.; WANG, Q. Sustainable mechanisms of biochar derived from brewers' spent grain and sewage sludge for ammonia–nitrogen capture. *Journal of Cleaner Production*, v. 112, 2016.

ZHANG, X. et al. Effect of pyrolysis temperature and correlation analysis on the yield and physicochemical properties of crop residue biochar. *Bioresource Technology*, 2019. DOI: "<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122318>". Acesso em: out. 2019.

ZHANG, Z. et al. Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. *Energy*, v. 17, p. 581-598, 2019.