

otimizado através de ajustes nas condições operacionais do processo, levando à obtenção de um produto renovável e de maior valor agregado.

Introdução

O uso racional dos recursos hídricos surge como um dos mais urgentes desafios ambientais a ser superado pelo homem no século XXI, e a solução passa pelo desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento da água de consumo e dos efluentes gerados nas mais diversas atividades.

Os fármacos são um importante grupo de poluentes que nos últimos anos vêm sendo rotineiramente identificados, em concentrações da ordem de ng/L e µg/L, tanto em efluentes quanto em águas tratadas (Huerta-Fontela; Galceran; Ventura; 2011). Usados como medicamentos por humanos e animais, tais compostos não são completamente metabolizados, sendo excretados através da urina e fezes e, juntamente com seus produtos de degradação são continuamente liberados para o meio ambiente. Pode-se ainda incluir como possíveis formas de liberação para o meio, os efluentes gerados nos processos de manufatura dos mesmos e o descarte inadequado de medicamentos vencidos ou não utilizados (Heberer; Reddersen; Mechliniski; 2002; Mompelat; Le Bot; Thomas; 2009).

As tecnologias convencionais empregadas em estações de tratamento de esgoto e de tratamento de água não são eficientes na remoção total destes compostos (Jones; Voulvoulis; Lester; 2005). Por serem bioacumulativos, apresentarem elevada persistência no meio ambiente, relativa solubilidade em água e baixa biodegradabilidade, sua presença em águas residuárias e superficiais, sedimentos, solos, lençóis freáticos e até mesmo na água de consumo, constitui um problema a ser resolvido pelas companhias de saneamento de água e esgoto.

De posse deste conhecimento, a comunidade científica mundial vem nos últimos anos direcionando seus estudos para o desenvolvimento e aprimoramento de novas tecnologias para remoção destes poluentes, denominados poluentes emergentes ou contaminantes emergentes (Borges et al.; 2016; Ismail et al.; 2017; Kumar; Chopra; 2018; Tiwari et al.; 2017; Vona et al.; 2015; Zhi et al.; 2019; Ahmed; Hameed; 2018).

Um fármaco muito encontrado em águas residuais é o ácido acetilsalicílico (AAS), e uma possível explicação se deve ao seu amplo consumo por parte da população, frequentemente sem prescrição médica, sendo empregado como anti-inflamatório não esteroide, analgésico, antipirético e anticoagulante (Ziylan; Ince; 2011).

Com o objetivo de proteger a saúde humana em relação às propriedades nocivas desses poluentes, várias tecnologias vêm sendo estudadas, entre as quais pode-se citar os processos oxidativos avançados (Kanakaraju; Glass; Oelgemöller; 2018), degradação eletroquímica (Song et al.; 2020), ozonização (Bróseus et al.; 2009), degradação fotocatalítica (Verma; Haritash; 2020), osmose reversa (Gholami et al.; 2012), filtração por membranas (Oh et al.; 2015) e adsorção (Andrade et al.; 2018). Embora tais tecnologias sejam efetivas em alguma extensão, a maioria delas demanda alto capital de investimento e elevado custo operacional, além de apresentar elevada complexidade operacional para configuração em larga escala. A adsorção, por outro lado, exibe potencial para aplicação em larga escala, pois apresenta relativa simplicidade e flexibilidade operacional, elevada eficiência, baixo consumo energético, possibilidade de regeneração do material adsorvente e não gera produtos intermediários tóxicos (Burakov et al.; 2018). Importante salientar, ainda, que a adsorção é considerada um processo de polimento químico, eficiente na remoção de contaminantes presentes em concentrações de ng.L^{-1} a mg.L^{-1} (Cooney; 1999). O carvão ativado comercial é convencionalmente considerado como material adsorvente para a remoção de poluentes, devido à eficiência e à natureza versátil que apresenta frente a uma ampla gama de compostos. Contudo, o custo envolvido em sua produção constitui uma barreira limitante para seu emprego industrial, o que tem levado ao desenvolvimento de novos adsorventes.

A escolha do adsorvente é de fundamental importância para a concepção do processo de adsorção. Um material adsorvente para ser empregado em um sistema de tratamento de água/efluente necessita apresentar: i) baixo custo e ampla disponibilidade, ii) elevada estabilidade química e mecânica, iii) alta capacidade de adsorção, iv) elevada eficiência, v) cinética rápida, e vi) potencial para regeneração (Dotto, McKay; 2020). O desenvolvimento de um adsorvente que reúna todas as propriedades elencadas acima é obviamente bastante difícil, e por esta razão muitas pesquisas vêm sendo realizadas com foco no desenvolvimento e caracterização de novos materiais eficientes e de baixo custo. Vários materiais de diferentes naturezas e complexidades vêm sendo propostos, tais como compostos inorgânicos (como zeólitas, argilas e hidróxidos de camada dupla) (Rosset et al.; 2020), polímeros naturais e sintéticos (Alipoori et al.; 2021), compósitos magnéticos à base de óxido de ferro (Leonel; Mansur; Mansur; 2020), nanomateriais à base de sílica e de carbono (Xiang et al.; 2019) e bioadsorventes oriundos de resíduos agroindustriais e florestais (Mo et al.; 2018).

Inserido neste contexto, o biochar produzido a partir de biomassa lignocelulósica, vem surgindo como alternativa promissora, tanto por se tratar de um material de baixo custo, oriundo de resíduos de fontes renováveis e disponíveis em grandes quantidades, quanto por apresentar habilidade em remover poluentes de origem orgânica e inorgânica presentes em águas ou solo. O

biochar é um sólido escuro rico em carbono, com características hidrofóbicas, obtido pela pirólise de diferentes biomassas em reator sob atmosfera inerte e temperaturas entre 300 e 800 °C. Sob tais condições, a matéria orgânica sofre decomposição gerando três fases: a fase sólida (denominada de biochar), a fase líquida (denominada de bio-óleo) e a fase gasosa, constituída de gases não condensáveis (CO, CO₂, H₂ e CH₄, basicamente). O rendimento e a composição química de cada fase são fortemente influenciados pela natureza da biomassa, pré-tratamento desta e das condições empregadas na pirólise, tais como temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento, fluxo do gás de arraste e tipo de reator (Chadrasekaran et al.; 2018).

Diversos resíduos agroindustriais e florestais visando a produção de biochar vêm sendo estudados nos últimos anos, e diferentes aplicações têm sido propostas, tais como aditivo para melhorar as condições do solo, bioadsorvente na remoção de poluentes em águas e solo, na construção de eletrodos em sistemas de conversão de energia e como agente redutor na indústria do aço, entre outras (Fakayode et al.; 2020).

Considerando o cultivo do eucalipto, existe um crescente interesse do mercado em transformar o resíduo florestal em um produto renovável de maior valor agregado. O Brasil, em 2018, teve 9,9 milhões de hectares de área plantada com fins comerciais, 76,2% dos quais correspondendo à plantação de eucalipto, com ênfase na indústria de papel e celulose (IBGE; 2019). Estima-se a partir do trabalho publicado por Silva (2016), que aproximadamente 23% da árvore de eucalipto é transformado em resíduo, sendo 12% constituído por cascas, 6% por galhos e 5% por folhas. Assim, uma grande quantidade de resíduo é gerada, cujo único destino costuma ser a disposição sobre o solo servindo de fertilizante após sua decomposição. Contudo, de acordo com Núñez-Regueira (2004) recomenda-se que somente cerca de 10% do resíduo permaneça no solo para evitar seu empobrecimento. Sendo assim, percebe-se que um manejo otimizado do resíduo florestal do eucalipto contribui para uma melhor aplicação do material agregando valor ao ciclo produtivo.

Na literatura, é possível encontrar alguns trabalhos empregando a casca do eucalipto in natura e o biochar produzido a partir desta para remoção de corantes e de alguns metais pesados (Martini; Afroze; Roni; 2020; Tejada-Tovar et al.; 2021). Contudo, nenhum estudo tem sido reportado referente à remoção de um fármaco empregando o biochar produzido a partir do resíduo florestal do eucalipto.

Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo produzir biochar a partir da pirólise do resíduo florestal do eucalipto e de suas diferentes partes individualmente (cascas, folhas e galhos), e avaliar a capacidade apresentada pelos diferentes adsorventes produzidos frente à remoção do fármaco ácido acetilsalicílico em solução aquosa sintética diluída.

Material e métodos

Biomassa

O resíduo da colheita do eucalipto empregado neste trabalho foi coletado no horto florestal da empresa CMPC Celulose Brasil, localizado no município de Barra do Ribeiro-RS, e corresponde à espécie *Eucalyptus saligna*, com 7 anos de idade. O resíduo é constituído de cascas, folhas e galhos, material depositado no solo após a colheita das árvores destinadas à indústria de papel e celulose. As análises de caracterização e os ensaios de pirólise foram realizados empregando o resíduo e suas diferentes partes (cascas, folhas e galhos) individualmente. Após a coleta, o resíduo foi levado para o laboratório e deixado secar naturalmente. Após a secagem natural, o percentual de umidade no resíduo e suas partes foi determinado, conforme publicado por Silveira et al. (2020). Os teores de umidade encontrados foram: 10,1% para o resíduo; 10,2% para a casca; 9,1% para a folha e 10,4% para o galho. Biomassas com baixo conteúdo de umidade (menos que 10%) são desejáveis devido à maior velocidade dos processos térmicos e melhor eficiência energética (Fermanelli et al.; 2020).

Para os ensaios de caracterização, as amostras tiveram seu tamanho reduzido em um moinho de facas, sendo o pó resultante passado por peneira de 40 mesh, para uniformização do tamanho. Para os ensaios de pirólise, as amostras tiveram seu tamanho reduzido a fragmentos com cerca de 5 mm de diâmetro, buscando a uniformização das mesmas.

Caracterização da biomassa

Análise termogravimétrica foi realizada para avaliação da estabilidade dos materiais frente à degradação térmica como descrito por Silveira et al. (2020), empregando um analisador termogravimétrico da TA Instruments, SDT Q600. Os experimentos foram conduzidos com aproximadamente 20 mg de material, em cadinhos de platina, sob atmosfera inerte (N₂), com vazão de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 30 °C/min, a partir da temperatura ambiente até 450 °C.

A composição do resíduo e suas partes foi avaliada através da análise imediata para quantificação do conteúdo de matéria volátil, cinzas e carbono fixo, de acordo com procedimento publicado previamente por Silveira et al. (2020).

Experimentos de pirólise para produção dos bioadsorventes

Nesse estudo, os experimentos de pirólise foram conduzidos em um reator laboratorial de batelada e leito fixo projetado e construído pelo próprio grupo do laboratório. A Figura 1 mostra o diagrama esquemático do sistema empregado. O reator foi construído em aço inoxidável com 11 cm de diâmetro e 13 cm de altura. Termopares foram adaptados para o controle da temperatura do

forno elétrico e do reator de pirólise. Nitrogênio gasoso de elevada pureza foi utilizado como gás de arraste, em um fluxo constante de 1 L/min, controlado através de um medidor de vazão. Antes de cada ensaio, nitrogênio foi passado através do reator por cerca de 15 min para assegurar uma atmosfera inerte e evitar a combustão das amostras. Em cada experimento, cerca de 20 g de biomassa foi empregada. Os experimentos foram realizados utilizando o resíduo florestal do eucalipto e suas diferentes partes separadamente, a uma temperatura de 400 °C (valor retirado das curvas termogravimétricas previamente realizadas), em três diferentes tempos de residência (5, 15 e 30 min). O reator foi carregado com a biomassa e aquecido externamente através de um forno elétrico, empregando uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. Quando a temperatura desejada foi atingida, passou-se a controlar o tempo de residência. Terminado o processo de pirólise, foi necessário aguardar a temperatura interna baixar a cerca de 50 °C, sob atmosfera inerte, para retirar as amostras de biochar do reator.

O rendimento da fase sólida obtida para cada amostra estudada foi calculado empregando a Equação 1, dada abaixo.

$$\text{biochar (\% em massa)} = (\text{massa de biochar} / \text{massa de biomassa}) \times 100 \quad (1)$$

Onde: massa de biomassa representa a massa inicial de cada biomassa empregada (resíduo, casca, folha e galho), e massa de biochar, a massa da fase sólida obtida após cada ensaio de pirólise.

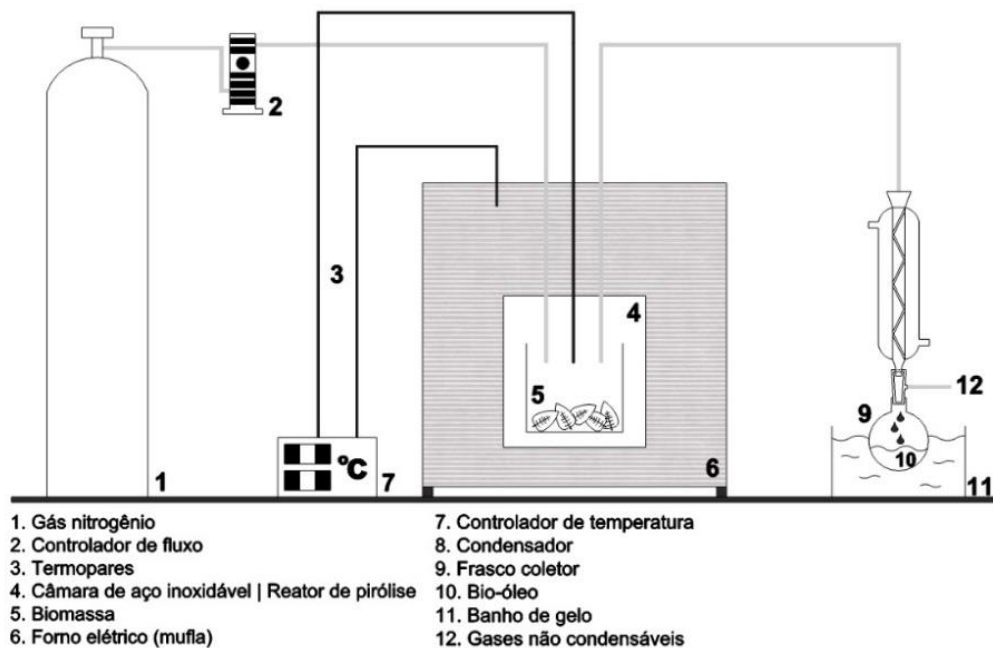


Figura 1: Representação esquemática do sistema de pirólise empregado.

Caracterização dos bioadsorventes

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura dos bioadsorventes. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro FT-IR Nicolet 6700, empregando pastilhas de KBr. A faixa espectral variou de 4000 a 500 cm^{-1} e os espectros foram obtidos com 64 scans e 4 cm^{-1} de resolução.

Adicionalmente, estimou-se a área superficial específica e o volume dos poros através de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, obtidas a 196 °C, em um analisador Micromeritics ASAP 2420. Os métodos de BET (Brunauer-Emett-Teller) e BJH (Barret-Jones-Halenda) foram aplicados, respectivamente, para estimar a área superficial específica e o volume dos poros.

Ensaio de adsorção

Ensaio de adsorção foram realizados para avaliar a capacidade adsorvente das amostras de biochar produzidas a partir do resíduo florestal do eucalipto e suas partes em relação ao fármaco ácido acetilsalicílico (AAS). Adicionalmente, realizou-se ensaio de adsorção com duas amostras de biochar produzidas a partir do resíduo do eucalipto (400 °C/30 min), lavadas por 1 h em banho ultrassônico e secas em estufa (100°C/2h). Uma amostra foi lavada com água destilada e a outra, com uma solução de H_3PO_4 2 M. Uma amostra de carvão ativado comercial granular foi também utilizada para fins de comparação. Ácido acetilsalicílico (Sigma-Aldrich, pureza maior que 99%) foi utilizado para preparar a solução sintética do fármaco.

Para cada experimento, foram usados erlenmeyers contendo 100 mL de solução de AAS com concentração inicial de 50 mg.L^{-1} , valor que reproduz a concentração encontrada em águas superficiais, (Garza-Campos et al.; 2016) e 12 g.L^{-1} de adsorvente (sob a forma granular). A mistura foi mantida em incubadora shaker (Tecnal/TE420), sob agitação orbital de 120 rpm, temperatura constante de 30 °C e pH natural da solução próximo a $8,0 \pm 0,5$ (pHmetro Hanna/pH21). Alíquotas foram retiradas periodicamente para determinação da concentração residual do fármaco até uma condição de equilíbrio ser atingida em cada sistema. Para eliminação de quaisquer impurezas no sobrenadante, as misturas foram centrifugadas (centrífuga Hermle/Z 216 MK) a 3000 rpm durante 15 min e posteriormente filtradas empregando filtro para seringa de membrana PES (0,22 μm de porosidade), sendo a concentração residual de AAS mensurada em espectrofotômetro UV-Vis (Spectramax M2/Molecular Devices) no comprimento onda de máxima absorbância, previamente determinado, 229 nm (Ries et al.; 2020).

A eficiência de remoção (E%) de cada bioadsorvente foi avaliada empregando a Equação 2, dada abaixo.

$$E (\%) = (C_o - C_f / C_o) \times 100 \quad (2)$$

Onde: C_o é a concentração inicial de AAS em mg.L^{-1} e C_f é a concentração final (residual) de AAS em mg.L^{-1} para cada ensaio.

Resultados e Discussão

Análise Termogravimétrica

Análise termogravimétrica (TGA e DTA) do resíduo e suas partes foi empregada para avaliar a decomposição térmica destes materiais. Estudos prévios mostram que a biomassa do eucalipto é constituída por uma mistura de hemiceluloses, celulose, lignina e extrativos (moléculas orgânicas de baixa massa molecular e compostos voláteis). Além disso, estudos referentes à degradação térmica de diferentes biomassas lignocelulósicas têm revelado uma ampla cadeia de reações, consequência da elevada complexidade química apresentada por tais compostos, e das condições operacionais empregadas no processo (Wang *et al.*; 2017). Dessa forma, a curva termogravimétrica obtida pode incluir a sobreposição de vários eventos térmicos relacionados à decomposição de cada componente.

A Figura 2 exhibe as curvas referentes à perda de massa (TGA) e à análise térmica diferencial (DTA) do resíduo do eucalipto e suas partes. Pode-se observar um comportamento similar para ambos, com perda de massa ocorrendo em três estágios. Os diferentes estágios estão relacionados com o comportamento térmico apresentado pelos principais constituintes da biomassa lignocelulósica, o qual reflete a complexidade da estrutura química dos mesmos (Quan; Gao; Song; 2016). De acordo com estudos realizados, a composição química média da madeira de diversas espécies de eucalipto é: 4% de extrativos, 22% de hemiceluloses, 47% de celulose e 27% de lignina total (Pereira *et al.*; 2013; Protásio *et al.*; 2019).

O primeiro estágio (entre aproximadamente 40 e 141 °C) é atribuído à volatilização da água adsorvida nas fibras, com perda de massa média de 11%, sem diferença significativa entre as amostras estudadas.

O segundo estágio, observado entre cerca de 141 a 189 °C, pode ser atribuído à volatilização de compostos orgânicos de baixa massa molecular, com uma perda de massa variando de 1-3%.

Na sequência, o terceiro e principal evento de degradação térmica, entre aproximadamente 189 e 394 °C, é representado por dois picos sobrepostos. O primeiro pico, com máximo entre 276-290 °C, e perda de massa variando entre 15-19%, pode ser atribuído à despolimerização das hemiceluloses, polímeros mais susceptíveis à ação do calor devido à estrutura menos complexa apresentada. Já o segundo e mais intenso pico pode ser atribuído à despolimerização da celulose

(polímero com maior complexidade estrutural comparado às hemiceluloses), e início da degradação da lignina, com perdas de massa mais significativas variando entre 23-32%. Temperaturas máximas de decomposição para este pico (T_{pico}) podem ser observadas nas curvas de DTA em 343, 346, 358 e 361 °C exibidas pelas folhas, galhos, cascas e resíduo, respectivamente. Os maiores valores exibidos pelo resíduo e pelas cascas podem estar relacionados com o maior conteúdo de lignina apresentado pelos mesmos. Resultado similar foi encontrado por Fonseca-Prieto et al. (2013) ao estudar a decomposição térmica de resíduos do agave. A lignina, entre os três polímeros constituintes da biomassa lignocelulósica, é a que exibe maior estabilidade térmica, consequência da complexa rede polimérica que apresenta, constituída pela interligação de várias moléculas aromáticas. Este polímero, diferentemente das hemiceluloses e celulose, sofre decomposição térmica ao longo de uma ampla faixa de temperatura, de 160 °C a 900 °C, com uma reduzida perda de massa, contribuindo majoritariamente para a produção da fase sólida (biochar) (Quan; Gao; Song; 2016; Yang et al.; 2007). Considerando as perdas de massa verificadas no segundo e terceiro estágios, evidencia-se a baixa contribuição da celulose e hemiceluloses para o rendimento da fase sólida.

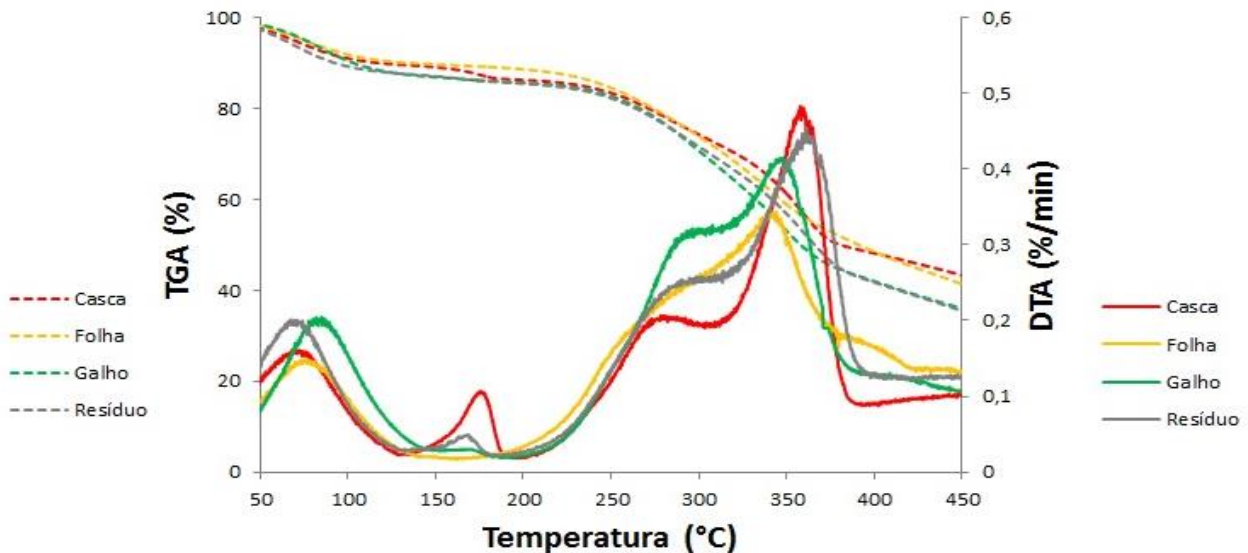


Figura 2: Curvas de perda de massa (TGA) e de análise térmica diferencial para o resíduo do eucalipto e suas partes.

De acordo com os resultados obtidos através da análise termogravimétrica, a temperatura de 400 °C foi escolhida para a realização dos primeiros ensaios de pirólise.

Caracterização dos bioadsorventes - Rendimento da fase sólida

A Figura 3 apresenta o rendimento da fase sólida (biochar) obtido através da pirólise do resíduo do eucalipto e suas partes em diferentes tempos de residência (5, 15 e 30 minutos), empregando a temperatura de 400 °C. A partir da análise dos resultados, observa-se não haver diferença significativa entre os tempos de residência empregados. Por outro lado, constata-se uma diferença em relação à natureza das biomassas, sendo obtidos os seguintes rendimentos: 36,1%; 33,1%; 32,8% e 29,8% para cascas, resíduo, folhas e galhos, respectivamente. Possivelmente, uma diferença na composição química das biomassas explica o comportamento observado, pois um maior teor de lignina contribui para maior resistência à degradação térmica, o que aumenta a quantidade de biochar produzido durante a pirólise (Protásio et al.; 2019). Conforme visto na análise termogravimétrica, o resíduo e as cascas apresentam as maiores temperaturas de degradação para o terceiro pico, o que pode estar relacionado com um maior conteúdo de lignina nestas biomassas, acarretando, por consequência, um maior rendimento da fase sólida.

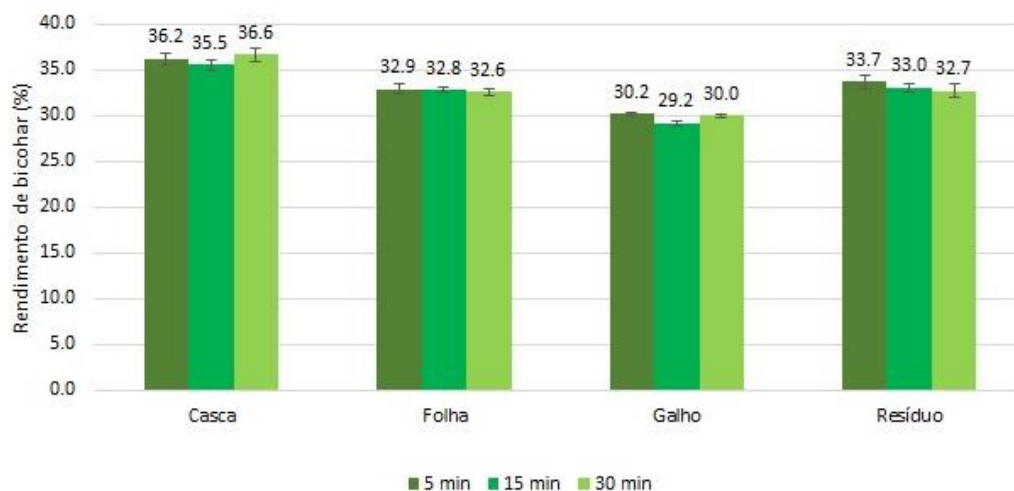


Figura 3: Rendimento de biochar obtido através da pirólise do resíduo do eucalipto e suas partes. Temperatura de pirólise de 400 °C e diferentes tempos de residência (5, 15 e 30 minutos).

Além disso, os resultados obtidos na análise imediata [umidade (U), cinzas (C), matéria volátil (MV) e carbono fixo (CF)], exibidos na Tabela 1, revelam que as cascas seguidas pelo resíduo e folhas apresentam os maiores teores de cinzas, 6,2%; 3,9% e 3,7%, respectivamente. Altos teores de cinza na biomassa contribuem para o rendimento da fase sólida (Ábrego et al.; 2019). A Tabela 1 também mostra que cascas, folhas e resíduo exibem os menores teores de matéria volátil (79,9%; 81,0% e

81,1%, respectivamente) em comparação com os galhos (85,1%), o que está provavelmente associado com o maior conteúdo de lignina dessas biomassas. Dessa forma, é de se esperar que estas biomassas apresentem maiores rendimentos da fase sólida, conforme observado na Figura 3.

Tabela 1: Análise imediata para o resíduo do eucalipto e suas partes.

Biomassa	% U	% C	% MV	% CF
Resíduo	10,1	3,9	81,1	15,0
Cascas	10,2	6,2	79,9	13,9
Folhas	9,1	3,7	81,0	15,3
Galhos	10,4	1,9	85,1	13,0

Caracterização dos bioadsorventes – Espectroscopia de FT-IR

A Figura 4 apresenta os espectros de infravermelho das amostras de biochar obtidas a partir do resíduo do eucalipto e suas diferentes partes, após pirólise a 400 °C e 30 minutos de tempo de residência [biochar do resíduo (R30), biochar da casca (C30), biochar da folha (F30) e biochar do galho (G30)]. Esta análise foi empregada para avaliar a presença de grupos funcionais orgânicos na superfície das amostras de biochar, e a atribuição das bandas foi realizada de acordo com a literatura (Yang et al.; 2007; Quan; Gao; Song; 2016; Laccarino; Gautam; Sarathy; 2021; Gautam et al.; 2021). As principais bandas foram relacionadas à presença de hemiceluloses, celulose e lignina, componentes majoritários das biomassas estudadas. Para todas as amostras, a existência de uma banda larga entre, aproximadamente, 3512 e 3234 cm^{-1} foi atribuída à vibração de estiramento de OH, devido à presença de grupos fenólicos (lignina) e hidroxílicos (hemiceluloses e celulose). Na sequência, os dois pequenos picos exibidos em aproximadamente 3055 cm^{-1} e 2914 cm^{-1} podem ser atribuídos ao estiramento de C-H presente em hidrocarbonetos aromáticos e não aromáticos, e a banda exibida em torno de 2030 cm^{-1} (mais visível para as amostras de biochar produzidas a partir das cascas, folhas e galhos) foi atribuída à vibração de C=O presente em hemiceluloses e celulose. Os dois picos observados em torno de 1616 cm^{-1} e 1425 cm^{-1} foram atribuídos ao estiramento de C=C presente em aromáticos. Comparativamente, três picos foram observados para as amostras de biochar do resíduo e das cascas em detrimento das amostras de biochar das folhas e galhos: o pico a 1315 cm^{-1} , atribuído ao estiramento de C-O presente em fenóis, e os picos em 874 e 781 cm^{-1} atribuídos ao estiramento de C-H em aromáticos. O pico adicional em torno de 780 cm^{-1} , detectado para todas as amostras, é atribuído ao estiramento de C-C. Para além da complexidade apresentada pelos espectros de FT-IR, pode-se constatar que o biochar proveniente do resíduo apresentou maior

similaridade com o biochar produzido a partir das cascas, e ambos se mostraram enriquecidos em compostos aromáticos formadores da lignina, polímero mais resistente à degradação térmica, e em grupos funcionais contendo oxigênio (tais como C=O de ácidos carboxílicos, éteres e ésteres, OH de água e fenóis e C-O de fenóis). Cabe ressaltar que apesar da Figura 4 apresentar apenas os espectros de FT-IR das amostras de biochar produzidas em 30 minutos de pirólise, análises foram realizadas também com as amostras produzidas em 5 e 15 minutos, sendo que a única diferença detectada foi em relação à intensidade dos picos exibidos: em geral quanto maior o tempo de residência, menor a intensidade dos picos, o que se pode relacionar com a maior degradação dos polímeros constituintes (hemiceluloses, celulose e lignina). A Figura 5 apresenta o espectro de FT-IR do carvão ativado comercial granular empregado para fins de comparação. É possível perceber que a maioria dos picos é perdida, ou pelo menos reduzida, após o processo de ativação, revelando a degradação de muitos grupos funcionais existentes na matéria prima precursora.

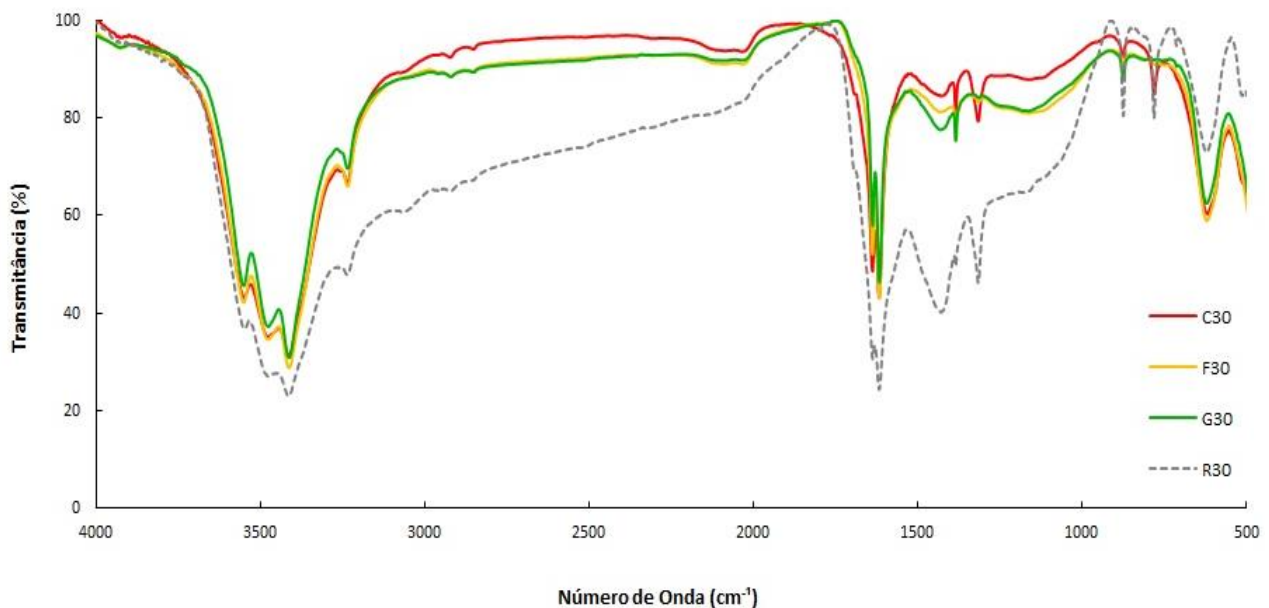


Figura 4: Espectros de FT-IR das amostras de biochar obtidas do resíduo do eucalipto e suas partes após pirólise a 400 °C e 30 minutos de tempo de residência. C30: biochar da casca; F30: biochar da folha; G30: biochar do galho e R30: biochar do resíduo como um todo.

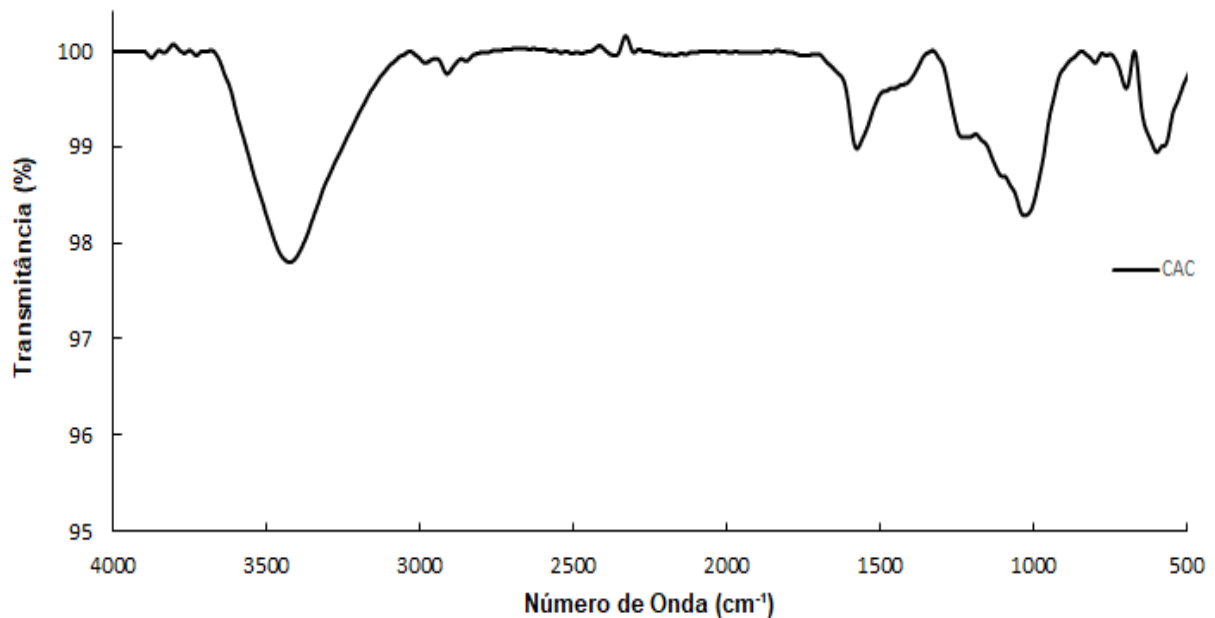


Figura 5: Espectro de FT-IR de amostra de carvão ativado comercial.

Caracterização dos bioadsorventes – Análise textural

Com relação à análise textural, a amostra de carvão ativado comercial apresentou um valor de $860 \pm 7 \text{ m}^2/\text{g}$ para a área superficial e um volume de poro de $0,212 \pm 0,001 \text{ cm}^3/\text{g}$, enquanto o biochar produzido a partir da pirólise do resíduo a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e 30 minutos apresentou o maior valor entre as amostras de biochar produzidas ($8,06 \pm 0,09 \text{ m}^2/\text{g}$ para a área superficial e $0,00145 \text{ cm}^3/\text{g}$ para o volume do poro).

Ensaio de adsorção – Remoção de AAS

A Figura 6 apresenta a eficiência de remoção do AAS obtida para os seguintes adsorventes: biochar do resíduo (R400/30), biochar do resíduo lavado com água (R400/30/H₂O), biochar do resíduo lavado com H₃PO₄ (R400/30/H⁺) e carvão ativado comercial granular (CACG). As demais amostras de biochar apresentaram eficiências inferiores a 15%, e não foram incluídas na figura. O biochar obtido a partir do resíduo do eucalipto a $400 \text{ }^\circ\text{C}/30 \text{ min}$ foi o que exibiu maior % de remoção em relação aos demais produzidos (16,9%). Justifica-se esse resultado em função da área superficial e da presença de grupos funcionais orgânicos na superfície do material. O biochar R400/30 foi o que apresentou maior área superficial e maior volume de poro entre os demais, fazendo com que mais

sítios ativos fiquem disponíveis para a adsorção. Além disso, o seu espectro de FT-IR revelou a presença de grupos funcionais aromáticos e de grupos funcionais contendo oxigênio. Essas duas características atuam juntas para a adsorção da molécula de AAS. Por outro lado, as amostras de biochar lavadas apresentaram eficiências maiores e mais significativas: a amostra tratada com água removeu 37,3% e a tratada com H_3PO_4 removeu 53,3%. Esse resultado se deve provavelmente ao aumento da área superficial, como consequência das lavagens, e de alterações na natureza e quantidade dos grupos funcionais de superfície, gerados pelo tratamento com H_3PO_4 . De acordo com a literatura (Torrellas et al.; 2015), o ácido fosfórico é um forte agente oxidante, responsável por adicionar grupos funcionais oxigenados na superfície de adsorventes, favorecendo a adsorção de moléculas polares como o AAS. Tanto a área superficial quanto o espectro de FT-IR para determinação de grupos funcionais precisam ser obtidos para confirmação da hipótese levantada.

Uma eficiência superior a 50% evidencia que o biochar produzido a partir do resíduo do eucalipto apresenta potencial para a remoção de AAS, apesar de estar abaixo da exibida pelo carvão ativado comercial (93,6%). Além disso, os experimentos mostraram que o tratamento da superfície do biochar com agentes oxidantes pode aumentar significativamente a interação com o adsorbato, devido à adição de grupos funcionais superficiais, conduzindo a uma remoção mais eficiente. Outra proposta para melhorar a eficiência é aumentar a temperatura de pirólise. Trabalhos na literatura (Chen et al.; 2014) mostram que temperaturas maiores geram menores rendimentos da fase sólida, porém produzem um material com maior área superficial e maior porosidade, características fundamentais para a adsorção.

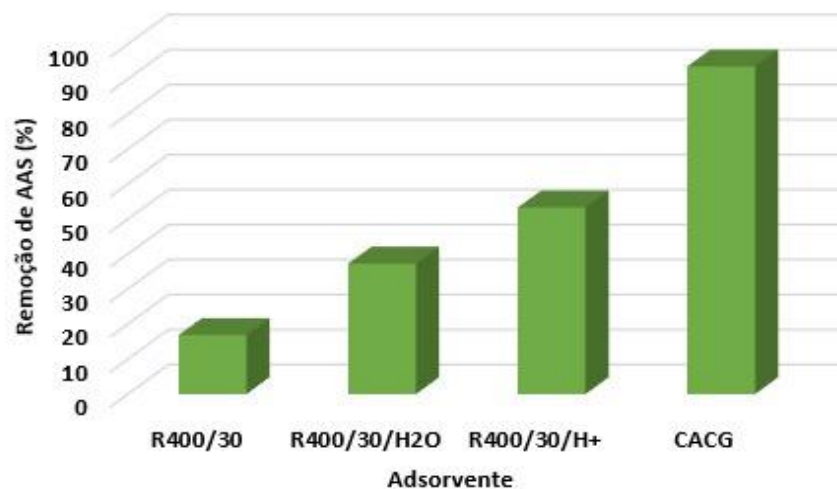


Figura 6: Percentual de remoção de AAS utilizando diferentes adsorventes obtidos através de pirólise a 400°C por 30 min (R400/30: sem ativação, R400/30/H₂O: lavado com água e R400/30/H⁺: ativado com ácido fosfórico), e CACG carvão ativado comercial granular.

Comentários finais

O estudo realizado comprovou a possibilidade de emprego do resíduo da colheita do eucalipto para a produção de bioadsorvente de baixo custo. Os resultados alcançados mostraram que o biochar obtido a partir do resíduo do eucalipto à 400°C e 30 min foi o que apresentou maior eficiência de remoção do ácido acetilsalicílico, e que o tratamento com ácido fosfórico aumentou significativamente o seu desempenho, demonstrando o potencial desse resíduo para a produção de bioadsorvente. Como a eficiência apresentada foi inferior a do carvão ativado comercial, pensa-se em melhorar a capacidade de adsorção, através do aumento da temperatura de pirólise e do uso de agentes oxidantes, uma vez que ambos são responsáveis pelo aumento da área superficial e pela adição de grupos funcionais oxigenados superficiais, características essenciais para o processo de adsorção.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à empresa CMPC Celulose Brasil pelas amostras de resíduo florestal de eucalipto cedidas, ao LAMAT/UFRGS pela realização das análises térmicas e de espectroscopia FT-IR, e à UERGS pelas bolsas de iniciação científica concedidas.

Referências Bibliográficas

- Ábrego, J. et al.; 2019. Heat requirement for fixed bed pyrolysis of beechwood chips. *Energy*, v. 178, p. 145-157.
- Ahmed, M. J.; Hameed, B. H.; 2018. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed- bed column: a review. *Ecotoxicol. Environ*, vol. 149, p. 257-266.
- Alipoori, S. et al.; 2021. Polymer-Based Devices and Remediation Strategies for Emerging Contaminants in Water. *Applied Polymer Materials*, v. 3, p. 549-577.
- Andrade, J. R. de. et al.; 2018. Adsorption of Pharmaceuticals from Water and Wastewater Using Nonconventional Low-Cost Materials: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, p. 3103-3127.
- Borges, R. M. et al.; 2016. Uso de filtros de carvão ativado granular associado a microrganismos para remoção de fármacos no tratamento de água de abastecimento. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 21, n. 4, p. 709-720.
- Broséus, R. et al.; 2019. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Research*, v. 43, p. 4707-4717.

- Burakov, A. E. et al.; 2018. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 148, p. 702-712.
- Chandrasekaran, A.; Ramachandran, S.; Subbiah, S.; 2018. Modeling, experimental validation and optimization of *Prosopis juliflora* fuelwood pyrolysis in fixed-bed tubular reactor. *Bioresource Technology*, v. 264, p. 66-77.
- Chen, T. et al.; 2014. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology*, v. 164, p. 47-54.
- Cooney, D. O.; 1999. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Boca Raton - Flórida: Lewis Publishers.
- Dotto, G. L.; McKay, G.; 2020. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, p. 1-6.
- Fakayode, O. A. et al.; 2020. Co-pyrolysis of lignocellulosic and macroalgae biomasses for the production of biochar - A review. *Bioresource Technology*, v. 297, p. 122408.
- Fermanelli, C. S. et al.; 2020. Pyrolysis and copyrolysis of three lignocellulosic biomass residues from the agro-food industry: A comparative study. *Waste Management*, v. 102, p. 362-370.
- Fonseca-Pietro, F. V. et al.; 2013. Characterization of lignocellulosic residues of henequen and their use as a bio-oil source. *Biomass Conv. Bioref.*, v. 4, p. 95-104.
- Garza-Campos, B. et al.; 2016. Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis. *Journal of hazardous materials*, v. 319, p. 34-42.
- Gautam, R. K. et al.; 2021. Biochar for remediation of agrochemicals and synthetic organic dyes from environmental samples: A review. *Chemosphere*, v. 272.
- Gholami, M. et al.; 2012. Performance evaluation of reverse osmosis technology for selected antibiotics removal from synthetic pharmaceutical wastewater. *Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering*, p. 9-19.
- Heberer, Th.; Reddersen, K.; Mechlinski, A.; 2002. From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. *Water Science and Technology*, v. 46, n. 3, p. 81-88.
- Huerta-Fontanela, M.; Galceran, M. T.; Ventura, F.; 2011. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*, v. 45, n. 3, p. 1432-1442.
- Iaccarino, A.; Gautam, R. K.; Sarathy, S. M.; 2021. Bio-oil and biochar production from halophyte biomass: effects of pre-treatment and temperature on *Salicornia bigelovii* pyrolysis. *Sustainable Energy Fuels*, v. 5, n. 8, p. 2234-2248.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística; 2019. *Produção da extração vegetal e da silvicultura*, v. 33, p. 1-8.

- Ismail, M. M. et al.; 2017. Remediation of a mixture of analgesics in a stirred-tank photobioreactor using microalgal-bacterial consortium coupled with attempt to valorise the harvested biomass. *Bioresource Technology*, v. 232, p. 264-371.
- Jones, O. A. H.; Voulvoulis, N.; Lester, J. N.; 2005. Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 34, n. 4, p. 401-427.
- Kanakaraju, D.; Glass, B. D.; Oelgemoller, M.; 2018. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 219, p. 189-207.
- Kumar, V.; Chopra, A. K.; 2018. Phytoremediation potential of water caltrop (*Trapa natans* L.) using municipal wastewater of the activated sludge process-based municipal wastewater treatment plant. *Environmental Technology*, v. 39, n. 1, p. 12-23.
- Leonel, A. G.; Mansur, A. A. P.; Mansur, H. S.; 2021. Advanced Functional Nanostructures based on Magnetic Iron Oxide Nanomaterials for Water Remediation: A Review. *Water Research*, v. 190.
- Martini, S.; Afroze, S.; Roni, K. A.; 2020. Modified eucalyptus bark as a sorbent for simultaneous removal of COD, oil, and Cr (III) from industrial wastewater. *Alexandria Engineering Journal*, v. 59, p. 1637-1648.
- Mo, J. et al.; 2018. A review on agro-industrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, v. 227, p. 395-405.
- Mompelat, S.; Bot, B. L.; Thomas, O.; 2009. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International*, v. 35, p. 803-814.
- Núñez-Regueira, L.; 2004. Energy evaluation of forest residues originated from shrub species in Galicia. *Bioresource Technology*, v. 91, n. 2, p. 215-221.
- Oh, B. S. et al.; 2016. Optimization of wastewater reclamation and reuse system using membrane filtration and oxidation processes: removal of pharmaceuticals. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, p. 10146-10151.
- Pereira, B. L. C. et al.; 2013. Estudo da degradação térmica de madeira de Eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. *Revista Árvore*, v. 37, n. 3, p. 567-576.
- Protásio, T. de P. et al.; 2019. Assessing Proximate Composition, Extractive Concentration, and Lignin Quality to Determine Appropriate Parameters for Selection of Superior Eucalyptus Firewood. *BioEnergy Research*, v. 12, p. 629-641.
- Quan, C.; Gao, N.; Song, Q.; 2016. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 121, p. 84-92.
- Ries, L. A. da S. et al.; 2020. Remoção de ácido acetilsalicílico empregando biofilme microbiano desenvolvido naturalmente em areia de filtros de estações de tratamento de água – um estudo comparativo com diferentes suportes. In: Neto, B. R. de S. (org). *Projetos inovadores e produção intelectual na microbiologia*. Ponta Grossa – PR: Atena, cap. 15, p. 157-175. Disponível em: <https://sistema.atenaeditora.com.br/index.php/admin/api/artigoPDF/43345>. Acesso em: 16 de junho de 2021.

- Rosset, M. et al.; 2020. Effect of concentration in the equilibrium and kinetics of adsorption of acetylsalicylic acid on ZnAl layered double hydroxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8.
- Silva, F. de C. E.; 2016. Potenciais e desafios da pirólise rápida aplicada aos resíduos florestais do eucalipto. Trabalho de diplomação em Engenharia Química, Escola de Engenharia de Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Silveira, J. H. da. et al.; 2020. Characterization of residual biomass from the harvest of Eucalyptus saligna for thermal conversion processes. *Revista Eletrônica de Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 24. ed. 13.
- Song, X. et al.; 2019. Electrochemical degradation of the antibiotic chloramphenicol via the combined reduction-oxidation process with Cu-Ni/graphene cathode. *Electrochimica Acta*, v. 330.
- Tejada-Tovar, C. et al.; 2021. Potential Use of Residual Sawdust of Eucalyptus globulus Labill in Pb (II) Adsorption: Modelling of the Kinetics and Equilibrium. *Applied Sciences*, v. 11, n. 3125.
- Tiwari, B. et al.; 2016. Review on Fate and Mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource Technology*, v. 224, p. 1-12.
- Torrellas, S. A. et al.; 2015. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 279, p. 788-798.
- Verma, M.; Haritash, A. K.; 2020. Photocatalytic degradation of Amoxicillin in pharmaceutical wastewater: A potential tool to manage residual antibiotics. *Environmental Technology & Innovation*, v. 20.
- Vona, A. et al.; 2015. Comparison of different removal techniques for selected pharmaceuticals. *Journal of Water Process Engineering*, v. 5, p. 48-57.
- Wang, S. et al.; 2017. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 62, p. 33-86.
- Xiang, Y. et al.; 2019. Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: Mechanisms and influencing factors. *Journal of Environmental Management*, v. 237, p. 128-138.
- Yang, H. et al.; 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, v. 86, p. 1781-1788.
- Zhi, D. et al.; 2019. Current progress in the adsorption, transport and biodegradation of antibiotics in soil. *Journal of Environmental Management*, v. 251.
- Ziylan, A.; Ince, N. H.; 2011. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of hazardous materials*, v. 187, n. 1-3, p. 24-36.