



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E BIOLÓGICA

Carlos Magno Marques Cardoso

Estudo da remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso por carvão ativado alternativo produzido com cascas do fruto de Jatobá (*Hymenaea stigonocarpa Mart.*), utilizando sistema combinado CA-MO.

BRASÍLIA/DF

FEVEREIRO DE 2020



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E BIOLÓGICA

TESE DE DOUTORADO

Carlos Magno Marques Cardoso

Estudo da remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso por carvão ativado alternativo produzido com cascas do fruto de Jatobá (*Hymenaea stigonocarpa Mart.*), utilizando sistema combinado CA-MO.

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Químicas e Biológicas (PPGTQB/IQ) da Universidade de Brasília para obtenção do título de Doutor em Tecnologias Químicas e Biológicas.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Andressa Regina Vasques Mendonça

Coorientador: Prof^a. Dr^a. Tatiana Amabile de Campos

BRASÍLIA/DF
FEVEREIRO DE 2020

Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese do (a) aluno (a) **Carlos Magno Marques Cardoso**, matrícula nº 16/0098424, intitulada *“Estudo da remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso por carvão ativado alternativo produzido com cascas do fruto de Jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.), utilizando sistema combinado CA-MO”*, apresentada no (a) Sala de Interação do CDT da Universidade de Brasília (UnB) em 17 de fevereiro de 2020.

Prof.^a Dra. Andressa Regina Vasques Mendonça
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof.^a Dra. Ariuska Karla Barbosa Amorim
Membro Titular (ENC/FT/UnB)

Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos
Membro Titular (FUP/UnB)

Prof. Dr. Marcelo Mendes Pedroza
Membro Titular (IFTO)

Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 17 de fevereiro de 2020.

Aos meus pais, Ildenir Cardoso e Edinêis Marques, pela concepção da vida, em especial a minha espetacular mamãe pela coragem, ousadia, educação, primazia e muito AMOR dedicado aos seus dois filhos, obrigado minha queridona MÃE, TE AMOOO.

Ao amor da minha existência, minha princesa e linda esposa Natércia Cardoso, que com ternura e esmero sempre regeu nosso lar, sempre esteve juntinho neste desígnio, meu abrigo, minha enseada, meu AMOR Maior, TE AMOOOO.

Aos meus mais lindos presentes, meus filhos Carlos Eduardo e Ana Liz, por me proporcionar a maravilha de ser Papai, pelo amor incondicional e gratuito, por tanta jovialidade, amor e desordem que superabunda no nosso lar, Papai AMA MUITOOOOOO tudo isso.

As minhas lindezas, que sempre estão à minha espera no portão, meus *pets* Billy e Vegas.

Dedico.

*“Fiz o que tinha de fazer
E fui até o fim, sem exceção
Planejei cada percurso,
Cada passo ao longo do caminho, cuidadosamente.
Eu amei, eu sorri e chorei
Tive minhas falhas, minha parte de derrotas
E agora que as lágrimas cessaram
Eu acho tudo tão divertido”.*

(Frank Sinatra)

AGRADECIMENTOS

Entrego a ti Senhor da provisão, minhas primícias dos sentimentos de gratidão, obrigado por ser luz que ilumina meus caminhos diariamente, obrigado Deus!!!!

Aos meus amados pais, Ildenir Sarmiento Cardoso e Edinêis da Silva Marques, por lembranças afáveis que solidificadas na minha mente e coração, serão transmitidas aos meus filhos e netos. Em especial a você minha querida mãe, nós dois sabemos toda a trajetória percorrida até aqui, meu sentimento de gratidão sempre será pequeno diante de tanto amor e dedicação.

Ao Amor da minha vida, Natércia Cardoso, pela perseverança de dias e noites longos e distantes, amor acabou e vencemos!!!! Muitíssimo obrigado pelos incentivos e palavras motivadoras, amor e carinho.

Àquele que alcançara e pisara a planta dos seus pés nas mais diversas nações deste planeta, meu amado filho, meu primogênito e supergênio, Carlos Eduardo Feitosa Cardoso, papai tem a certeza plena que você torna minha vida muito mais feliz, te amo.

À minha pequenina, ultimogênita, bailarina, cantora e princesa mais que linda, Ana Liz Feitosa Cardoso, ser pai de menino é bom, mas de menina é espetacular!!! Você nos completa com tanto amor, pureza e cuidado, obrigado por tantos dias improvisando maravilhosas massagens, maquiando e penteando o papai nos dias cheios, te amo princesa.

A minha querida e sempre presente, minha orientadora Prof^a Dr^a. Andressa Regina Vasques Mendonça, pela oportunidade, espetaculares orientações, confiança, ensinamentos e paciência. Quatro anos representam muito na vida, portanto “Prof^a” saiba que você lançou uma semente que frutificará, repassando toda excelência outrora recebida, aqui não se finaliza um projeto, mas sim um pequeno capítulo, que serão permanentemente escritos com as mesmas sementes que um dia acreditaram que seria possível, meu muitíssimo obrigado “Prof^a”.

UnB sua linda!!! Registro a enorme satisfação em ter feito parte de sua belíssima história, Instituição esta que tanto tem contribuído com o desenvolvimento local e nacional, propiciando educação de qualidade e por propiciar a realização deste trabalho.

Ao instituto de Química com sua diversidade de laboratórios, técnicos, Professores, estudantes, sua beleza arquitetônica que tanto me encheram os olhos, e por possibilitar a conclusão desta Tese.

Ao Programa de pós-graduação em tecnologias químicas e biológicas na excelência dos ensinamentos recebidos por meio dos docentes e atendimento de excelência prestado pela

secretaria do programa na pessoa das formidáveis Larissa, Luciene e Sandra.

A Fundação de apoio à pesquisa do Distrito Federal (FAP-DF), no fomento para participação em eventos científicos

A Fundação de amparo à pesquisa e ao desenvolvimento científico e tecnológico do estado do Maranhão (FAPEMA), pelo fomento da pesquisa científica aos maranhenses e pela bolsa de doutorado concedida.

Ao Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária (INCRA), por fomentar a qualificação profissional dos servidores.

Em nome do Laboratorio de Materiais e Combustíveis (LMC), quero agradecer a cada um dos discentes, técnicos, amigos, parceiros dos laboratórios pertencentes ao IQ/UnB (LIMA, LabCat, Central Analítica, LabTec, LDPQ, LabPol, Usina), do IB/UnB (LAMP, LMM) e laboratórios externos a UnB (Embrapa agroenergia, Embrapa Hortalças, LARSEN/IFTO, LQB/UEMASUL, IEBRAM).

Em nome dos espetaculares Professores Doutores Sarah, José Linares e Fábio, quero agradecer a todos os professores do instituto de química, em especial aos Professores Doutores do Programa de Pós-graduação em Tecnologias Química e Biológica (PPGTQB) pelos ensinamentos que muito somou e que levarei para vida toda.

Aos sensacionais Professores Doutores Vicente de Paulo Martins e minha co-orientadora Tatiana Amabile de Campos pela grandiosa parceria, oportunidade, solicitude e discussões que nortearam os caminhos a seguir com esta pesquisa, obrigado queridos!!!

Ao grande amigo e Prof^o Dr. Marcelo Mendes Pedroza pela solicitude, eficiência e paciência que sempre faz questão de doar, o Sr. possui um coração gigante.

Ao grande amigo e mentor Prof^o Dr. Jorge Diniz de Oliveira e sua esposa Conceição, pela presença pontual, ensinamentos, preocupação, palavras de incentivo e tanto amor presenteado a minha família.

Ao grande parceiro e amigo Luis Janssen, de planejamento e execução de experimentais no LAMP, dia e noite, nossas discussões com uso de palavras tão distintas, específicas de cada área, mas que entendíamos perfeitamente o que era necessário executar, as idas e vindas de almoço no Ibama, momentos que marcaram e levarei para sempre comigo, forte abraço querido!!!

A minha orientanda de pibic, Thais Dasmaceno, muito organizada e de personalidade marcante, sem você tanto eu como Luís estaríamos perdidos em meio a tanta desorganização kkkkkk, aprendemos muito com você.

Ao querido amigo Danilo Zavarise, pelas inúmeras parcerias frutuosas e as que virão.
As contribuições frequentes de pessoas como Ídio (LIMA/IQ), Ingrid e Brígida (LMM/IB) na execução de análises importantes desta pesquisa.

Ao amigo e conterrâneo Felipe Brandão, pela ajuda em análises importantes desta pesquisa junto a Embrapa Agroenergia.

Ao Prof^o Dr. Marcelo Rodrigues e ao pesquisador Dr. Juscimar da Silva, pela colaboração na execução de análise junto a Embrapa Hortaliças.

Ao grande parceiro e amigo André Perotto, do melhor hostel do Brasil, H7 Brasília, pela solicitude e atendimento espetacular de sempre.

A toda família da minha prima e madrinha, Silvia Margareth, seu esposo Josenildo, sua linda e inteligente filha Sofia, por me receberem de braços abertos, pelo carinho e amor.

A todos da minha família: meu irmão Paulo Henrique e família, tios, tias, primos, primas que sempre motivaram minha caminhada rumo a novos horizontes.

Ao amigo e parceiro Prof^o Marco Aurélio, que enxergou a educação como ferramenta de mudança e libertação para si e seus próximos, pelos corujões quando o que havia para comer era matemática, nos corujões do teorema (caminhada até as “4 bocas”, kkkk), na dica certa para entrar na Universidade pública, no telefonema após o resultado enfim, muito obrigado por sempre ter somado com tanto.

A diversidade de grandes amigos de diversas localidades desse meu Brasil, e que muito me ajudaram com conversas formais e informais, os momentos de cafezinhos no LMC serão inesquecíveis!!! Meu muito obrigado aos amigos: Antônio, Ruana, Silvia, Breno, Pedro, Matheus, Joao Paulo, Victor, Rômulo, Eduardo, Paulo, Ana, Lívia, Bruno, Samira, Jeferson, Marcelo, Isadora, Arthur e meu grande ajudador de momentos difíceis, Lincoln obrigado parceiro!!!, que contribuíram de forma direta e indireta para que esta tese se tornasse conclusa.

To best friends, Hugo, Lillian, Delson e Jéssica por compartilharem de tantos momentos felizes, pela intimidade e relacionamento entre nossas famílias, pelas coberturas por meio de orações e nossos segretos espetaculares.

Aos membros da banca examinadora, Prof^o Dr. Fábio Moreira, Prof^a Ariuska Karla e Prof^o Dr. Alex Fabiano e Prof^o Dr. Marcelo Pedroza pela aceitação do convite em compor este momento impar da minha vida e pelas sugestões à pesquisa realizada.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta Tese.

Sou muitíssimo e eternamente grato!!!

Estudo da remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso por carvão ativado alternativo produzido com cascas do fruto de Jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.), utilizando sistema combinado CA-MO.

RESUMO

As mudanças no padrão de vida da população mundial têm feito com que o consumo de medicamentos aumente significativamente e uma fração considerável dessas substâncias, denominadas contaminantes emergentes, é excretada e adentra o esgoto doméstico. Sabe-se que tratamentos convencionais de efluente não são capazes de remover CE efetivamente e, assim, causam a contaminação dos corpos hídricos. Além disso, ainda não há, à nível nacional, embasamento legal criterioso o suficiente para controle da qualidade final de lançamento desse esgoto após o tratamento. Por conta disso, o interesse pela análise de CE em corpos d'água ganhou notoriedade por meio do aperfeiçoamento de técnicas analíticas e equipamentos capazes de detectar substâncias em concentrações traço. Associado a esses avanços, há também a criação de novas tecnologias de tratamento que visam eficiência na remediação ambiental, dentre estas tecnologias destaca-se o processo de adsorção utilizando carvões ativadas (CA), constantemente melhorados por técnicas paralelas como o uso de biofilmes altamente benéficos no que tange o reaproveitamento de resíduos. Nesse trabalho, produziu-se carvões ativados a partir de cascas de frutos de Jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.) a fim de avaliar o potencial desse material, com e sem a associação de biofilme, na remoção dos contaminantes emergentes cafeína e paracetamol. Comparou-se a performance desses materiais ao carvão ativado comercial (CAC). A conversão térmica dos carvões ocorreu por carbonização hidrotermal e pirólise, que resultou nos materiais: hidrochar de casca de jatobá (HCJ) e biochar de casca de jatobá (BCJ), os quais, posteriormente, foram ativados em vapor d'água, denominados HCJ-A e BCJ-A. A associação desses materiais a biofilmes, ocorreu pela fixação de isolados ambientais (coletados no Lago Paranoá em Brasília – DF). Todas essas amostras foram caracterizadas química e fisicamente e conduziu-se experimentos em batelada com soluções aquosas produzidas com os CE mencionados. Os perfis de difração raios X não indicaram a presença de cristalinidade nos materiais e os espectros obtidos na região do infravermelho sugeriram carbonização completa, confirmada pelas micrografias eletrônicas de superfície, que apresentam morfologia de superfície com alterações significativas, superfícies irregulares, pouco uniformes, e aberturas com diâmetros distintos. A quantidade de grupos ácidos em HCJ-A foi menor que a observada em BCJ-A e a análise de pH_{pcz} indicou que as superfícies desses adsorventes são mais aptas a atraírem compostos aniônicos, dada a baixa afinidade por azul de metileno. Observou-se que as isotermas de adsorção, majoritariamente do tipo L-II, e o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir e, assim, indicaram um processo de adsorção em monocamadas. A presença de biofilme favoreceu a biossorção de ambos CE e a comparação de performance com CAC indicou a superioridade de eficiência dos produtos desse estudo. A partir das isotermas também foi possível verificar o efeito competitivo das condições experimentais de pH, na interação do adsorvato com o meio líquido, onde o aumento da área superficial dos CA promoveu maior eficiência de remoção do CE cafeína para 99,65% em 48 h. Os resultados obtidos nesse estudo sugerem que a aplicação dos CA produzidos com cascas dos frutos de jatobá, bem como a associação com biofilmes é alternativa sustentável, de baixo custo e promissora.

Palavras-chaves: Jatobá, Carvão ativado, Biofilme, Cafeína, Paracetamol, Contaminantes emergentes.

Study on the removal of emerging contaminants from aqueous solutions by alternative activated carbons prepared with Jatobá rinds (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.), using a combined CA-MO system.

ABSTRACT

Changes in lifestyle of the world's population have increased the consumption of pharmaceuticals considerably and these substances, named emerging contaminants, are commonly found in domestic effluents. It is known that conventional treatments do not remove emerging contaminants efficiently, thus causing contamination of water bodies. Also, there is no legal basis at national level rigorous enough to control the final quality of these effluents prior to release. Due to that, interest in analysis of emerging contaminant in water body samples has gained notoriety through improvements of analytical techniques and equipments able to detect these substances at trace level. Associated to these advances, there is also the creation of new treatment technologies such as adsorption onto activated carbons (CA) that aim environment remediation efficiency. They are also constantly improved with parallel techniques such as biofilms and are highly benefic in terms of residue reclaim. In this work, activated carbons were manufactured from fruit rind residues of Jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.) in order to evaluate its potential with and without biofilm in the removal of caffeine and paracetamol from aqueous solutions. Comparison to commercial activated carbon (CAC) was also executed. Thermic conversion of the fruit rinds occurred through hydrothermal carbonization and pyrolysis, which resulted in hydrochars (HCJ) and biochars (BCJ), posteriorly activated by water steam and then denominated HCJ-A and BCJ-A. Association of these materials to biofilms was made with environmental strains collected from the Paranoá Lake in Brasilia, Df, Brazil. All these samples were characterized chemically and physically, and the experiments were conducted in batches with aqueous solutions prepared with the mentioned emerging contaminants. DRX profiles did not present crystallinity and the infrared spectrums suggested complete carbonization, confirmed through MEV analysis. The samples presented highly altered, irregular and non-uniform surface morphology with distinct pore diameters. The number of acidic groups in HCJ-A was lower than that observed in BCJ-A and the pH_{pzc} analysis indicated that their surfaces were likely to attract anions given low affinity to methylene blue. The adsorption isotherms were type L-II in majority and the best model to fit the data was Langmuir's, suggesting an adsorption process in monolayers. The presence of biofilm improved removal of both emerging contaminants and the comparison to CAC indicated efficiency superiority of the product created in this work. From the isotherms was also verified a competitive effect of pH conditions in adsorbent/adsorbate interaction. The increase of surface area on the samples promoted higher caffeine removal (99.65%) within 48 h. The results seen in this work suggest that application of activated carbons manufactured from fruit rinds of Jatobá and their association with biofilms is a sustainable, low-cost and promising alternative.

Keywords: Jatobá; Activated Carbon; Biofilm; Caffeine; Paracetamol; Emerging Contaminants.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	Contextualização e Justificativa	25
2	OBJETIVOS	30
2.1	Objetivo geral	30
2.2	Objetivos específicos	30
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3.1	Biomassas: definições	33
3.2	Biomassa Lignocelulósica: conceitos e estruturação	33
3.3	Conversões da biomassa lignocelulósica residual	36
3.3.1	A Py na conversão da biomassa lignocelulósica	37
3.3.2	HTC na conversão da biomassa lignocelulósica	38
3.4	Uso do BC e do HC nos processos de adsorção de CE	39
3.4.1	Princípios básicos da adsorção	39
3.4.2	Equilíbrio de adsorção e modelos de adsorção	42
3.4.2.1	Equilíbrio de adsorção	42
3.4.2.2	Modelos de adsorção	43
3.5	Carvões ativados e suas aplicações	45
3.5.1	CA: conceitos e aplicações	45
3.5.2	Propriedades dos CA: classificação	45
3.5.3	Processos de ativações do HC e do BC: ativação química e física	46
3.5.4	Comparações entre hidrochar (HC) e biochar (BC)	46
3.6	A biorremediação na remoção de contaminantes	47
3.6.1	Formação de biofilme e o processo de biodegradação	47
3.6.2	O uso de MO na remoção de contaminantes	49
3.7	Bioadsorção de CE	50
3.7.1	CE: panorama atual	50
3.7.2	Geração de fármacos residuais e a exposição ambiental	50
3.7.3	Toxicidade dos fármacos residuais no ambiente	51
3.7.4	Paracetamol	52
3.7.5	Cafeína	53
3.8	Novos materiais e métodos aplicados na biorremediação dos CE	54
3.8.1	O jatobá (<i>Hymenaea stigonocarpa</i> Mart.)	55

4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
4.1	Coleta dos frutos do jatobá (<i>Hymenaea stigonocarpa Mart.</i>)	59
4.2	Preparo e caracterização física da biomassa.....	59
4.2.1	Análise granulométrica da biomassa cascas dos frutos do jatobá.....	59
4.3	Caracterização físico-química da biomassa.....	60
4.3.1	Determinação do teor de umidade (%) e sólidos totais (%).....	60
4.3.2	Determinação do teor de cinzas (%)	60
4.3.3	Teor de matéria volátil (%)	61
4.3.4	Teor de carbono fixo (%)	61
4.4	Análise composicional da biomassa.....	61
4.4.1	Carboidratos estruturais e lignina.....	61
4.4.2	Lignina solúvel.....	63
4.4.3	Carboidratos estruturais	64
4.4.4	Lignina Insolúvel	65
4.4.5	Lignina total	66
4.4.6	Determinação do teor de extrativos (%).....	66
4.5	Caracterizações instrumentais da biomassa.....	66
4.5.1	Analisador elementar (CHN)	66
4.5.2	Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG).....	67
4.5.3	Difratometria de raios X (DRX)	67
4.5.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)	68
4.5.5	Espectrofotômetro de emissão atômica (ICP/OES)	68
4.5.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	69
4.6	Síntese e caracterização do HCJ e BCJ	69
4.6.1	Síntese e caracterização do HCJ	70
4.6.1.1	Obtenção dos rendimentos do HCJ.....	70
4.6.2	Caracterizações do HCJ	71
4.6.3	Síntese e caracterização do HCJ-A e BCJ-A	71
4.6.3.1	Adensamento da biomassa cascas dos frutos do jatobá.....	71
4.6.3.2	Py e ativação física para obtenção do BCJ-A.....	71
4.6.3.3	Ativação física para obtenção do HCJ-A e cálculo dos rendimentos	72
4.6.4	Caracterizações dos CA: HCJ-A, BCJ-A e CAC.....	72

4.6.5	Análise das propriedades texturais do HCJ-A, BCJ-A e CAC por adsorção e dessorção de N ₂	73
4.6.6	Determinação da acidez e basicidade totais pelo método de <i>Boehm</i>	73
4.6.7	Teste de adsorção de azul de metileno (AM).....	74
4.6.8	Determinação do ponto de carga zero (PCZ).....	76
4.7	Aplicação dos CA, HCJ-A, BCJ-A e CAC na biorremediação dos CE, PMOL e CAF ...	76
4.7.1	Preparo das soluções padronizadas e seleção dos adsorventes	76
4.7.2	Cinéticas e ensaios de adsorção	77
4.7.2.1	Obtenção das cinéticas de adsorção para os CA, HCJ-A, BCJ-A e CAC	77
4.7.2.2	Construção das isotermas de adsorção	77
4.8	Prospecção, isolamento e crescimento dos MO	79
4.8.1	Aquisição das amostras de MO.....	79
4.8.2	Avaliação do crescimento do isolado ambiental na presença dos CE	79
4.8.3	Avaliação de fixação do isolado ambiental na superfície dos CA.....	80
4.9	Avaliação do processo de remoção dos CE: PMOL e CAF pelos CA.....	81
4.9.1	Análise de carbono orgânico total (COT)	81
4.9.2	Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	81
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	83
5.1	Caracterização física da biomassa lignocelulósica.....	83
5.2	Análise granulométrica da biomassa	85
5.3	Caracterização físico-química da biomassa.....	86
5.3.1	Teor de umidade, sólidos totais, cinzas, material volátil e carbono fixo	86
5.4	Análise composicional da biomassa	88
5.4.1	Teor de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas.....	88
5.5	Caracterizações instrumentais da biomassa.....	91
5.5.1	Análise elementar (CHN).....	91
5.5.2	Espectrofotometria de emissão atômica (ICP-OES)	93
5.5.3	Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG).....	95
5.5.4	Análise de difratometria de raios X (DRX) e índice de cristalinidade (IC).....	96
5.5.5	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	97
5.5.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	99
5.6	HTC para obtenção do HCJ.....	100
5.6.1	Rendimentos do HCJ	100

5.7	Caracterizações do HCJ.....	101
5.7.1	Análise elementar CHN	101
5.7.2	Análise de difratometria de raios X (DRX)	103
5.7.3	Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG).....	104
5.7.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	105
5.8	Py e ativação física para obtenção dos novos materiais: HCJ-A e BCJ-A.....	106
5.8.1	Rendimentos da obtenção dos novos materiais: HCJ-A e BCJ-A	106
5.9	Caracterizações para os HCJ-A, BCJ-A e CAC.....	107
5.9.1	Análise elementar CHN	107
5.9.2	Análise de difratometria de raios X (DRX)	108
5.9.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ...	109
5.9.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	111
5.10	Propriedades texturais do HCJ-A, BCJ-A e CAC	114
5.11	Acidez e basicidade totais do HCJ-A e BCJ-A por <i>Boehm</i>	117
5.12	Adsorção de azul de metileno para HCJ-A, BCJ-A e CAC	118
5.13	Ponto de carga zero (PCZ) para os CA	120
5.14	Cinéticas e ensaios de adsorção para os CA: HCJ-A, BCJ-A e CAC	121
5.14.1	Cinéticas de adsorção	121
5.14.2	Ensaio de adsorção.....	124
5.14.2.1	Efeito da concentração inicial das soluções na remoção dos CE	124
5.14.2.2	Isotermas de adsorção.....	125
5.15	Prospecção, isolamento e crescimento dos MO	131
5.15.1	Aquisição das amostras de CE e avaliação do crescimento na presença dos CE.....	131
5.15.2	Avaliação da fixação do isolado ambiental na superfície dos CA	132
5.16	Avaliação do processo de remoção dos CE.....	134
5.16.1	Análise de carbono orgânico total (COT).....	134
5.16.2	Análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	137
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	142
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	146

Índice de Figuras

Figura 1. Estrutura da biomassa lignocelulósica. Adaptado (Wang <i>et al.</i> , 2016).	35
Figura 2. Processos de conversão da biomassa lignocelulósica. Adaptado (Dickerson e Soria, 2013).	36
Figura 3. Principais reações durante a Py. Adaptado (Dickerson e Soria, 2013).	38
Figura 4. Caminhos reacionais do processo de HTC. Adaptado (Reza <i>et al.</i> , 2014).	39
Figura 5. Adsorção de uma molécula adsorvível na superfície interna de um adsorvente poroso. A fase 1 é a difusão do filme e a fase 2 é a difusão dos poros. Adaptado (Tan <i>et al.</i> , 2017).	40
Figura 6. Tipos de isothermas Giles <i>et al.</i> (1974). Adaptado (Sposito, 2008).	42
Figura 7. Isothermas de adsorção classificadas de acordo com a <i>Iupac</i> . Adaptado (Thommes <i>et al.</i> , 2015).	43
Figura 8. Tipos de histerese segundo a <i>Iupac</i> . Adaptados (Thommes <i>et al.</i> , 2015).	44
Figura 9. Ciclo de biofilmes (Ferguson <i>et al.</i> , 2005).	48
Figura 10. Trajetória do medicamento: da produção ao descarte pelo homem (Araújo <i>et al.</i> , 2010).	50
Figura 11. Fluxograma metodológico.	58
Figura 12. Classificações físicas dos frutos de jatobá (<i>Hymenaea stigonocarpa Mart.</i>)	59
Figura 13. Etapas aplicadas na análise composicional.	62
Figura 14. Etapas aplicadas na síntese do HCJ, HCJ-A e BCJ-A.	69
Figura 15. HTC a) conjunto reator batelada e painel de controle, b) vista interna do vaso e c) vista frontal do reator.	70
Figura 16. Adensamento das cascas dos frutos de jatobá (<i>Hymenaea stigonocarpa Mart.</i>)	71
Figura 17. Desenho esquemático do reator de pirólise/ativação de leito fixo. (1) Autoclave (vapor d'água), (2) entrada vapor, (3) tubo do quartzo do reator, (4) forno, (5) condensador, (6) saída de gases, (7) funil de separação, (8) lavadores de gases e (9) saída de gases. Adaptado (Vieira <i>et al.</i> , 2017).	72
Figura 18. Pico máximo de absorvência para PMOL e CAF, respectivamente.	78
Figura 19. Relação da massa <i>versus</i> tamanho dos frutos dos jatobás (<i>Hymenaea stigonocarpa Mart.</i>)	83
Figura 20. Relação da massa dos frutos inteiros <i>versus</i> porcentagem das cascas dos frutos do jatobá (<i>Hymenaea stigonocarpa Mart.</i>)	84
Figura 21. Fração ponderal (%) retida sobre cada peneira <i>versus</i> o diâmetro médio das partículas da amostra das cascas dos frutos do jatobá (<i>Hymenaea stigonocarpa Mart.</i>)	85

Figura 22. Teores da caracterização físico-química, análise imediata, para as amostras das cascas dos frutos do jatobá (<i>Hymenaea stigonocarpa</i> Mart.).....	86
Figura 23. Teores da composição lignocelulósica para as amostras das cascas dos frutos do jatobá (<i>Hymenaea stigonocarpa</i> Mart.).	89
Figura 24. Composição elementar para as amostras das cascas dos frutos do jatobá (<i>Hymenaea stigonocarpa</i> Mart.).....	92
Figura 25. Curvas TG e DTG para as amostras de cascas dos frutos do jatobá (<i>Hymenaea stigonocarpa</i> Mart.).....	95
Figura 26. Difratoograma para a amostra de cascas dos frutos do jatobá (<i>Hymenaea stigonocarpa</i> Mart.).....	97
Figura 27. Espectros de IR para a amostra de cascas dos frutos do jatobá (<i>Hymenaea stigonocarpa</i> Mart.).....	98
Figura 28. MEV das cascas dos frutos do jatobá (<i>Hymenaea stigonocarpa</i> Mart.), com ampliações de 1000x (a)/escala de 10 µm, 5000x (b)/escala de 1 µm e MEV jatobá do cerrado com ampliações de 700x e 2000x (Bó et al., 2019) (c)/escala de 10 µm. (*conforme barra que consta no rodapé de cada micrografia).	100
Figura 29. Difratoograma para as amostras biomassa das cascas do jatobá e do HCJ	103
Figura 30. Curvas de TG e DTG: a) amostra de HCJ e b) amostra das cascas do jatobá.	104
Figura 31. MEV para o HCJ, com ampliações de 500x (a)/escala de 10 µm, 1000x (b)/escala de 10 µm e 5000x (c)/escala de 1 µm e cascas do jatobá 1000x (d)/escala de 10 µm. (*conforme barra que consta no rodapé de cada micrografia).	105
Figura 32. Difratoogramas para as amostras cascas do jatobá, HCJ, HCJ-A, BCJ-A e CAC..	109
Figura 33. Espectros de infravermelho para as amostras HCJ-A, BCJ-A e CAC.....	110
Figura 34. MEV para o HCJ-A com ampliações de 500x (a)/escala de 10 µm, 1000x (b)/escala de 10 µm, 5000x (c)/escala de 1 µm e HCJ 1000x (d)/escala de 10 µm. (*conforme barra que consta no rodapé de cada micrografia).	111
Figura 35. MEV para o BCJ-A com ampliações de 500x (a)/escala de 10 µm, 1000x (b)/escala de 10 µm, 5000x (c)/escala de 1 µm e cascas do jatobá 1000x (d)/escala de 10 µm. (*conforme barra que consta no rodapé de cada micrografia).	112
Figura 36. MEV para o CAC com ampliações de 500x (a)/escala de 10 µm, 1000x (b)/escala de 10 µm e 5000x (c)/escala de 1 µm. (*conforme barra que consta no rodapé de cada micrografia).	113
Figura 37. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para as amostras HCJ-A e BCJ-A.....	114

Figura 38. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para a amostra CAC.....	114
Figura 39. Curvas de distribuição do tamanho dos poros para as amostras HCJ-A e BCJ-A.	116
Figura 40. Curva de distribuição do tamanho dos poros para a amostra CAC.	116
Figura 41. Concentrações relativas à acidez e a basicidade totais para as amostras HCJ-A e BCJ-A. A.	117
Figura 42. Isotermas ajustadas por <i>Langmuir</i> , na adsorção de AM para as amostras HCJ-A e BCJ-A.	119
Figura 43. Isoterma ajustada por <i>Langmuir</i> , na adsorção de AM para o CAC.	119
Figura 44. PCZ para as amostras HCJ-A, BCJ-A e CAC.	121
Figura 45. Eficiência de remoção de PMOL e CAF para as amostras dos CA HCJ-A, BCJ-A e CAC.	122
Figura 46. Cinéticas de adsorção de paracetamol para os CA: HCJ-A, BCJ-A e CAC.	123
Figura 47. Cinéticas de adsorção de cafeína para os CA: HCJ-A, BCJ-A e CAC.	123
Figura 48. Efeito da concentração inicial na remoção de PMOL e CAF pelos CA: HCJ-A, BCJ-A e CAC.	125
Figura 49. Modelos de isotermas de <i>Langmuir</i> , <i>Freundlich</i> e BET, ajustadas aos dados de equilíbrio do CE PMOL para as amostras HCJ-A e BCJ-A.	126
Figura 50. Modelos de isotermas de <i>Langmuir</i> , <i>Freundlich</i> e BET ajustadas aos dados de equilíbrio do CE PMOL para amostra CAC.	126
Figura 51. Modelos de isotermas de <i>Langmuir</i> , <i>Freundlich</i> e BET ajustadas aos dados de equilíbrio do CE CAF, para as amostras HCJ-A e BCJ-A.	127
Figura 52. Modelos de isotermas de <i>Langmuir</i> , <i>Freundlich</i> e BET ajustadas aos dados de equilíbrio do CE CAF, para amostra CAC.	127
Figura 53. Curva de crescimento do isolado ambiental V3 na presença de PMOL e CAF como fontes de carbono por 72 h.	131
Figura 54. MEV dos biofilmes de isolado ambiental V3, aderidos à superfície do BCJ-A com ampliações/*escala: 500x/escala 10 µm (a), 1000x/escala 10 µm (b), 5000x/escala 1 µm (c), 1000x/escala 10 µm (d), 5000x/escala 1 µm (e) e 5000x/escala 1 µm (f). (*conforme barra que consta no rodapé de cada micrografia).	133
Figura 55. Curva de decaimento COT - adsorção dos CE, paracetamol e cafeína (500 mg.L ⁻¹) em função do tempo.	135

Figura 56. Curva de decaimento COT – bioadsorção/biodegradação dos CE, paracetamol e cafeína (500 mg.L^{-1}) em função do tempo. 135

Figura 57. Cromatogramas em função do tempo para adsorção do CE CAF (500 mg.L^{-1}), por BCJ-A. a) intervalo de tempo de 0 a 10 min; b) intervalo de tempo de 4,4 a 4,9 min. 137

Figura 58. Cromatogramas em função do tempo para bioadsorção do CE CAF (500 mg.L^{-1}), no sistema combinado (CA-MO). a) intervalo de tempo de 0 a 10 min; b) intervalo de tempo de 4,4 a 4,9 min e c) cromatograma para tempo 48 h no intervalo de tempo de 0 a 10 min. 139

Índice de Quadro

Quadro 1. Processo pirolítico em zonas de temperatura. Adaptado (Oliveira *et al.*, 2013).37

Índice de Tabelas

Tabela 1. Diferenças gerais entre a adsorção química e física.	41
Tabela 2. Propriedades e estrutura química do PMOL e CAF. Adaptado (Silva <i>et al.</i> , 2011).	53
Tabela 3. Propriedades e estrutura química do AM. Adaptado (Paz, 2017).	75
Tabela 4. Compostos utilizados no preparo do meio mínimo M9.	80
Tabela 5. Resultado da análise granulométrica para biomassa cascas dos frutos do jatobá.	85
Tabela 6. Análise imediata para cascas dos frutos do jatobá comparados a literatura.	87
Tabela 7. Análise composicional para cascas dos frutos do jatobá comparados a literatura. ..	90
Tabela 8. Resultado da análise elementar para as amostras das cascas dos frutos do jatobá (<i>Hymenaea stigonocarpa Mart.</i>).	92
Tabela 9. Análise elementar para cascas do jatobá em comparação com resultados da literatura.	93
Tabela 10. Resultado da análise de metais para a amostra da biomassa (<i>Hymenaea stigonocarpa Mart.</i>).	94
Tabela 11. Concentrações médias ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) de elementos em grãos de café comparado ao jatobá.	94
Tabela 12. Resultados para perda de massa em função da temperatura na TG para as amostras da biomassa cascas dos frutos do jatobá (<i>Hymenaea stigonocarpa Mart.</i>).	96
Tabela 13. Relação frequência <i>versus</i> grupo funcional, a partir dos espectros de IR para a amostra de cascas dos frutos do jatobá (<i>Hymenaea stigonocarpa Mart.</i>).	99
Tabela 14. Resultados para rendimentos do HCJ em função da temperatura e do tempo.	100
Tabela 15. Comparação entre o rendimento obtido e a temperatura do HTC.	101
Tabela 16. Resultado análise elementar para as amostras de HCJ.	102
Tabela 17. Análise elementar de hidrochars obtidos por HTC comparados ao HCJ.	102
Tabela 18. Resultados para rendimento do HCJ-A e BCJ-A, em função da temperatura e do tempo.	106
Tabela 19. Resultados análise elementar para os materiais HCJ-A, BCJ-A e CAC.	107
Tabela 20. Propriedades texturais para as amostras HCJ-A, BCJ-A e CAC.	115
Tabela 21. Resultados da eficiência da adsorção de AM para as amostras HCJ-A, BCJ-A e CAC.	118
Tabela 22. Parâmetros do modelo de isotermas de <i>Langmuir</i> ajustado aos dados experimentais.	119

Tabela 23. Parâmetros dos modelos de isothermas de <i>Langmuir</i> , <i>Freundlich</i> e BET ajustados aos dados experimentais na adsorção do CE PMOL.	127
Tabela 24. Parâmetros dos modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich e BET ajustados aos dados experimentais na adsorção do CE CAF.....	128
Tabela 25. Adsorção de produtos farmacêuticos em adsorventes alternativos comparados com esta pesquisa.	130
Tabela 26. Adsorção de cafeína no CA BCJ-A.....	137
Tabela 27. Bioadsorção de cafeína no sistema combinando (CA-MO), produzido neste estudo.	138

Lista de Abreviaturas e símbolos

AM	Azul de Metileno
ANA	Agência Nacional das Águas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BC	Biochar
BC-A	Biochar ativado
BCJ	Biochar de cascas dos frutos do jatobá
BCJ-A	Biochar ativado de cascas dos frutos do jatobá
BET	Isoterma de <i>Brunauer, Emmett e Teller</i>
CA	Carvão Ativado
CAC	Carvão Ativado Comercial
CAF	Cafeína
CAIQ	Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília
CA-MO	Sistema de bioadsorção associando carvão ativado com microrganismos
CE	Contaminantes Emergentes
CF	Carbono Fixo
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
COT	Carbono Orgânico Total
DAP	Diâmetro na Altura do Peito
DRX	Difração de raios X
DTG	<i>Derivative thermogravimetry</i>
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Agroenergia e Hortaliças)
ETE's	Estações de Tratamentos de Esgotos
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectrometry</i>
HC	Hidrochar
HC-A	Hidrochar ativado
HCJ	Hidrochar de cascas dos frutos do jatobá
HCJ-A	Hidrochar ativado de cascas dos frutos do jatobá
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
HTC	Hydrothermal Carbonization
IB	Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
IFTO	Instituto Federal do Tocantins

IQ	Instituto de Química da Universidade de Brasília
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LABCAT	Laboratório de Catálises
LAMP	Laboratório de Análises Moleculares e Patógenos
LARSEN	Laboratório de Inovação em Aproveitamento de Resíduos e Sustentabilidade Energética
LATEC	Laboratório de Tecnologia Química
LB	Meio Luria-Bertani
LGQA	Laboratório de Química Ambiental
LIMA	Laboratório de Inorgânica e Materiais
LMC	Laboratório de Materiais e Combustíveis
LMM	Laboratório de Microscopia e Microanálise
LQB	Laboratório de Química e Biologia
LSNP	Laboratório de Solos e Nutrição de Plantas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microrganismos
NREL	<i>National Renewable Energy Laboratory</i>
OD600	Densidade ótica medida á 600 nm
<i>Pa</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
PCZ	Ponto de Carga Zero
pKa	Cologarítimo da constante de ionização para ácidos
PMOL	Paracetamol
Py	Pirólise
S _{BET}	Área Superficial Específica
SNC	Sistema Nervoso Central
ST	Sólidos Totais
TG	<i>Thermogravimetric analysis</i>
TOC	<i>Total Organic Carbon</i>
UEMASUL	Universidade Estadual da Região Tocantina do Maranhão
UnB	Universidade de Brasília
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USP	Universidade de São Paulo
V3	Cepas de Isolados ambientais coletadas no lago Paranoá

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO

1 Introdução

1.1 Contextualização e Justificativa

Com o advento de novos métodos analíticos foi possível a detecção de uma nova classe de contaminantes em corpos hídricos, os chamados contaminantes emergentes (CE). O termo CE se refere a poluentes cujo interesse em seu efeito na natureza é recente, a exemplo de diversos fármacos, que não eram considerados tradicionalmente poluentes relevantes ao meio ambiente (Carmalin e Lima, 2018; Coimbra *et al.*, 2015).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), CE são poluentes (bióticos e abióticos) que, atualmente, não são incluídos em programas de monitoramento e que podem se tornar candidatos para legislações futuras dependendo de pesquisas sobre ecotoxicidade, efeitos sobre a saúde, percepção pelo público e dados sobre sua ocorrência em vários compartimentos ambientais. (USEPA, 2011).

A contaminação de corpos hídricos com CE apresenta-se como um problema ambiental em todo mundo, já que esses produtos são liberados diretamente no ambiente mesmo após a passagem pelos processos de tratamentos convencionais de águas residuárias e esgotos (Belisario *et al.*, 2009). E uma das razões pela qual os esgotos tratados também serem considerados fontes importantes de contaminação é que as estações de tratamento de esgotos normalmente são projetadas com foco na remoção de sólidos, matéria orgânica e nutrientes e a grande parcela de CE apresentarem estruturas moleculares com características diversas fazendo com que os processos tradicionais de tratamento de águas e esgotos sejam insuficientes e, portanto pouco adequados ao ótimo rendimento na remoção destes CE (Margot *et al.*, 2015).

Apesar das várias contribuições pontuais desta classe de contaminantes, suas concentrações em ambientes aquáticos naturais ainda são, geralmente, muito baixas, situando-se na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1} . Em alguns casos, níveis de concentração de pg.L^{-1} já foram reportados (Weigel *et al.*, 2002; Kuch e Balschimiter, 2001). No entanto estes contaminantes já foram detectados em diversos recursos hídricos, como águas superficiais, subterrâneas e potáveis em países da Europa, Ásia e América, incluindo o Brasil (Heberer, 2002; Kümmerer, 2009). Kurissery *et al.* (2012) detectou $7,8 \text{ ng.L}^{-1}$ de cafeína em Lago no Canadá e Weigel, *et al.* (2002) detectou $16,1 \text{ ng.L}^{-1}$ também de cafeína no mar da Alemanha. Wang *et al.* (2011) encontrou 70 ng.L^{-1} de paracetamol no rio dos Estados Unidos da América.

Segundo Maia (2017), as substâncias farmacêuticas são biologicamente ativas e persistentes, pois são produzidas com o interesse em evitar sua degradação prematura e como exemplos dessas substâncias destacamos os fármacos: paracetamol (PMOL) e a cafeína (CAF) e, portanto, suas associações.

Como mencionado, esta classe de CE é frequentemente encontrada em águas reiduírias e em estações de tratamento de esgoto em níveis de pg.L^{-1} , ng.L^{-1} e $\mu\text{g.L}^{-1}$, e os processos convencionais das estações de tratamentos não são eficazes na remoção destes compostos, uma vez que apresentam estrutura química estável e de complexa biodegradação (Duclaux, *et al.* 2013; Moreira, *et al.* 2010; Fent *et al.*, 2006).

As atuais tecnologias convencionais de tratamento aplicadas nos efluentes de um modo geral não promovem remoções significativas destes contaminantes (Della Giustina, 2014).

Nesse sentido, diversas opções para o tratamento desses poluentes (micropoluentes, nanopoluentes e picopoluentes) têm sido abordadas, entre elas, os processos de adsorção e bioadsorção/biodegradação. A adsorção é apontada por ter alto potencial para a remoção de CE da água fazendo uso de carvão ativado que é conhecido como o material adsorvente apresenta entre outras vantagens, pragmático, não implicarem a geração de novos produtos e poderem ser convenientemente incorporados a plantas de tratamento de água (Maia, 2017; Coimbra *et al.*, 2015). Os carvões ativados possuem características hidrofóbicas, alta área de superfície, sítios funcionais em superfície, regenerabilidade e estrutura porosa, estas, dentre outras, que lhe conferem alta capacidade adsorptiva. Entretanto, ainda é considerado um produto caro, motivando pesquisas a respeito da capacidade de adsorção com materiais de baixo custo, a exemplo de biomassas lignocelulósicas na forma de resíduos agroindustriais.

A quantidade estimada de biomassa existente na Terra é da ordem de 1,8 trilhão de toneladas e de acordo com Fontes (2011), o Brasil é um dos maiores produtores de resíduos agroindustriais podendo alcançar 1Gt em 2030 e estes resíduos ainda são subutilizados, comumente deixados para decomposição natural, sem aproveitamento e gerando passivos ambientais.

Dentre a grande variedade de resíduos de biomassas lignocelulósicas no Brasil, o jatobá se apresenta com características que justificam seu uso, uma vez que pode ser encontrado por todo continente americano, e no Brasil se estende do Piauí até o norte do Paraná e além da importância ecológica apresenta potencial agrônomo para utilização do caule e dos frutos, no entanto esta espécie está ameaçada de extinção devido à exploração da sua madeira e o desmatamento do seu ecossistema (Gomes *et al.*, 2013).

De acordo com levantamentos na literatura, as aplicações do uso do jatobá (*Hymenaea stigonocarpa Mart.*) se resumem ao uso medicinal a partir das cascas do caule, uso naval com troncos e culinário com a polpa dos frutos. As cascas geradas na despolpa dos frutos são essencialmente descartadas na forma de resíduos sem aplicação descrita. As cascas dos frutos do jatobá representam cerca de 50% da massa total do fruto, gerando uma enorme quantidade de resíduos. Agregar valor ao resíduo convertendo-o em co-produto na forma de adsorvente carbonoso contribuirá com o dispositivo previsto na Lei 12.305/2010 da Política Nacional de Resíduos Sólidos (Mendonça *et al.*, 2018).

A biomassa é reconhecida por muitos pesquisadores da área de adsorção como uma das mais novas e relevantes formas para conversão de materiais alternativos adsorventes tendendo a um crescente uso. Atualmente têm-se focado atenção em identificar as espécies convenientes da biomassa que possam proporcionar opções para mitigar ou até substituir o uso das fontes convencionais (Fontes, 2011; Pedroza, 2011). O uso das fontes de biomassas e seus co-produtos como fonte de carbono, além de servir como adsorvente, minimizaria os impactos causados por sua destinação e descarte (Bhadra *et al.*, 2016; Bansal e Goyal, 2005; Vasques, 2011; Garcia, 2014). E, de acordo com o Art. 9º da Lei 12.305/2010 da Política Nacional de Resíduos Sólidos, a reutilização de resíduos tem a terceira prioridade na gestão e gerenciamento de resíduos a ser aplicada no Brasil.

A partir do destaque dado a reutilização de resíduos, o presente trabalho visa o aproveitamento dos resíduos oriundos da agroindústria, sendo possível a utilização das cascas dos frutos do jatobá como biomassa lignocelulósica na obtenção de materiais adsorventes com potencial aplicação. Consequentemente, é oportuno o desenvolvimento de tecnologias e processos aperfeiçoados de conversões térmicas aplicadas a estes materiais.

A conversão de biomassa gera biocombustíveis e co-produtos de interesse, e pode ser realizada por processos termoquímicos, biológicos, mecânicos e físicos. Como exemplos de processos termoquímicos têm-se a pirólise (Py) e a carbonização hidrotermal (HTC) (Smets *et al.*, 2014; Bridgwater, 2006; Bridgwater, 2011; Alcalá *et al.*, 2013), onde do processo de Py é possível obter fração sólida chamada de biochar (BC), e no processo de HTC se obter o hidrochar (HC). Os novos materiais obtidos dos processos de Py, quanto de HTC, têm potencial agregado quanto ao uso como materiais adsorvedores de CE, já descritos em inúmeros trabalhos, porém poucos trabalhos relatam o uso desses materiais como suporte ao crescimento de microrganismos (MO) e formação de biofilmes.

Na utilização deste material carbonoso é suscitado o uso sem e com MO aderidos à sua superfície, processos tecnológicos intitulados de adsorção e bioadsorção, respectivamente, que se apresentam como tratamentos alternativos, com avanços alcançados nessa área por meio deste método que consorcia o uso da adsorção com a bioadsorção (Mello, 2007; Mendonça *et al.*, 2018). O processo de bioadsorção resulta em maior concentração de biomassa retida e possui maior capacidade para tolerar poluentes que os processos convencionais (Mello, 2007).

A utilização conjunta de um sistema combinado de carvão ativado com microrganismos (CA-MO), apresenta inúmeras vantagens, pois aproveita a capacidade de adsorção do CA, com a capacidade de remoção dos contaminantes por parte dos MO (Quintelas & Tavares, 2001; Quintelas, 2007; Michalak *et al.*, 2013).

A combinação da adsorção física com a degradação biológica, assume uma relação intrínseca no sistema CA-MO no mesmo meio, onde há a regeneração da superfície do adsorvente/suporte, pois o adsorvato pode ser desorvido no material, sendo difundido do carbono para o meio, e pode então ser metabolizado pelas bactérias (Vasques, 2012).

Então, dentro do contexto de valoração e aplicabilidade de resíduos agroindustriais, na mitigação de contaminantes emergentes presentes em efluentes líquidos utilizando tecnologias combinadas de remoção, este estudo apresentou resultados positivos, quanto ao uso de novos materiais carbonosos, por meio de sistemas de adsorção, bem como os que associam CA e MO, intitulados de bioadsorção, e que despontam como tecnologia promissora para aplicações industriais.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Desenvolver diferentes materiais carbonáceos, hidrochar (HCJ), hidrochar ativado (HCJ-A) e biochar ativado (BCJ-A), na forma de adsorventes, utilizando como material precursor, biomassa lignocelulósica residual obtida das cascas dos frutos de jatobá, bem como avaliar a aplicação destes materiais, com e sem biofilmes de MO aderidos às superfícies, na biorremediação dos CE paracetamol e cafeína.

2.2 Objetivos específicos

Para a consolidação do objetivo geral, faz-se necessária à execução das etapas pertinentes ao estudo proposto. Portanto, os seguintes objetivos específicos foram realizados:

- a) Selecionar e preparar o material precursor (cascas do fruto jatobá-*Hymenaea stigonocarpa* Mart.) para análise granulométrica e proceder caracterização das cascas dos frutos de jatobá, por meio de análises química e físico-química;
- b) Estabelecer os procedimentos necessários para a obtenção dos materiais HCJ e BCJ por meio das técnicas de Py e HTC a partir das cascas do jatobá e estudar as variáveis, temperatura e tempo, visando consolidar a técnica de HTC como uma rota alternativa para a obtenção de materiais carbonáceos;
- c) Empregar método de ativação física com vapor de água para obtenção dos CA, HCJ-A e BCJ-A, a partir do HCJ e BCJ e realizar a caracterização físico-química dos novos materiais adsorventes, avaliando também suas propriedades texturais e estruturais como área superficial e volume de poros;
- d) Realizar a caracterização do CAC, a fim de comparar os resultados com os CA produzidos, HCJ-A e BCJ-A;

- e) Caracterizar os materiais HCJ-A e BCJ-A, por meio de ensaios de adsorção em batelada, obtendo dados cinéticos e de equilíbrio, na remoção do PMOL e CAF em diferentes pH's e concentrações e modelar os dados de equilíbrio por meio das isotermas de Langmuir, Freundlich e BET, visando obter parâmetros da capacidade e de eficiência de remoção do PMOL e CAF;
- f) Definir os melhores materiais adsorventes em termos de eficiência de remoção dos contaminantes;
- g) Isolar e cultivar microrganismos do lago Paranoá (Brasília/DF), capazes de utilizar paracetamol ou cafeína como fonte única de carbono e energia em meio mínimo de sais;
- h) Verificar as melhores condições de crescimento das cepas dos isolados ambientais, visando a formação e aplicação na forma de biofilmes aderidos à superfície dos CA, bem como realizar adaptação dos melhores adsorventes ao crescimento e formação de biofilmes;
- i) Obter os dados de crescimento dos MO e avaliar a colonização das cepas dos isolados ambientais por meio de análise MEV;
- j) Montar sistemas em batelada, utilizando como leitos os sistemas de bioadsorção, CA-MO, e outro de adsorção, a fim de avaliar a redução dos contaminantes, por meio de análises COT e HPLC.

CAPÍTULO III
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3 Revisão bibliográfica

3.1 Biomassas: definições

Biomassas apresentam-se como todo recurso renovável oriundo de material orgânico, seja de origem vegetal ou animal, do ponto de vista energético, produtos de interesse e afins (Fontes, 2011). Este produto é encontrado em ambientes aquáticos e terrestres, abundante entre os vegetais: plantas aquáticas (algas), árvores perenes (babaçu, pequi, mamona, jatobá, buriti, mangueira, castanheiras, etc.), resíduos agroindustriais (bagaço de cana-de-açúcar, esterco, palhas, cascas, etc.), florestais (resíduos de madeiras, restos de podas de arvores), resíduos sólidos urbanos (lodos) e resíduos industriais (papel, madeira, bebidas e alimentos, dentre outros) (Vassilev *et al.*, 2010).

Diferentes tipos de biomassa podem ser cultivados com o propósito expresso de produção de energia, produtos de interesse e afins. As culturas que podem ser usadas para a com esta finalidade incluem cana de açúcar, pequi, milho, jatobá, beterraba, grãos, capim-elefante, alga marinha e muitos outros (Balat *et al.*, 2009; Cardoso *et al.*, 2014). A utilização de subprodutos como lodo, por exemplo, tem sido citada em pesquisas como alternativas de biomassa na obtenção de energia por pirólise (Fontes, 2011; Silveira *et al.*, 2012, Vieira *et al.*, 2014; Pedroza *et al.*, 2014).

De acordo com Fontes (2011) o Brasil é um dos maiores produtores agrícolas que gera grandes quantidades de biomassa. Mesmo que a biomassa estimada do planeta seja na ordem de 1,8 trilhões de toneladas (Brasil, 2008), ainda é um recurso pouco explorado, devido a questões ambientais de desflorestamento e desertificação, principalmente em países em desenvolvimento.

A utilização da biomassa é considerada estratégica para o futuro, por ser uma fonte renovável. Vários estudos indicam o crescimento da biomassa, de origens diversas, de fatores antrópicos como crescimento populacional e avanços tecnológicos na melhoria da qualidade de vida e fatores naturais explorados de forma sustentável.

3.2 Biomassa Lignocelulósica: conceitos e estruturação

A biomassa lignocelulósica é a biomassa não comestível mais abundante, composta principalmente por resíduos florestais, resíduos agrícolas e agroindustriais, como lascas de

madeira, podas de arvores, cascas em geral e palha de arroz (Bentsen *et al.*, 2014; Lauri *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2017).

A biomassa lenhosa pode ser classificada em duas grandes categorias: madeira macia e madeira dura (Pettersen, 1984; Wang *et al.*, 2017). A madeira macia origina-se de coníferas e gimnospermas, incluindo espécies perenes, como pinho, cedro, cipreste entre outras (Rowell *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2017). A madeira macia cresce mais rapidamente e é menos densa que a madeira dura. Madeira dura vem de plantas de angiospermas, a maioria dos quais são caducas, pois numa certa estação do ano, perdem suas folhas, geralmente nos meses mais frios e sem chuva (outono e inverno), ou em que a água se encontra congelada ou de difícil acesso à terra, o carvalho, o pequi, o jatobá entre outras espécies são exemplos típicos desta madeira macia (Rowell *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2017). A estrutura celular da madeira dura é mais complexa contendo grandes poros ou vasos condutores de água que são circundados por células fibrosas estreitas (Brandt *et al.*, 2013; Hoadley *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2017).

A biomassa lignocelulósica é composta por três componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina, com pequena quantidade de extrativos e cinzas. A biomassa lignocelulósica é o recurso de carbono renovável mais abundante na Terra através da celulose e da lignina, com uma produção mundial de 40 a 50 milhões de toneladas por ano de lignina (Veses *et al.*, 2016). Como ilustrado na Figura 1, os três principais componentes estão distribuídos desigualmente na parede celular como esqueleto, ligando o material e os sólidos duros, respectivamente. As macromoléculas de celulose se reúnem regularmente para formar microfibras resistentes que funcionam como o material do esqueleto da parede celular, e o espaço interno é embalado com hemicelulose amorfa e material de ligação à lignina (Wang *et al.*, 2016).

Celulose conecta-se com a hemicelulose ou moléculas de lignina, principalmente através de ligações de hidrogênio, enquanto as conexões entre hemicelulose e lignina incluem ligações de hidrogênio e covalentes (Vorwerk *et al.*, 2004; Heredia *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 2016). Carboidratos e lignina ligam-se firmemente em complexos de lignina-carboidrato, o que resulta em carboidratos residuais ou fragmentos de lignina em amostras extraídas de lignina ou hemicelulose (Wang *et al.*, 2017).

Os teores de celulose, hemicelulose e lignina na biomassa variam significativamente, dependendo do tipo de biomassa. O conteúdo de celulose pode variar entre 40-60%, hemicelulose de 15 a 30 % e o teor de lignina entre 10 a 45 % e os extrativos (ceras, gorduras, resinas, taninos, açúcares, amidos, pigmentos, etc.) bem como as cinzas inorgânicas (potássio,

cálcio, sódio, magnésio, silício, fosforo, enxofre etc.) em teores mínimos e não estruturais. A biomassa agroindustrial contém mais extrativos e cinzas que as biomassas lenhosas (Wang *et al.*, 2017).

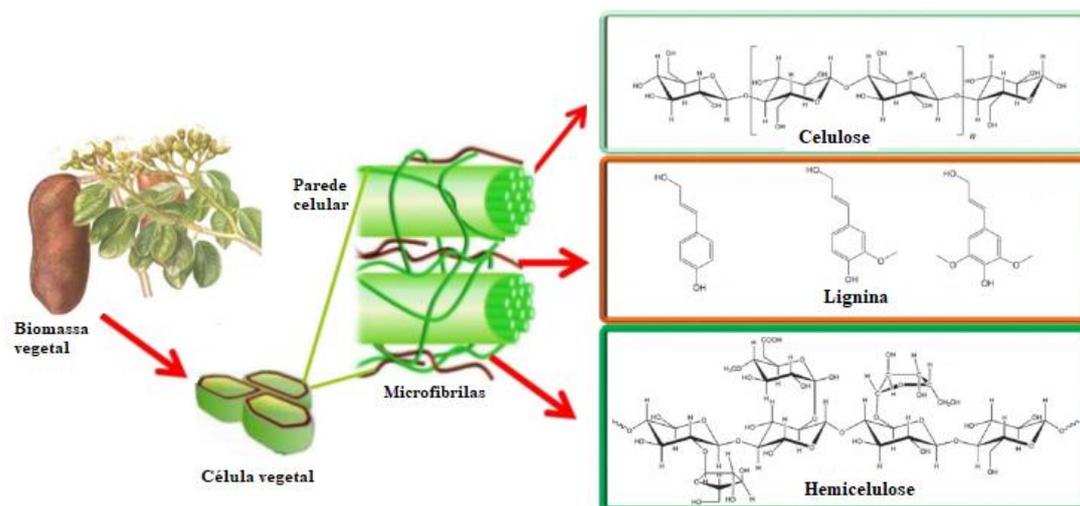


Figura 1. Estrutura da biomassa lignocelulósica. Adaptado (Wang *et al.*, 2016).

Já os resíduos agrícolas e agroindustriais incluem: casca de arroz, palha de trigo, palha de milho, caules de milho, cascas em geral, caroços diversos, bagaço de cana de diversas espécies, entre outras tantas formas de biomassas, localizadas em todos os biomas brasileiros. Estes resíduos agroindustriais são lignocelulósicos e têm origem principalmente nas gramíneas (Atkinson, 2009; Demirbas, 2001; Wang *et al.*, 2017).

Como já aludido, a biomassa lignocelulósica abrange os resíduos agroindustriais derivados diretamente de fontes vegetais ou através de seu processamento. A aplicação e uso de tais resíduos podem mitigar os passivos ambientais resultantes de seu acondicionamento impróprio na natureza, além de agregar valor aos co-produtos da agroindústria e valorizar os recursos naturais regionais.

As metodologias de aproveitamento da biomassa lignocelulósica compreendem processos de combustão, pirólise, carbonização hidrotermal, gaseificação, cogeração, recuperação de energia de resíduos sólidos urbanos e gás de aterros sanitários, produção de biomoléculas de interesse industrial e a obtenção de materiais adsorventes, que visa aplicação na biorremediação de ambientes contaminados, assunto de grande interesse na atualidade.

3.3 Conversões da biomassa lignocelulósica residual

Muitos estudos como os apresentados por Inyang *et al.*, (2016); Rajapaksha *et al.*, (2016); Vithanage *et al.*, (2016) sugerem que a biomassa pode ser processada termicamente em biochar, um produto sólido que tem sido usado para uma variedade de aplicações, como remediação de contaminantes, combustível e alteração de solo para fins de sequestro de carbono, bem como para melhorar a fertilidade e retenção de água.

De acordo com Kimura (2010) as biomassas podem ser trabalhadas por diferentes métodos de conversão: mecânicos, biológicos e térmicos (combustão, gaseificação, liquefação, Py e HTC).

Os processos de conversão de biomassas, Figura 2, geralmente envolvem redução do conteúdo de água do material, fazendo com que seu potencial térmico aumente, preservando e melhorando as características de manuseio do material (Cardoso, 2014).

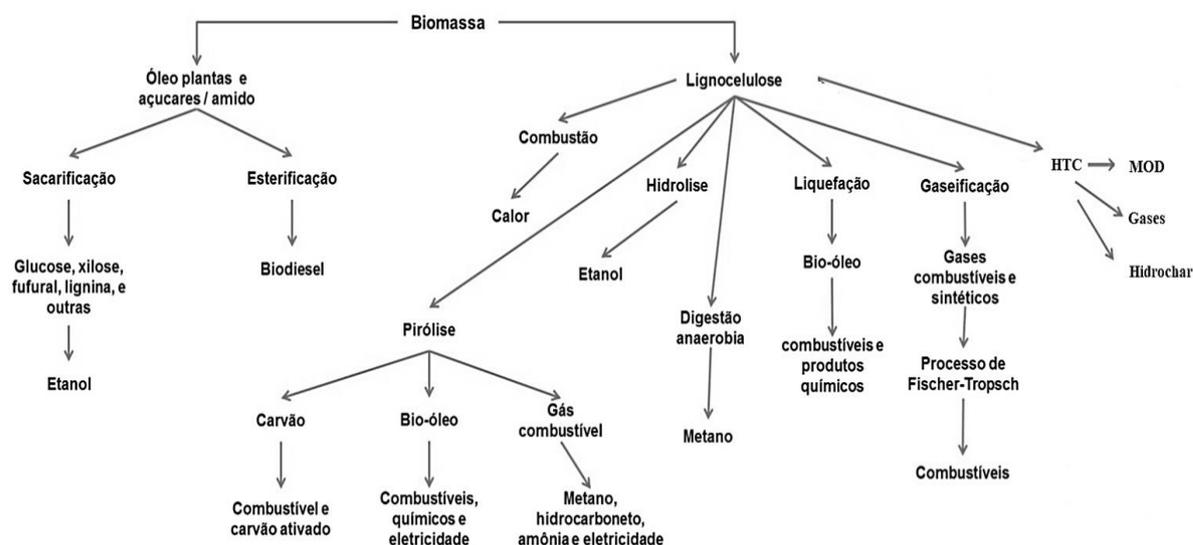


Figura 2. Processos de conversão da biomassa lignocelulósica. Adaptado (Dickerson e Soria, 2013).

Assim, através das conversões tecnológicas da biomassa é possível obter diversos produtos com propriedades e densidade energética elevada, como carvões, alcatrão, óleo combustível, álcoois, gases combustíveis, entre outros (Andrade Junior, 2012). Brum *et al.*, (2008) em seu trabalho estudou o preparo e caracterização de carvão ativado obtido a partir de resíduos do beneficiamento do café via HTC, obtendo áreas superficiais acima de 900 mg.g^{-1} e apresentando taxas de remoção de corante semelhantes a este estudo, constantes no capítulo IV.

Já Mendonça *et al.*, (2018) realizou conversão térmica da biomassa *Hymenaea courbaril L.* para produzir CA, a ser aplicado na remediação do corante reativo têxtil RR2.

3.3.1 A Py na conversão da biomassa lignocelulósica

A Py é um processo termoquímico caracterizado pela ocorrência de reações químicas em faixas de temperaturas diferenciadas em atmosfera parcialmente ou totalmente inerte, podendo ser utilizada para a conversão de um variado leque de biomassas em produtos líquidos, sólidos e gasosos. Estes produtos podem ser aplicados para produção de vapor, eletricidade, novos combustíveis e insumos químicos (Silveira, 2012; Vieira *et al.*, 2014; Pedroza *et al.*, 2017). Por meio da Py a biomassa seca é convertida em material sólido, semelhante a carvão, chamado de biochar (BC), com temperaturas de processamento acima de 400 °C e atmosfera parcialmente ou livre de gás oxigênio. A Py ou decomposição térmica, como apresentada no Quadro 1, é realizada em atmosfera parcialmente/totalmente inerte e produz frações em cada etapa do processo e na faixa de temperatura específica.

Quadro 1. Processo pirolítico em zonas de temperatura. Adaptado (Oliveira *et al.*, 2013).

Temperatura	Reações	Produtos
Entre 100 a 150 °C	Zona inicial, onde irão ocorrer processos físico-químicos de dessorção, volatilização, e reações primárias de rupturas de ligações e secundárias de rearranjo radicalar.	Nessa etapa é que são retirados subprodutos, como álcoois e água.
Até 200 °C	Os primeiros produtos das reações de pirólise aparecem: Fração aquosa	Com a liberação de água e traços de CO.
Entre 200 a 300 °C	Ocorre à decomposição térmica da hemicelulose, dando início à formação do carvão e o aumento da volatilização de compostos de menor massa molecular que condensados e início da formação do bio-óleo.	Início da formação do bio-óleo
Entre 300 e 500 °C	Tem-se o início da decomposição da celulose e da degradação da lignina.	Produzindo-se grandes quantidades de CO, H e CH, álcoois, aldeídos e compostos fenólicos, integrantes do bio-óleo.

As reações que em geral ocorrem no processo de Py são: desidratação, polimerização, craqueamento, hidrogenação, desidrogenação e descarboxilação, de acordo com Figura 3.

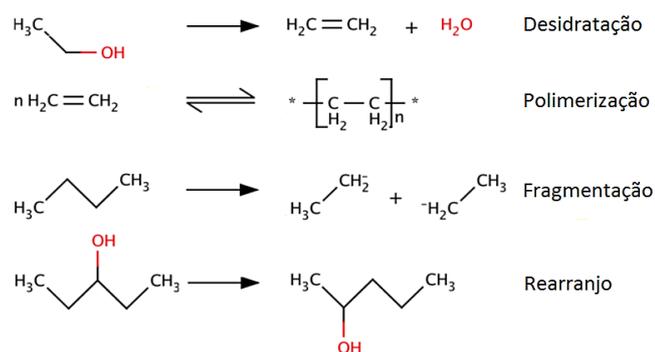


Figura 3. Principais reações durante a Py. Adaptado (Dickerson e Soria, 2013).

Sendo assim a aplicação do processo de Py apresenta-se como alternativa para conversão da matéria, e tem sido estudado com finalidade de aperfeiçoá-lo e desta forma, obter um BC de qualidade, bem como outros produtos presentes nas frações líquida e gasosa.

3.3.2 HTC na conversão da biomassa lignocelulósica

Nos últimos anos, o processo de HTC tem sido considerado como um método alternativo de processamento de biomassa para produtos de valor agregado (Stemann *et al.*, 2013; Oliveira *et al.*, 2013; Gamgoum *et al.*, 2016; Antero *et al.*, 2019).

O processo de HTC é um processo termoquímico para tratar a biomassa úmida em um produto sólido rico em carbono, também conhecido como HC em temperaturas relativamente baixas (180-260 °C) se comparado com o processo de Py com temperaturas (> 400 °C) e da gaseificação (> 500 °C), mas sob pressão mais alta (10-100 bar) com tempos menores, mas que podem variar por minutos até mais de 24 h, dependendo do uso final do HC (Funke e Ziegler, 2010; Reza *et al.*, 2014a).

O produto sólido obtido durante o processo de HTC é chamado hidrochar (HC), a fim de distingui-lo do biochar (BC) que é originado do processo de Py (Gao *et al.*, 2016; Kambo *et al.*, 2015; Antero *et al.*, 2019). Durante o processo de HTC, a biomassa é aquecida em um ambiente livre de oxigênio na presença de água subcrítica e pressão autogerada na faixa de 10-100 bar (Mumme *et al.*, 2011).

A HTC é conhecida por ter várias vantagens, como menor consumo de energia e menor emissão comparada com a Py. As matérias-primas com alto teor de umidade produzem baixas quantidades de material sólido após a secagem, o que as torna fontes insuficientes para a Py (Mumme *et al.*, 2011). Portanto, uma maior variedade de matérias-primas pode ser

considerada para o processamento em HC, uma vez que a secagem da matéria-prima não é necessária para o processo de HTC (Kambo *et al.*, 2015).

A temperatura operacional mais baixa da HTC deve-se às temperaturas de ativação das reações químicas que ocorrem quando a biomassa é aquecida na presença de líquido. Quando a biomassa é aquecida durante a HTC, a estrutura física é alterada através de mecanismos de reação, Figura 4, como hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e recondensação (Funke *et al.*, 2014). Embora essas reações ocorram durante a Py e a HTC, a hidrólise é a reação predominante durante a HTC, que possui uma energia de ativação menor do que as outras reações de decomposição (Gao *et al.*, 2016). Apesar do HC possuir capacidade de utilização com a mesma finalidade que o BC, se faz necessária a comparação, em termos de eficiência de remoção de poluentes, desses dois produtos obtidos nessas diferentes tecnologias.

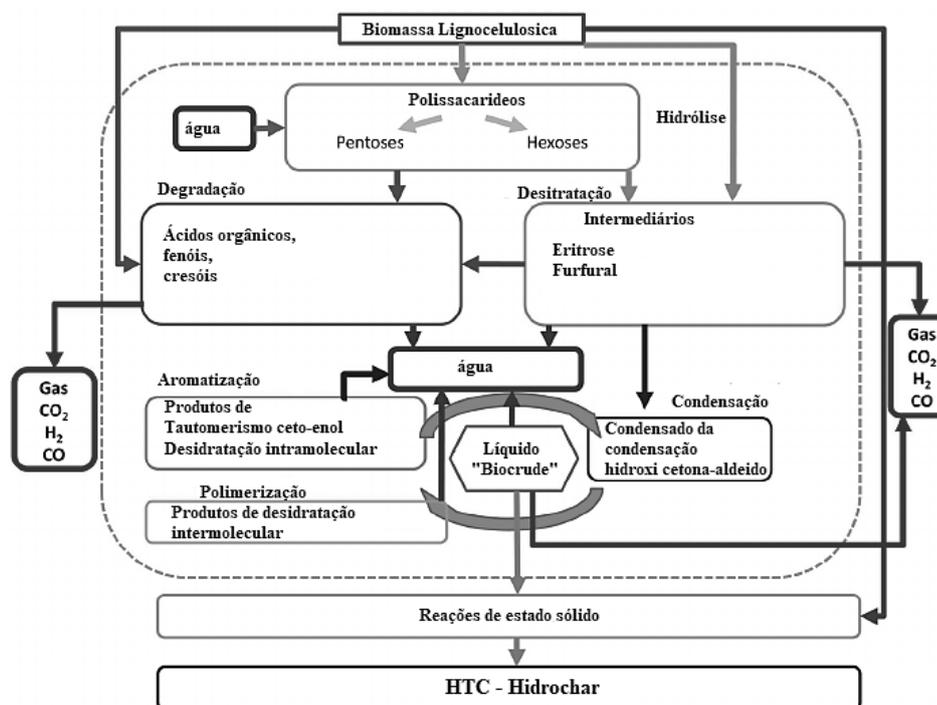


Figura 4. Caminhos reacionais do processo de HTC. Adaptado (Reza *et al.*, 2014).

3.4 Uso do BC e do HC nos processos de adsorção de CE

3.4.1 Princípios básicos da adsorção

A contaminação química da água a partir de uma gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como metais tóxicos, hidrocarbonetos monoaromáticos como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's), ânions, entre outros, desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses

poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos, uma vez que estas substâncias, em quantidades traços, são de difícil degradação frente aos métodos físico-químicos atuais (Nascimento *et al.*, 2014). Neste sentido a adsorção têm sido ferramenta importante, com aplicações científicas nos mais diversos países, dada a importância tecnológica e aplicabilidade (Nascimento *et al.*, 2014; Crini, 2005).

A adsorção é um fenômeno físico-químico de transferência de massa, onde o componente, em fase gasosa ou líquida, é transferido para uma superfície sólida, possibilitando a separação (Cardoso, 2014). A espécie que se adere no material é intitulada de adsorvato e a superfície sólida, onde o adsorvato se acumula, é intitulada de adsorvente (Ruthven, 1984; Vasques, 2012). O fenômeno da adsorção abrange transferência de massa e compreende três etapas, como pode ser visto na Figura 5.

etapa 1 - difusão de filme (difusão externa), que é o transporte da fase em massa para a superfície externa do adsorvente;

etapa 2 - difusão de poros, difusão intra-partícula, que é o transporte da superfície externa para os poros;

etapa 3 - reação de superfície, que é a fixação à superfície interna do adsorvente.

As duas primeiras fases são de transporte e a terceira fase é de reação.

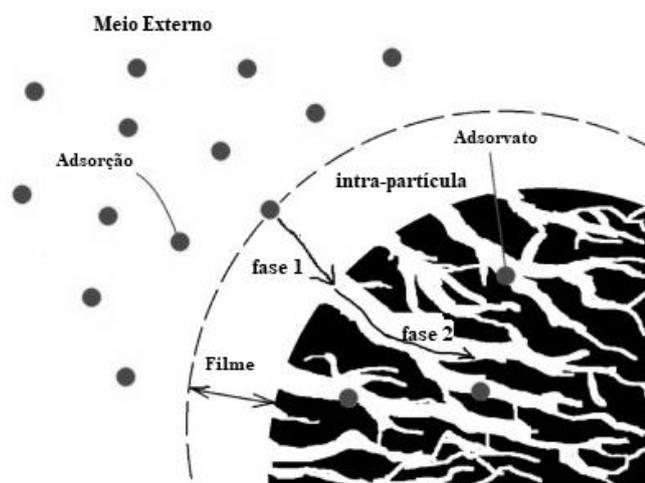


Figura 5. Adsorção de uma molécula adsorvativa na superfície interna de um adsorvente poroso. A fase 1 é a difusão do filme e a fase 2 é a difusão dos poros. Adaptado (Tan *et al.*, 2017).

De acordo com Oliveira (2011), a adsorção a partir de resíduos agroindustriais: cascas de arroz, serragem, cascas de coco, cana-de-açúcar entre outras, têm se mostrado como uma alternativa aos processos de purificação tradicionais, pois na maioria são de baixo custo, biodegradáveis e abundantes, como também são bons adsorventes de contaminantes presentes em soluções aquosas. Os resíduos agroindustriais são constituídos principalmente por macromoléculas como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose, entre outros. Essas macromoléculas apresentam grupos funcionais tais como tiol (-SH), sulfato (-SO₄), carbonila (>C=O), carboxil (-COOH), amina (-NH₂), amida (-CONH₂), hidroxil (-OH), fosfato (-OPO₃H₂) e outros. Esses grupos funcionais são apontados como os principais sítios ativos no processo da adsorção química (Sobrinho et al., 2015). De acordo com Vasquez *et al.* (2009) o processo de adsorção pode ser de origem química ou física. A Tabela 1 apresenta as principais diferenças entre os processos.

Tabela 1. Diferenças gerais entre a adsorção química e física.

	Adsorção física	Adsorção química
Interações	Van der Waals	Ligações químicas
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Número de camadas	Multicamadas	Monocamada
Dissociação	Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Calor de adsorção (-ΔH _{ads})	≅ 40 a 10 kJ/mol	≅ 40 a 1000 kJ/mol
Temperatura	Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura

Fonte: (Ruthven, 1984 apud Vasquez *et al.*, 2009 e adaptado de Cardoso, 2014).

Os fenômenos envolvidos na adsorção são decorrentes de uma série de ajustes entre os tipos de interações que fazem parte do processo, tanto na adsorção física como na adsorção química, o processo depende de fatores como: natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. Em função desta complexidade, há fatores que influenciam a adsorção como por exemplo: a área superficial do material adsorvente, as propriedades do adsorvente (área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade) e do adsorvato (polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade), a temperatura aplicada durante o processo do sistema, natureza do solvente, pH do meio entre outros fatores (Nascimento *et al.*, 2014).

3.4.2 Equilíbrio de adsorção e modelos de adsorção

3.4.2.1 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção é um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre o processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de um sólido, este comumente chamado de adsorvente, entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, este chamado adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até o interior do poro por difusão, até que a concentração de soluto na fase líquida “ C_{eq} ” permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio, e a capacidade de adsorção do adsorvente “ q_{eq} ” é determinada. Aplicando modelagem com equações de isotermas, então a relação “ q_{eq} ” versus “ C_{eq} ” pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada experimentalmente (Nascimento *et al.*, 2014).

O comportamento gráfico das isotermas depende de vários fatores e podem ser classificadas em quatro tipos, segundo Giles *et al.* (1974) e adaptação de Sposito, (2008), conforme apresentado na Figura 6.

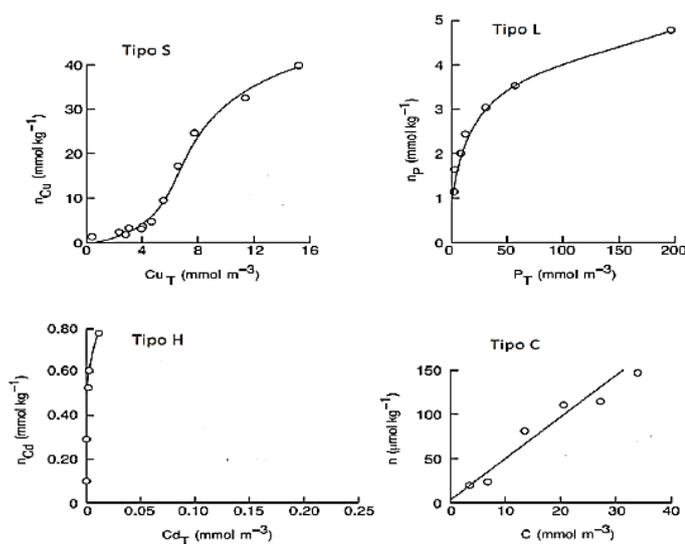


Figura 6. Tipos de isotermas Giles *et al.* (1974). Adaptado (Sposito, 2008).

De acordo com Sposito (2008), as isothermas classificadas como do tipo “S” têm formato sigmoidal, onde logo no início da adsorção ocorre a potencial interação do adsorvente com o adsorvato. A isoterma do tipo “L” por sua vez, reflete uma afinidade adsorvente pelo adsorvato, com sítio específico, esta curva apresenta uma concavidade que indica a saturação desse sítio específico e ação dos demais sítios de adsorção. A isoterma do tipo “H” é um caso extremo da isoterma do tipo “L”, onde há predominância de um sítio de adsorção, causando uma interação ainda mais forte do adsorvente com adsorvato. E por fim a isoterma do tipo “C”, que apresenta comportamento linear que começa no ponto zero, indicando uma relação de afinidade constante entre o adsorvente e o adsorbato.

3.4.2.2 Modelos de adsorção

A partir da interação do adsorvente com um adsorvato, a adsorção tende ao equilíbrio em função do tempo. As isothermas de adsorção física podem ser classificadas (Figura 7), segundo a classificação da *iupac* (Thommes *et al.*, 2015).

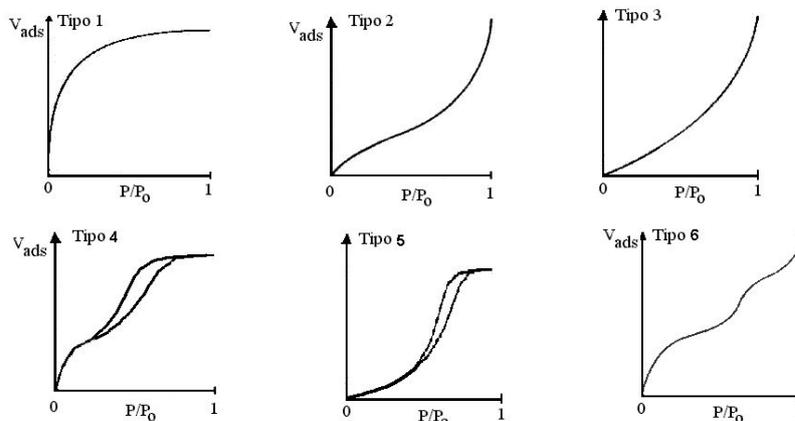


Figura 7. Isothermas de adsorção classificadas de acordo com a *iupac*. Adaptado (Thommes *et al.*, 2015).

As isothermas do tipo IV e V (Figura 7), apresentam o fenômeno de histerese. Isso ocorre devido as pressões de saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação, no interior dos poros, ou seja, as isothermas de adsorção e dessorção não coincidem. O fenômeno da histerese pode ser classificado em quatro tipos, como apresentado na Figura 8.

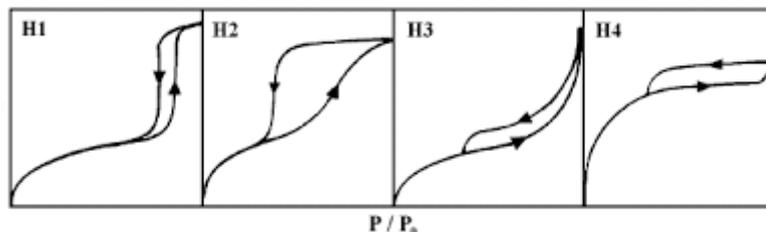


Figura 8. Tipos de histerese segundo a *Iupac*. Adaptados (Thommes *et al.*, 2015).

As isotermas para sólidos microporosos, $< 20 \text{ \AA}$, geralmente são representadas pelo tipo I, a depender de fatores do processo. Isto acontece com estes adsorventes, porque existe uma saturação limite correspondendo ao enchimento completo dos microporos.

Se os efeitos de atração intermolecular são grandes, a isoterma é do tipo V. O tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede de mesoporos 20 a 500 \AA e macroporos $> 500 \text{ \AA}$. Isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros, pois existe uma progressão contínua com aumento das camadas levando a uma adsorção em multicamadas e depois uma condensação capilar (Vasques, 2012). Os modelos e suas equações, *Langmuir*, *BET* e *Freundlich* são os mais usados para descrever o equilíbrio de adsorção.

A isoterma de Langmuir é o modelo teórico mais simples para descrever a adsorção em monocamada. O modelo assume que as moléculas são adsorvidas num número fixo de sítios localizados bem definidos, em que cada sítio adsorve uma molécula; todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (Ruthven, 1984).

A isoterma BET é um dos modelos mais bem-sucedidos para expressar o fenômeno de adsorção. Entre os parâmetros que podem ser determinados por essa isoterma está o comportamento de multicamadas, capacidade de adsorção monocamada e calor de adsorção em múltiplas camadas de adsorção. Em sua forma clássica, foi desenvolvida para adsorção em fase gasosa. Em se tratando de adsorção em fase líquida, a aplicação direta do modelo pode gerar resultados ambíguos e errôneos. Nesse sentido, Ebadi *et al.* (2009), propôs que a forma correta para o uso do modelo BET em fase líquida, é expresso pela Equação 1.

$$q = \frac{q_b K_s C_{eq}}{(1 - K_L C_{eqL})(1 - K_L C_{eq} + K_s C_{eq})} \quad \text{Equação 1}$$

K_L avalia o comportamento em multicamada, sendo que ao se aproximar de zero, a equação se reduz ao modelo de Langmuir (Ebadi *et al.*, 2009).

O modelo de Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do adsorbato em equilíbrio, usando considerações empíricas. O modelo empírico pode ser aplicado em sistemas não ideais, superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas.

3.5 Carvões ativados e suas aplicações

3.5.1 CA: conceitos e aplicações

Os CA são usualmente obtidos de materiais com alto conteúdo de carbono e capacidade para adsorção, que é determinada pela estrutura de seus poros e cargas de superfície e que são de grande utilidade na separação de misturas e purificação (Vasques, 2012). Os CA são utilizados como adsorventes, catalisadores ou suportes de catalisadores, podem ser utilizados no tratamento de efluentes como adsorventes, na adsorção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade (Nascimento *et al.*, 2014).

Os CA podem ser sintetizados de derivados de biomassa, polímeros, resinas, borracha entre diversos resíduos que representam ao final baixo custo em função da disponibilidade potencial e alternativa. A biomassa lignocelulósica residual se destaca em função da produção, especialmente, da agroindústria brasileira (Pedroza *et al.*, 2017).

3.5.2 Propriedades dos CA: classificação

Os CA são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não gráfica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidades (Bansal e Goyal, 2005; Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

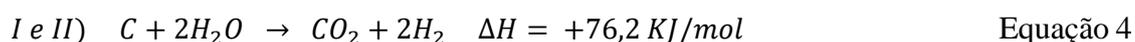
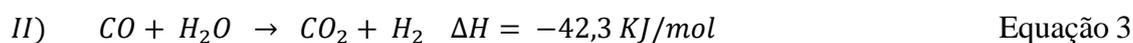
Esses poros podem ser classificados, segundo o diâmetro:

- Macroporos: maior que 500 Å;
- Mesoporos: entre 20 e 500 Å;
- Microporos secundários: menor que 20 Å.

As propriedades dos CA dependem das estruturas porosas e também dos grupos químicos que estão presentes em sua superfície. As propriedades físicas são descritas pela área superficial e porosidade, e as propriedades químicas são descritas pela presença ou pela ausência de grupos ácidos ou básicos em sua superfície (Valencia, 2007).

3.5.3 Processos de ativações do HC e do BC: ativação química e física

A ativação das frações sólida de HTC e Py, o HC e o BC, produzidos a partir de biomassa lignocelulósica residual, são comumente realizadas pelas rotas química e física. No processo de ativação física, os materiais obtidos são postos na presença de vapor de água ou dióxido de carbono, em temperaturas de 700 a 900 °C a fim de realizar a limpeza e abertura dos poros (Prauchner *et al.*, 2012). Já na ativação química, o precursor é impregnado com agente químico, com poder desidratante, e carbonizado em temperaturas que variam de 400-500 °C, posteriormente lavado para remover o agente químico e apresentar uma estrutura de poros disponíveis, dessa forma obtendo também o hidrochar ativado (HC-A) e o biocahar ativado (BC-A). A principal diferença entre os dois processos é que, durante a ativação física, as etapas de carbonização e ativação são independentes; já na ativação química elas não podem ser separadas, sendo que o agente químico age durante a própria carbonização do precursor (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006). As Equações química 2 e 3 descrevem o processo oxidativo que ocorre durante a ativação física com vapor de água e por meio da Equação 5 é possível afirmar que este processo é classificado como endotérmico.



3.5.4 Comparações entre hidrochar (HC) e biochar (BC)

Realizando algumas comparações entre o HC e o BC, a partir de fatores importantes como temperatura, o HC apresenta menor conteúdo de carbono (C), devido à menor desidratação durante o processo de HTC, especialmente quando materiais vegetais são usados como matéria-prima. O HC apresenta teor de cinzas menor que o BC, uma vez que as cinzas do HC entram na fase líquida durante a HTC, enquanto que no BC as cinzas são retidas na própria matéria-prima durante a Py, logo o HC é ligeiramente mais ácido que o BC (Fang *et al.*, 2018).

Devido a aplicação de temperaturas de processo mais altas, bem como a presença de fluxo de gás, o BC apresenta uma área superficial e um volume de poros maiores que o HC. O

HC é menos poroso (área superficial inferior) devido à persistência dos produtos de decomposição na superfície do HC, que causam o bloqueio dos poros (Fang *et al.*, 2018).

Dependendo das aplicações, as características do HC podem ser mais desejáveis que as do BC, por exemplo, um teor relativamente baixo de cinzas da maioria dos tipos de HC é desejável, quando eles são usados como combustíveis, entretanto quando correlacionamos alta área superficial e volume de poros com o aumento da capacidade de adsorção, o menor teor de cinzas do HC, pode indicar um precursor mais adequado para obtenção de CA (Lanfang *et al.*, 2016; Fang *et al.*, 2018). É necessário ir além dos resultados de área de superfície, volume de poros e carga de superfície dos produtos de HTC, bem como de Py, outros fatores, como a funcionalidade da superfície, devem ser considerados para a aplicação de HC e do BC como adsorventes de baixo custo. O HC bem como o BC apresenta capacidade de adsorver materiais orgânicos, desde corantes, produtos farmacêuticos e pesticidas e que podem ser potencializadas a partir da aplicação de processo de ativação química ou física (Lanfang *et al.*, 2016; Fang *et al.*, 2018).

3.6 A biorremediação na remoção de contaminantes

3.6.1 Formação de biofilme e o processo de biodegradação

Um biofilme consiste em um complexo ecossistema microbiológico formado por populações desenvolvidas a partir de uma única ou de múltiplas espécies, sejam bactérias, fungos e/ou protozoários de modo isolado ou em combinação, associados a seus produtos extracelulares, constituindo uma matriz de polímeros orgânicos e que se encontram aderidos a uma superfície biótica ou abiótica (Kyaw, 2008; Kasnowski *et al.*, 2010).

O biofilme contém partículas de proteínas, lipídeos, fosfolipídios, carboidratos, sais minerais e vitaminas, entre outros, que formam uma espécie de crosta denominada matriz, abaixo da qual, os MO continuam a crescer, (Figura 9), formando um cultivo puro ou uma associação com outros MO, aumentando a proteção contra ataques químicos e físicos (Macedo, 2006).

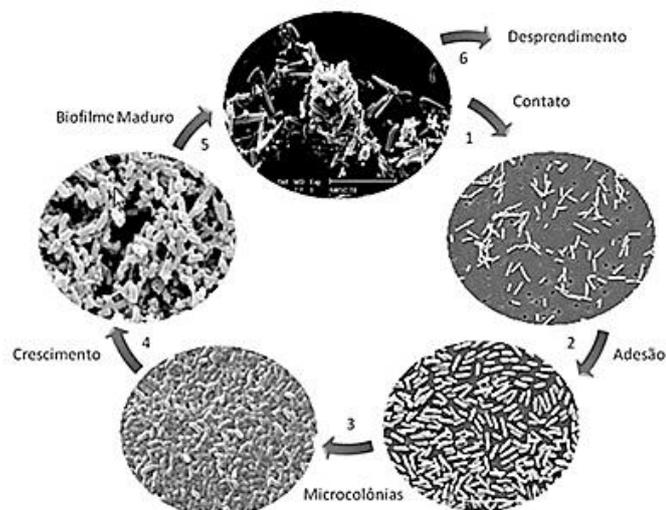


Figura 9. Ciclo de biofilmes (Ferguson *et al.*, 2005)

A matriz exopolissacarídea, que é secretada para o meio externo, é capaz de impedir fisicamente a penetração de agentes antimicrobianos no biofilme. Em alguns casos, o exopolissacarídeo também pode sequestrar cátions, metais e contaminantes. Por estas razões, os biofilmes podem corresponder a excelentes mecanismos de transferência nos ecossistemas.

O crescimento de qualquer biofilme é limitado pela disponibilidade de nutrientes no ambiente circundante e pela sua propagação às células localizadas no interior do biofilme (Madigan *et al.*, 2012).

Fatores como o pH, difusão de oxigênio, fonte de carbono e osmolaridade controlam também a maturação do biofilme. A aplicação do processo de bioadsorção (adsorção+biodegradação) pode aumentar a formação de colônias de MO no CA por fatores como:

- propriedades adsorptivas do carvão as quais produzem um aumento da concentração de nutrientes e oxigênio, assim como a remoção de componentes desinfetantes;
- estrutura porosa das partículas do carvão, as quais estão munidas de bactérias como um meio protetor;
- presença de uma grande variedade de grupos funcionais na superfície do carvão, as quais aumentam a adesão dos MO, e como resultado as bactérias adsorvidas na superfície do CA são altamente resistentes.

3.6.2 O uso de MO na remoção de contaminantes

Muitas cepas bacterianas, como *Micrococcus*, *Sphingomonas*, *Amycolatopsis*, *Streptomyces*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Pseudoramibacter*, *Klebsiella*, *Rhodococcus* e fungos, como *Sclerotinia*, *Trichosporon*, *Aspergillus*, *Fusarium*, *Rhodotorula*, *Cryptococcus* são capazes de degradar CE presentes nos corpos de água; por exemplo, dentre as bactérias capazes de degradar paracetamol, encontram-se espécies do gênero *Pseudomonas*, como a *P. aeruginosa* e *P. moorei*, além de *Stenotrophomonas* e as espécies *Delftia tsuruhatensis* e *Rhodococcus ruber* (Summers *et al.*, 2015). Já em relação à cafeína, *Pseudomonas*, particularmente *P. putida*, com outras espécies descritas raramente (Zur *et al.*, 2018).

O gênero *Pseudomonas* constitui a família denominada *Pseudomonadaceae*, os membros desta família caracterizam-se como bacilos gram-negativos retos ou ligeiramente curvos, aeróbios estritos, a maioria das cepas apresentam motilidade por meio de um ou mais flagelos polares, utilizam glicose e outros carboidratos oxidativamente e em geral são citocromo oxidase positivos, são consideradas um agente patogênico oportunista. Outro gênero que apresenta notáveis estudos é o gênero *Klebsiella*, apresentando capacidade de degradar diferentes compostos para servirem como fontes de carbono e energia, em processos de bioremediação de metais pesados, como mercúrio e cádmio (Brisse *et al.*, 2006), bem como na degradação de compostos orgânicos, como nitroglicerina (Marshall *et al.*, 2001). Considerando a presença do gênero no ambiente e sua capacidade de degradar diversos compostos orgânicos, têm se tornado de interesse para estudos de biorremediação. Estas espécies habitam solo, água (efluentes) e vegetais, e podem também serem encontradas na pele e nos hospitais (Mata *et al.*, 2007; Fernantes *et al.*, 2018).

Nos corpos hídricos podemos encontrar diversos microrganismos que podem ser adsorvidos no CA durante o tratamento da água, em função da superfície rugosa e fissurada, na qual os MO podem se estabilizar e formar colônias de biofilmes. Pesquisas atuais com biodegradação de CE, a partir de MO aderidos a superfície de CA tem avançado, e apesar de baixas concentrações no ambiente, principalmente aquáticos, os riscos a saúde humana é iminente (Vasques *et al.*, 2011; Mendonça *et al.*, 2018; Bó *et al.*, 2019; Zur *et al.*, 2018; Gusseme *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2017).

3.7 Bioadsorção de CE

3.7.1 CE: panorama atual

Nas últimas décadas, estudos sobre as características das águas reiduírias chamaram a atenção para a ocorrência ambiental de uma variedade de novos compostos de origem antrópica. A ocorrência destes compostos traço, principalmente os orgânicos, também conhecidos como CE, apresentam impacto nocivo sobre as formas de vidas aquáticas, terrestres, bem como sobre a saúde humana, se apresenta como uma questão preocupante entre os cientistas, engenheiros e o público em geral (Gogoi *et al.*, 2018). Os poluentes orgânicos não regulados, conhecidos como CE, foram recentemente detectados com a ajuda de tecnologias analíticas avançadas.

Um contaminante cuja origem, rota ou novas técnicas de tratamentos foram inovadas, é denominado como “emergente”. Eles são categorizados por risco apreensível, provável ou real à saúde e ao meio ambiente (USEPA, 2012).

3.7.2 Geração de fármacos residuais e a exposição ambiental

Os CE são inseridos no ciclo da água quando há contribuição de material proveniente de ação antrópica nos corpos hídricos, seja bruto ou tratado. As principais fontes de contaminação são os escoamentos superficiais provenientes das áreas rurais ou urbanas, o uso/ocupação do solo, de maneira desordenada, também contribui. Os efluentes de tratamento das estações de tratamento de esgotos (ETEs), tanto domésticos como não domésticos: hospitais, clínicas veterinárias, indústrias farmacêuticas, *shopping centers* e aeroportos são fontes pontuais de contaminações. A Figura 10 apresenta um fluxograma do trajeto do medicamento desde sua produção até o descarte pelo homem.



Figura 10. Trajeto do medicamento: da produção ao descarte pelo homem (Araújo *et al.*, 2010).

Os fármacos são desenvolvidos para atuar no organismo-alvo, contudo, sofrem uma biotransformação incompleta, sendo excretados parcialmente inalterados e, portanto, tornam-se uma fonte pontual de contaminação de corpos hídricos (Kümmerer, 2004). A contaminação também se constitui pelo descarte indevido de medicamentos diretamente na rede coletora de esgotos, lançamentos provenientes de indústrias de diversos segmentos que possuem a própria ETE, com a respectiva canalização para o descarte no corpo hídrico de interesse (Tijani *et al.*, 2016). Esses produtos químicos, biologicamente ativos, aparecem em efluentes de hospitais, aterros sanitários, ETE's de indústrias farmacêuticas entre outras fontes de contaminação (Ashfaq *et al.*, 2017; Muter *et al.*, 2017).

3.7.3 Toxicidade dos fármacos residuais no ambiente

Os produtos farmacêuticos, classificados como CE, tornaram-se uma grande preocupação devido à sua baixa biodegradabilidade, alta persistência, fácil bioacumulação e potencial toxicidade (Zhang *et al.*, 2016a). Estes compostos incluem grupos diversos, tais como antibióticos, anti-inflamatórios, reguladores lipídicos do sangue e hormônios esteroides (Sun *et al.*, 2015; Peltzer *et al.*, 2017).

Os fármacos residuais, intitulados no ambiente como CE, são classificados como poluentes perigosos por causa de sua liberação contínua, estabilidade e efeito negativo no meio ambiente (Choi *et al.*, 2016; Mirzaei *et al.*, 2017). A liberação contínua desses poluentes no ambiente afeta significativamente toda uma cadeia, desde a saúde humana, passando pelos sistemas aquáticos, com destaque às todas espécies de peixes, no terrestre as plantas de um modo geral e por fim as aves também são afetadas (Lu *et al.*, 2016). Assim, esses poluentes devem ser eliminados dos corpos de água, uma vez que esta classe de CE apresenta propriedades de interação com o sistema endócrino dos seres vivos, e geram efeitos deletério, mesmo em concentrações baixas (Beretta *et al.*, 2014; Daughton e Ternes, 2008).

Segundo a USEPA (2012), um interferente endócrino é “um agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento”.

Pesquisas indicam que os sistemas reprodutivos de certos organismos terrestres e aquáticos são afetados pelos disruptores endócrinos, resultando no desenvolvimento de anormalidades e deterioração reprodutiva nos organismos expostos, e a exposição ao estrogênio

pode causar a indução do hermafroditismo de peixes se a mesma ocorrer durante o período crítico da diferenciação sexual (Araújo *et al.*, 2010).

Preocupações potenciais, da presença ambiental desses CE, incluem processos fisiológicos anormais e prejuízo reprodutivo, aumento da incidência de câncer, desenvolvimento de bactérias resistentes a antibióticos e o potencial aumento da toxicidade de misturas químicas (Gogoi *et al.*, 2018). Além disso, vários processos, como a fotólise, podem transformar CE em formas que podem ser mais tóxicas do que o composto original.

A oxidação parcial de fármacos leva à geração de produtos de transformação com mais ecotoxicidade como o ácido N-(4-carbamoil-2-imino-5-oxoimidazolidina) -formamido-N-metoxiacético (COFA) e o carboxi-aciclovir, são os dois produtos de transformação do medicamento antiviral aciclovir, que são mais nocivos que o próprio aciclovir (Schlüter-Vorberg *et al.*, 2015).

Subprodutos de desinfecção são formados quando a matéria orgânica presente na água reage com agentes de desinfecção como o ozônio, cloro, etc., atualmente mais de 600 subprodutos de desinfecção são reportados, e o número está aumentando (Richardson, 2011).

Neste mesmo contexto, de acordo com Maia (2017), os CE são substâncias farmacêuticas e, portanto, biologicamente ativas e persistentes, pois são produzidas com o interesse em evitar sua degradação prematura e como exemplos dessas substâncias destacamos os fármacos: PMOL e CAF, bem como suas associações.

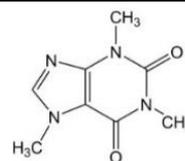
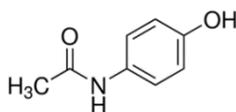
3.7.4 Paracetamol

O PMOL ou acetaminofeno é um pó cristalino branco ligeiramente solúvel em água, facilmente solúvel no álcool. É um composto estável e está entre as drogas mais extensivamente empregadas no mundo. É um substituto eficaz da aspirina para pacientes com sensibilidade a ela (Bosch *et al.*, 2006). É utilizado nas seguintes formas de apresentação: cápsulas, comprimidos, gotas, xaropes e injetáveis, destaca-se por ser um dos fármacos mais utilizados no mundo (Randles *et al.*, 2016). Apesar de considerado uma droga segura, recentes debates procuram estudar seus efeitos a longo prazo, estando seu consumo crônico associado a uma série de efeitos adversos na saúde humana (Craig *et al.*, 2012; Roberts *et al.*, 2015). A Tabela 2 apresenta as propriedades e estruturas químicas dos fármacos paracetamol e cafeína.

Tabela 2. Propriedades e estrutura química do PMOL e CAF. Adaptado (Silva *et al.*, 2011).

	Paracetamol	Cafeína
Fórmula molecular	C ₈ H ₉ NO ₂	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
Massa molar (g.mol ⁻¹)	151,163	194,19
Nomenclatura Iupac	N-(4-hidroxifenil)etanamida	1,3,7-Trimetilpurina-2,6-diona
Comprimento de onda (nm)	243	274
pKa	9,4	10,4

Formula estrutural:



3.7.5 Cafeína

A cafeína ou (3,7-dihidro-1,3,7-trimetil-1H-purina-2,6-diona) é um N-metil alcaloide, de fórmula C₈H₁₀N₄O₂, do grupo das xantinas identificado como 1,3,7-trimetilxantina, cuja estrutura contém um esqueleto de purina. As xantinas (que incluem a teofilina e a teobromina) são substâncias capazes de estimular o sistema nervoso central (SNC), produzindo estado de alerta de curta duração (Swierkosz *et al.*, 2002; Brenelli, 2003; Tryk *et al.*, 2001). A cafeína é extensamente distribuída em produtos naturais e é geralmente adicionada em bebidas, possui diversos efeitos fisiológicos (Spataru *et al.*, 2002). A cafeína é utilizada terapeuticamente em combinação com a ergotamina no tratamento da enxaqueca ou em combinação com drogas anti-inflamatórias em formulações analgésicas. A grande parcela deste alcaloide é ingerida na forma de bebidas. Em face do seu largo campo de ação fisiológica, existe, de fato, um grande interesse da comunidade científica no estabelecimento de níveis seguros de ingestão de cafeína para diversos subgrupos populacionais humanos. Portanto proteger a integridade dos recursos hídricos é uma das questões ambientais mais essenciais do século XXI (Kolpin *et al.*, 2002).

Sousa *et al.*, (2017), observaram que o PMOL como a CAF, estão entre os compostos em maiores concentrações encontrados em corpos d'água. Essas concentrações se devem ao despejo pontual e elevado para as ETE's, que por sua vez são lançados nos rios e lagos, onde muitos destes contaminantes emergentes degradam-se através de processos bióticos e abióticos, contudo a sua introdução contínua e disseminada no ambiente excede a capacidade de degradação e atenuação ambiental, sendo assim denominados de poluentes pseudo-persistentes, e podem representar potenciais fontes de toxicidade crônica em ecossistemas aquáticos.

3.8 Novos materiais e métodos aplicados na biorremediação dos CE

Os métodos tradicionais aplicados no tratamento de efluentes diversos compreendem etapas de tratamento primário, secundário e ocasionalmente terciário, no entanto estudos relatam que a eficácia da remoção de CE por técnicas tradicionais é extremamente baixa (Gogoi *et al.*, 2018).

Carvão ativado, biochar, hidrochar, sílica mesoporosa, zeólito, quitosano, nanotubos de carbono, argilas, resina, resíduos de biomassa e adsorventes de óxido de grafeno foram efetivamente utilizados para atrair poluentes de origem farmacêutica das águas reiduírias (Zhou *et al.*, 2015). Portanto, vários métodos químicos, físicos e biológicos têm sido aplicados na mitigação de CE, como a biodegradação com ação de MO diversos (Zhou *et al.*, 2017), a eletrocoagulação (Nariyan *et al.*, 2017), a ozonização (Gomes *et al.*, 2017), o uso de membranas de ultrafiltração (Sheng *et al.*, 2016) e o processo de adsorção (Marques *et al.*, 2017). Entre estes métodos, a aplicação do sistema de bioadsorção (CA-MO), se apresenta como técnica pragmática e versátil na mitigação desses contaminantes no ambiente (Moro *et al.*, 2017; Bhadra *et al.*, 2016).

Testes para aplicação do sistema de bioadsorção, CA-MO, na remoção de contaminantes emergentes ocorrem há pouco tempo (Shimp e Pfaender, 1982; Lafrance *et al.*, 1983), mas seu conceito já é antigo, difundido em instalações convencionais de recuperação de recursos hídricos, onde filtros biológicos de fluxo ascendente ou descendente, com camadas inoculadas em granito, reduzem o teor de matéria orgânica de águas reiduírias domésticas (Mendonça *et al.*, 2018).

O papel dos biofilmes na remoção de poluentes orgânicos é relatado em alguns estudos (Edwards e Kjellerup, 2013; Sungthong *et al.*, 2017). Seu consenso sobre o mecanismo de remoção, o considera um processo sequencial em que a camada microbiana ativa, produz subprodutos de reações anabólicas e catabólicas, atraindo eletrostaticamente moléculas externas de outras substâncias presentes nos meios, permitindo a biodegradação e, assim, a manutenção do ciclo, ou seja, todo o processo de remoção de poluentes é baseado a necessidade de alimentação da biomassa microbiana. A principal vantagem de uso do sistema de bioadsorção, ou seja, a associação, CA-MO, é a possibilidade de ampliação do potencial uso do material adsorvente, devido ao prolongamento do ponto de saturação causado pela biodegradação dos poluentes pelos MO, que além de ajudar a manter a camada viva, também conserva a área de superfície adsorvente, o que pode influenciar nas condições operacionais,

tais como: quantidade e custos do adsorvente, no escalonamento para aplicação industrial (Vasques, 2008; Mendonça *et al.*, 2018).

No estudo de Mendonça *et al.*, (2018), que abordou o desempenho de remoção de soluções de corantes de efluentes industriais em experimentos de colunas de adsorção, comparando o potencial do carvão ativado produzido a partir de resíduo de biomassa das cascas de jatobá (*Hymenaea courbaril L.*), associado com os isolados de MO aderidos na superfície do CA, na forma de biofilme, resultou em desempenho favorável na remoção do corante, demonstrado ter grande interação com o corante em solução aquosa, apresentando alta taxas de adsorção nos estágios iniciais do processo e atingindo o equilíbrio dentro de 120 min, removendo 91,7 % do corante.

Mello *et al.*, (2007), no estudo da biodegradação dos compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) em um reator com biofilme, identificaram que a biomassa presente no interior do biorreator é capaz de degradar os compostos em um tempo de aproximadamente 300 minutos.

3.8.1 O jatobá (*Hymenaea stigonocarpa Mart.*)

A posição taxonômica da *Hymenaea stigonocarpa* traz como classificação de gênero e espécie respectivamente: *Hymenaea* e *Hymenaea stigonocarpa Mart. ex Hayne*. Os nomes mais populares são: jatobá, jatobá-do-cerrado, jataí, jutaí. A palavra *Hymenaea* deriva do grego (*hymen*), deus do matrimônio, e faz alusão aos dois folíolos pareados das folhas. A árvore do jatobá é inerme, podendo chegar até 12 m de altura e 40 cm de DAP (diâmetro na altura do peito). Possui fruto seco, assimétrico, roliço ou achatado, com as seguintes medidas, de 4 a 8 por 10 a 16 cm e pode apresentar de 4 a 10 sementes por fruto; possui epicarpo castanho, marrom ou negro, verruculoso ou liso, às vezes com resina solidificada na superfície; mesocarpo lenhoso; e endocarpo pulverulento, amarelado, de odor pronunciado, envolvendo as sementes, suas sementes são orbiculares, ovoides ou elipsoides, marrons, lisas, duras, com medidas: 1,8 a 2,2 cm por 1,4 a 2,8 cm (Almeida, 1998; Boniface *et al.*, 2017).

A dispersão das árvores de *H. stigonocarpa* ocorrem, no Paraguai, Bolívia, Venezuela e Brasil, no entanto suas variedades são catalogadas por todo o continente americano. A variedade *stigonocarpa* é a mais dispersa no Brasil, com registros de ocorrência para os estados de São Paulo, Minas Gerais, Bahia, Ceará, Piauí, Maranhão, Tocantins, Pará e as unidades federativas da região centro-oeste. A espécie habita os cerrados e cerradões relacionados tanto

a solos argilosos, quanto a arenosos e a litólicos. Essa angiosperma perde as folhas na estação seca, ficando desfolhada durante 2 a 4 meses; floresce de novembro a abril (Botelho *et al.*, 2000; Souza *et al.*, 2016). As flores são de antese noturna e polinizadas por morcegos e por mariposas. Durante o dia ocorrem visitas de beija-flores e de himenópteros, com destaque para abelhas. As sementes são predadas por coleópteros e por mamíferos terrestres que percorrem os cerrados à noite, em busca de alimento. Estes mamíferos são dispersores eventuais das sementes. A variedade típica de *H. stigonocarpa* possui ampla dispersão, ocorre, muitas vezes, em terrenos inadequados para atividades agropastoris e conta com populações em várias unidades de conservação de proteção integral nesse bioma (Vieira *et al.*, 2016).

De acordo com levantamentos na literatura disponível, as aplicações do uso do jatobá, *Hymenaea stigonocarpa* Mart., se resumem ao uso medicinal, a partir das cascas do caule, uso naval com troncos e culinário com a polpa dos frutos. As cascas geradas na despolpa dos frutos são essencialmente descartadas na forma de resíduos, sem aplicação descrita. O jatobá tem potencial para ser explorado pelas agroindústrias, uma vez que apresenta potencial aplicação na indústria de alimentos, a partir da polpa dos frutos e como consequência a grande produção de resíduo agroindustrial na forma das cascas dos frutos.

As cascas dos frutos do jatobá representam cerca de 50 % da massa total do fruto, gerando uma enorme quantidade de resíduos, portanto agregar valor a este resíduo, convertendo-o em coprodutos na forma de novos materiais adsorventes com potencial aplicação tecnológica na biorremediação de contameinates presentes em corpos d'água, contribuirá com o dispositivo de priorizar a gestão e gerenciamento de resíduos previsto na legislação vigente. (Mendonça *et al.*, 2018).

CAPÍTULO IV
MATERIAIS E MÉTODOS

4 Materiais e Métodos

Neste capítulo será apresentado a metodologia para obtenção dos novos materiais, HCJ-A e BCJ-A, bem como as metodologias aplicadas para avaliar suas eficiências, ambos obtidos das conversões térmicas, HTC e Py das cascas dos frutos do jatobá. Os materiais foram utilizados como adsorventes, e suporte para crescimento/formação de biofilmes aderidos às suas superfícies. Os sistemas de adsorção e bioadsorção, foram utilizados visando a remoção das concentrações dos contaminantes PMOL e CAF em meio aquoso.

Para realização da caracterização da biomassa e dos produtos obtidos, HCJ, HCJ-A, BCJ-A e CAC, foram realizados procedimentos, classificados em etapas I, II e III, que se iniciam na coleta e seleção dos frutos, preparo e limpeza das cascas e seguem até os testes de remoção dos CE, apresentados na Figura 11.

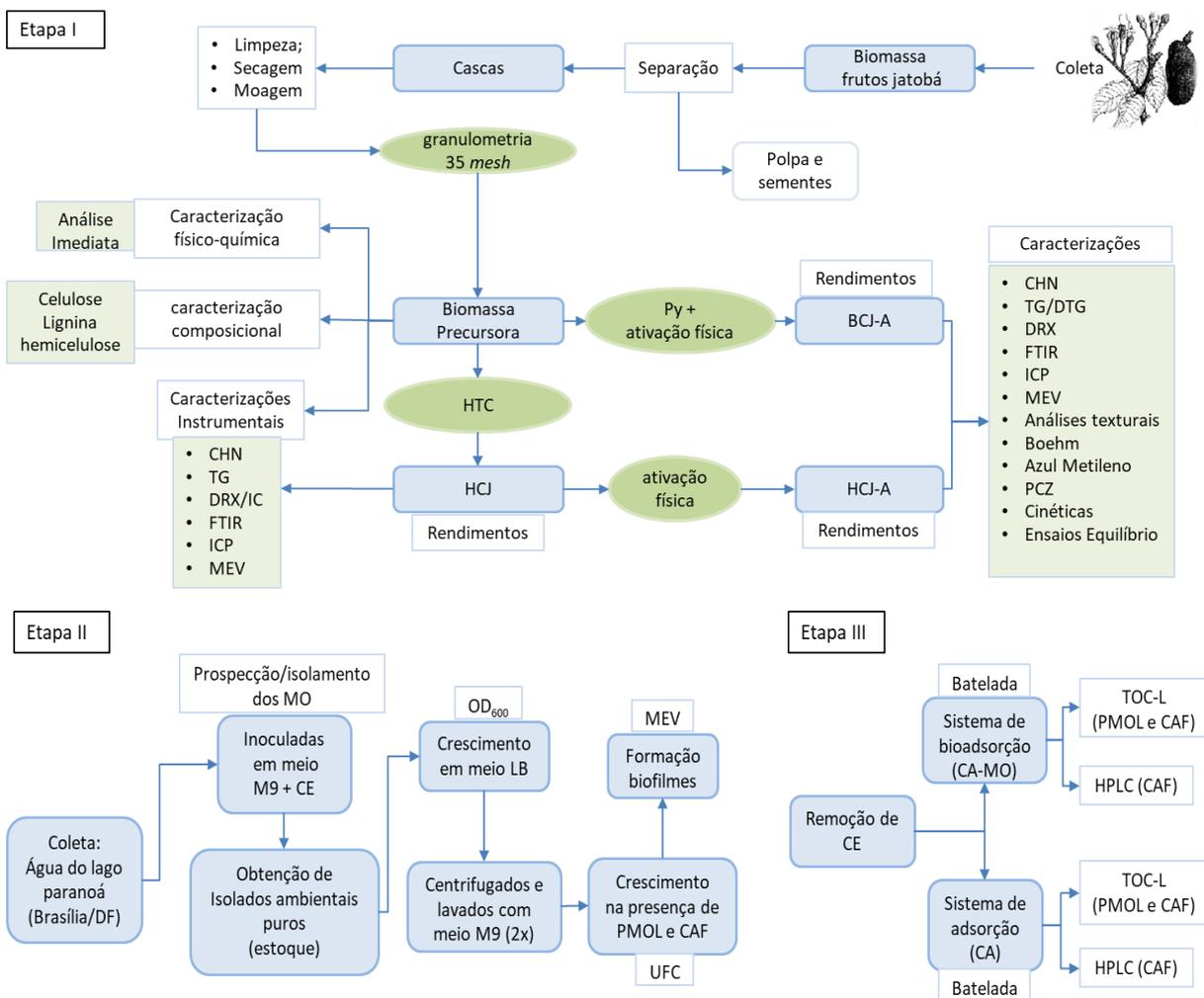


Figura 11. Fluxograma metodológico.

4.1 Coleta dos frutos do jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.)

Os frutos dos jatobás (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.), foram coletados em áreas do bioma cerrado, em diversas árvores. Uma parte coletada no cerrado maranhense e a outra no cerrado do Distrito Federal. Os frutos coletados foram homogeneizados e perfizeram massa aproximada de 5 kg. A massa total foi armazenada em sacos plásticos e encaminhados ao Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB), para ensaios experimentais posteriores.

4.2 Preparo e caracterização física da biomassa

As caracterizações físicas, o tamanho e a massa dos frutos foram obtidos conforme Figura 12, a fim de se calcular o rendimento médio da massa das cascas em função dos frutos inteiros. Após separar as cascas dos frutos as mesmas foram homogeneizadas, lavadas com água destilada e secas em estufa a 60 °C por 3 h. Depois de higienizadas e secas, foram fragmentadas em moinho de martelos.

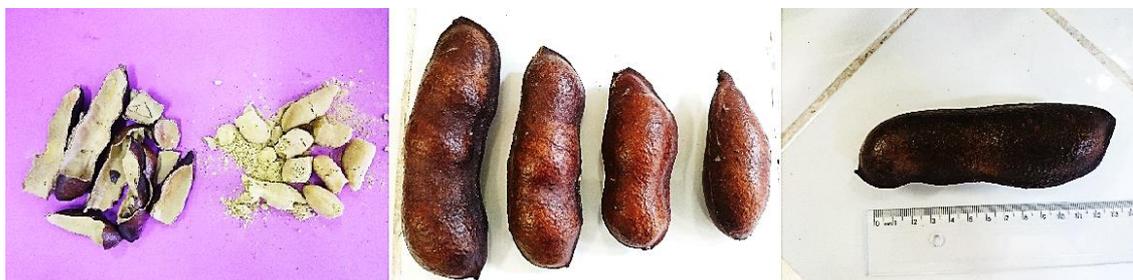


Figura 12. Classificações físicas dos frutos de jatobás (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.)

4.2.1 Análise granulométrica da biomassa cascas dos frutos do jatobá

Este ensaio foi realizado no Laboratório Usina do IQ/UnB segundo a norma NBR 7181 (ABNT, 1984), a qual estabelece que uma quantidade de amostra após fragmentação (moagem), seja peneirada por um conjunto de peneiras da série *tyler*, com diferentes aberturas, acopladas a uma mesa vibratória.

A maior quantidade de amostra retida sobre uma das peneiras, foi classificada em *mesh* 35 ou 500 μm . Após a separação granulométrica, as amostras foram secas a 105 °C por 24 h e colocadas em dessecador para proceder a etapa de caracterização. O conjunto de peneiras da série *tyler* utilizadas neste trabalho foram: 1000 μm , 850 μm , 500 μm , 425 μm , 250 μm e 125 μm .

4.3 Caracterização físico-química da biomassa

4.3.1 Determinação do teor de umidade (%) e sólidos totais (%)

A metodologia foi realizada no LMC-IQ/UnB conforme norma *ASTM E1756-08*, onde foram adicionadas $1,0 \pm 0,1$ g de amostra em cadinhos e estes foram colocados em estufa com circulação forçada de ar, $105,0 \pm 3$ °C por 4 h. Após este período os mesmos foram colocados em dessecador para posterior pesagem. Os teores de umidade e sólidos totais foram determinados de acordo com as Equações 5 e 6, respectivamente (Singh *et al.*, 2017).

$$U(\%) = 1 - \left(\frac{A-B}{Ma} \right) \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

A - massa do cadinho (g) + massa da amostra (g);

B - massa do cadinho (g) + amostra após aquecimento (g);

Ma - massa da amostra (g);

U - umidade (%);

$$ST(\%) = 100 - U(\%) \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

ST- Sólidos totais (%).

4.3.2 Determinação do teor de cinzas (%)

Para determinação do teor de cinzas, foi empregado $1,0 \pm 0,1$ g da amostra previamente seca em estufa, acondicionada em cadinho de porcelana, que permaneceu em forno mufla a $600,0 \pm 10$ °C por 3 h, conforme a norma *ASTM E1755-01*. Ao termino do aquecimento a amostra foi resfriada em um dessecador para posterior pesagem. O teor de cinzas (%) foi obtido por meio da Equação 7. A razão entre a massa final pela inicial fornece a fração de cinzas da amostra.

$$C(\%) = \left(\frac{A}{B} \right) \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

A - massa do cadinho (g) + massa da amostra após aquecimento (g);

B - massa do cadinho (g) + massa da amostra (g);

C - cinzas (%).

4.3.3 Teor de matéria volátil (%)

O teor de material volátil foi determinado segundo a norma *ASTM E872-82*. Uma massa de $1,0 \pm 0,1$ g foi adicionada em cadinho, que permaneceu na mufla à temperatura de $900,0 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min, na ausência de oxigênio. Na sequência o cadinho foi colocado em um dessecador por 1 h e sua massa obtida. O teor de material volátil foi determinado de acordo com a Equação 8.

$$V(\%) = 1 - \left(\frac{A-B}{Ma} \right) \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

A - massa do cadinho (g) + massa da amostra (g);

B - massa do cadinho (g) + amostra após aquecimento (g);

Ma - massa da amostra (g);

V - material volátil (%).

4.3.4 Teor de carbono fixo (%)

O teor de carbono fixo foi determinado através da Equação 9.

$$CF(\%) = 100 - [U(\%) + C(\%) + V(\%)] \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

CF - carbono fixo (%);

U - umidade (%);

C - cinzas (%);

V - material volátil (%).

4.4 Análise composicional da biomassa

4.4.1 Carboidratos estruturais e lignina

As análises das amostras seguiram as metodologias aprovadas pelo *National Renewable Energy Laboratory-NREL* (Hames *et al.*, 2008; Sluiter *et al.*, 2012), e realizadas no Laboratório de química de biomassa (LQB) da empresa brasileira de produtos agropecuários (Embrapa Agroenergia/DF). Os seguintes componentes foram quantificados: carboidratos estruturais, celulose e hemicelulose, e lignina.

Uma vez que o objetivo deste estudo foi obter adsorventes carbonáceos, é de grande valia conhecer a composição da biomassa lignocelulósica que será utilizada, uma vez que teores elevados de lignina propiciam maiores rendimentos de sólidos adsorventes. As amostras passaram por um novo processo de moagem até granulometria de 2 mm. Os procedimentos analíticos realizados estão descritos em toda seção 4.4. Em todos os métodos de análises aplicados, a umidade das amostras foi inferior a 10 %. As etapas do processo podem ser visualizadas na Figura 13.

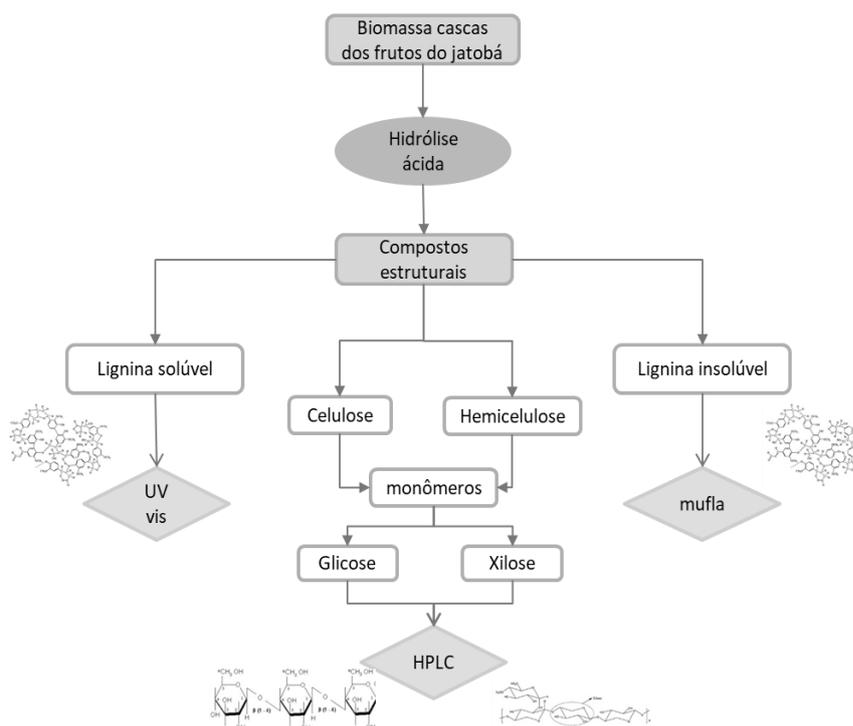


Figura 13. Etapas aplicadas na análise composicional.

O mecanismo reacional aplicado, consistiu numa hidrólise com ácido forte e concentrado, para a quebra total dos carboidratos em compostos mais simples. Uma parte da lignina (aqui denominada lignina solúvel) é solubilizada durante a hidrólise ácida, enquanto o sólido resultante é composto como lignina insolúvel e cinzas.

Para a hidrólise ácida, foi utilizada 0,30 g de cada amostra. As amostras foram transferidas para tubos de pressão de vidro e os tubos foram colocados em um banho termostático, estabilizado na temperatura de 30 °C. A cada tubo foram acrescentados 3 mL de ácido sulfúrico 72 % (m/m) e, com o auxílio de bastões de vidro, o conteúdo dos tubos foi agitado moderadamente a cada 10 min, a fim de garantir o contato do ácido com todo material em seu interior, sem retirá-los do banho termostático. Após 60 min, os tubos foram retirados da água e posteriormente 84 mL de água deionizada foram acrescentados a cada um deles,

agitando-os vigorosamente após fechamento dos mesmos. Em seguida, os tubos de pressão foram levados para autoclave, onde permaneceram por mais 60 min à temperatura de 121 °C e pressão de 1 atm. Retirados da autoclave, os tubos foram resfriados em água fria até a temperatura ambiente. Com o auxílio de bomba a vácuo e kitassato, o conteúdo dos tubos foi filtrado em cadinhos quantitativos de *Gooch* (porosidade nº 4), previamente secos (a 105 °C até peso constante) e suas massas anotadas. As frações sólidas e líquidas coletadas foram analisadas para a quantificação dos carboidratos e da lignina solúvel e insolúvel.

4.4.2 Lignina solúvel

Uma parte do líquido filtrado, contendo os carboidratos e a lignina solúvel, foi submetido à análise espectrofotométrica de UV-visível para a quantificação. O equipamento utilizado para a análise, da marca *Shimadzu* e modelo UV 1800, foi ajustado para o comprimento de onda de $\lambda = 240$ nm.

Uma solução de 4 % de ácido sulfúrico (mesma concentração obtida durante a hidrólise ácida, após acrescentar 84 mL de água deionizada à solução de 72 % de ácido), foi utilizada como branco e, para que as leituras se mantivessem dentro da faixa de linearidade do método, que compreende as medidas de absorvância entre 0,7 e 1,0, essa solução também foi utilizada para diluição das amostras. Os volumes de amostra e de solução de ácido utilizados em cada leitura, bem como as absorvâncias obtidas foram registradas. Para o cálculo do teor de lignina solúvel (%) em relação à massa seca de matéria-prima, foi aplicada a Equação 10.

$$LS = \left(\frac{\lambda - B \times 0,087 (V_{amostra} + V_b)}{25 \cdot M_{amostra}} \right) \times \left(\frac{1}{M_s} \right) \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

LS - Porcentagem de lignina solúvel presente na amostra (base seca);

λ - Absorvância da amostra medida no espectrofotômetro;

B - Absorvância medida para o branco;

0,087 corresponde ao volume em litros da solução durante a hidrólise ácida;

$V_{amostra}$ - volume de amostra adicionado para a leitura;

V_b - volume da solução de ácido 4 %;

$M_{amostra}$ - massa inicial da amostra que entra no tubo de pressão para a hidrólise ácida (~0,3 g);

M_s - Teor de matéria seca do material;

25 - Valor correspondente à absorvância para a amostra.

4.4.3 Carboidratos estruturais

Outra alíquota do líquido filtrado, contendo os carboidratos e a lignina solúvel, foi utilizada para a determinação dos carboidratos estruturais presentes no material analisado. Para tanto, o líquido, que possuía pH baixo em função da solução ácida utilizada, foi neutralizado com a adição de solução de carbonato de cálcio seguida de centrifugação para a precipitação do sólido formado. O sobrenadante foi filtrado em filtro para seringa de 0,22 µm de tamanho de poro e o líquido filtrado acrescentado a *vials* apropriados para a quantificação dos carboidratos por cromatografia líquida de alta performance (*HPLC – High Performance Liquid Chromatograph*). O equipamento utilizado foi um HPLC da marca *Shimadzu*, modelo *prominence LC-20AD*, equipado com detector do tipo RID (índice de refração). As amostras foram injetadas e eluídas através de uma coluna aminex HPX-87H, utilizando ácido sulfúrico 0,005 M como fase móvel, fluxo de 0,6 mL.min⁻¹, de acordo com o protocolo estabelecido para açúcares pelo LQB-Embrapa Agroenergia.

Curvas de calibração foram obtidas para cada componente monomérico a ser quantificado, quais sejam: xilose e arabinose (monômeros constituintes da hemicelulose), além da glicose, que é o monômero único constituinte da celulose.

O resultado da análise por cromatografia, é a concentração de cada monômero existente no líquido analisado. Para correlacionar o resultado encontrado com a quantidade dos polímeros hemicelulose e celulose presentes na amostra original é preciso, primeiramente, obter a massa de cada componente monomérico presente no volume total de líquido adicionado à hidrólise ácida da amostra (0,087 L), de acordo com Equação 11:

$$M_{monômero} = C_{monômero} \times 0,087 \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

$M_{monômero}$ - massa do monômero analisado (g);

$C_{monômero}$ - concentração do monômero obtida na análise cromatográfica (g.L⁻¹).

Como o processo de polimerização dos carboidratos em questão é uma reação de desidratação, é preciso corrigir a massa total dos monômeros em relação à massa dos polímeros. Para isso, foram utilizados os fatores de correção apresentados no método: 0,90 (162/180) para o monômero de glicose e 0,88 (132/150) para a xilose e arabinose, conforme Equação 12.

$$M_{m\text{corrigida}} = M_{\text{monômero}} \times F \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

$M_{m. corrigida}$ - massa do monômero corrigido (g);

F - fator de correção correspondente (g.L^{-1}).

A porcentagem correspondente aos carboidratos estruturais em relação à massa seca da matéria-prima analisada, portanto, é calculada a partir da Equação 13.

$$\text{Carbo} = \left(\frac{M_{m. corrigida}}{M_{\text{amostra}}} \right) \times \left(\frac{1}{Ms} \right) \times 100 \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

Carbo - porcentagem de cada polímero na amostra original (%).

Para o caso da celulose, é utilizada no cálculo apenas a massa de glicose obtida na análise cromatográfica. Para a hemicelulose, são utilizadas as massas somadas dos demais carboidratos quantificados.

4.4.4 Lignina Insolúvel

O sólido resultante do processo de filtração no cadinho de *gooch*, contém tanto a lignina insolúvel, quanto as cinzas da amostra. Para a quantificação da primeira, o cadinho contendo o sólido filtrado foi levado para estufa com circulação e renovação de ar, estabilizada a 105 °C, para a realização do processo de determinação de umidade. Após estabilização, resfriamento em dessecador, pesagem e registro das massas obtidas de cadinhos e sólidos secos somados, o cadinho com o sólido foi levado para o forno mufla, para a realização da análise de cinzas. A massa de cinzas é a massa final do sólido calcinado descontado da massa do cadinho, enquanto a massa de lignina insolúvel em base seca é a diferença das massas do sólido seco em estufa e calcinado na mufla, descontado a massa do cadinho em ambos os casos. Para a obtenção do valor percentual de lignina insolúvel, é feita a razão entre a massa obtida e a massa inicial de amostra (ambos em base seca).

4.4.5 Lignina total

A lignina total, percentualmente em relação à massa de matéria-prima em base seca, é obtida através das somas dos valores de lignina insolúvel e solúvel.

4.4.6 Determinação do teor de extrativos (%)

O procedimento seguiu a norma M3/89 (ABTCP, 1974) e foi realizado no Laboratório Usina do IQ/UnB, onde $2,0 \pm 0,1$ g de amostra foram transferidas para cartuchos previamente pesados e inseridos no sistema de extração *soxhlet*, marca Marconi, num período de 8 h, empregando-se como solventes extratores, a razão 2:1 (v/v) tolueno/etanol. Após esta etapa inicial, o solvente foi trocado por etanol e o processo perdurou por mais 8 h de extração. O material foi lavado com água fervente até que a mesma permanecesse incolor e pH próximo ao inicial. A fração sólida foi levada a estufa a $105,0 \pm 5$ °C por 8 h. O teor de extrativos foi determinado por diferença.

4.5 Caracterizações instrumentais da biomassa

As caracterizações a seguir, análise elementar (CNH), termogravimétrica (TG/DTG), difratometria de raios X (DRX), espectrofotômetro de emissão atômica com fonte de indução de plasma acoplada (ICP/OES), espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram empregadas para a determinação das características físicas, químicas e morfológicas das amostras.

4.5.1 Analisador elementar (CHN)

A composição elementar das amostras (teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio), foi realizada na central analítica do instituto de química (CAIQ) da UnB, com do analisador elementar CHNS perkin elmer EA 2400 Series II, equipado com ultra microbalança AD6. O teor de oxigênio nas amostras foi determinado por diferença, subtraindo-se os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Os elementos C, H, O e N determinam a eficácia do produto de interesse a ser obtido, e se apresentam como os principais componentes da biomassa em geral.

4.5.2 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG)

A TG e DTG foi realizada com analisador termogravimétrico DTG-60H *Shimadzu* em cadinho de platina. As análises se deram em atmosfera de nitrogênio, com fluxo constante de 50 mL.min⁻¹, taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, temperatura inicial de 25 °C e temperatura final de 900 °C. A TG foi conduzida na biomassa lignocelulósica e no HCJ, para entender seus perfis termoquímico.

A TG é uma das técnicas mais utilizadas para entender a cinética de perda de massa envolvida durante a decomposição do material, e possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa de substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante. Por meio da temperatura em que começam a decompor, é possível acompanhar o andamento de reações de desidratação (perda de umidade), oxidação, combustão, decomposição, etc (Canevaloro, 2004). Com o auxílio das curvas de DTG, é possível identificar em quantas etapas ocorreram a decomposição térmica ou uma degradação termo-oxidativa.

4.5.3 Difratometria de raios X (DRX)

A técnica foi empregada para análise das organizações cristalinas da cadeia de celulose, presentes nas amostras de biomassa lignocelulósica e nos materiais produzidos. Os espectros de DRX permitiram avaliar as alterações estruturais na cristalinidade da celulose remanescente, tanto para as amostras biomassa lignocelulósica e HCJ, quanto para os carvões ativados. Um difratômetro Rigaku D/max-2 A/C foi utilizado para fazer esta análise. A varredura no ângulo 2θ foi de 2° a 60° e velocidade de 1 °.min⁻¹. Os ensaios foram realizados no LMC-IQ/UnB.

O índice de cristalinidade aparente (IC) foi determinado empiricamente utilizando-se da Equação 14, de *Buschle-Diller-Zeronian* (Buschle-Diller *et al.*, 1992; Cao e Tan, 2005). O IC indica a quantidade de celulose que se encontra em estado cristalino.

$$IC = 1 - \left(\frac{I_{min}}{I_{max}} \right) \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

I_{min} - intensidade do pico de mínimo de difração (2θ = entre 18° e 19° para celulose do tipo I e 2θ = entre 13° e 15° para celulose do tipo II);

I_{max} - intensidade do pico de máximo de difração (2θ = entre 22° e 23° para celulose do tipo I e 2θ = entre 18° e 22° para celulose do tipo II).

4.5.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

A presença de grupos funcionais foi verificada através da FTIR. Os espectros de infravermelho abrangendo a região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ foram obtidos em espectrofotômetro FTIR varian 640 equipado com detector TA-DLaTGS. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente em pastilhas sólidas de KBr, de composição (amostra/KBr), na seguinte proporção (0,5 mg : 150 mg) e foram adquiridos com resolução de 4 cm^{-1} e $16 \text{ scans.min}^{-1}$ (varredura). Por meio das análises de IR é possível observar nos espectros bandas características de biomassa lignocelulósica como celulose e hemicelulose. Já nos espectros relativos aos CA, é possível perceber ausência ou considerável diminuição de bandas de grupos funcionais existentes, quando comparado ao material precursor. Ainda que diminuta, a presença de bandas de grupos funcionais no CA, auxilia nos mecanismos de adsorção através das atrações entre cargas ou nuvens eletrônicas.

4.5.5 Espectrofotômetro de emissão atômica (ICP/OES)

A determinação de metais na amostra foi feita por meio da técnica analítica de espectrofotometria de emissão atômica com fonte de indução de plasma acoplada (ICP/OES). A técnica foi utilizada com o objetivo de qualificar os metais presentes e quantificar os metais constituintes da biomassa lignocelulósica, uma vez que estes elementos contribuem diretamente na formação do material adsorvente, bem como nos mecanismos de adsorção destes materiais.

Inicialmente a amostra foi digerida, onde foram utilizados 100 mg de amostra com a adição de 5 mL de ácido sulfúrico PA. Após este procedimento, iniciou-se a digestão no bloco com a elevação gradual da temperatura até $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Ao final do procedimento o extrato obtido da digestão da amostra precisa está translucido para análise. Para o clareamento do extrato, foi adicionado 2 mL de Peróxido de hidrogênio 35% PA a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h.

Posteriormente, as amostras foram retiradas do bloco, resfriadas em temperatura ambiente e o extrato digerido teve seu volume completado para 50 mL com água bidestilada. Em sequência, o extrato foi filtrado com membrana celulósica com $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro e transferido para frasco tipo falcon de 15 mL, seguindo recomendações de Melo e Silva (2008). O espectrômetro utilizado neste trabalho foi o ICP-OES, marca *Shimadzu*, modelo ICPE9000 do Laboratório de Solos e Nutrição de Plantas (LSNP) da Embrapa Hortaliças/DF.

4.5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica é versátil para a análise microestrutural de materiais sólidos e possibilita investigar a superfície das amostras com magnificações da ordem de centenas de milhares de vezes. As imagens fornecem informações referentes à morfologia da biomassa lignocelulósica, bem como dos materiais obtidos neste estudo.

As amostras foram inicialmente suportadas em fitas de carbono as quais foram colocadas em *stubs* de alumínio e recobertas com ouro (evaporador Balzers SCD 050). As micrografias foram obtidas por meio do uso de um microscópio eletrônico de varredura MEV Jeol JSM-7000F no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM) do Instituto de Ciências Biológicas (IB) da UnB.

4.6 Síntese e caracterização do HCJ e BCJ

À biomassa cascas dos frutos do jatobá, foram aplicadas duas rotas reacionais de conversão térmica, HTC e Py, conforme esquematizado na Figura 14. A modificação física, com vapor de água, foi aplicada nas amostras de HCJ e BCJ a fim de se obter os seguintes CA: HCJ-A e BCJ-A.

Os materiais produzidos, HCJ-A e BCJ-A, foram também caracterizados. Foi introduzido no estudo um carvão ativado comercial (CAC), e sua caracterização foi realizada nas mesmas condições e variações dos CA, HCJ-A e BCJ-A, dessa forma foi possível comparar a eficiência dos materiais produzidos.

A aplicação dos materiais, HCJ-A, BCJ-A e CAC, na remoção de contaminantes emergentes, permitiu estudar a influência da estrutura de poros e da composição química sobre processos de adsorção e bioadsorção de PMOL e CAF.

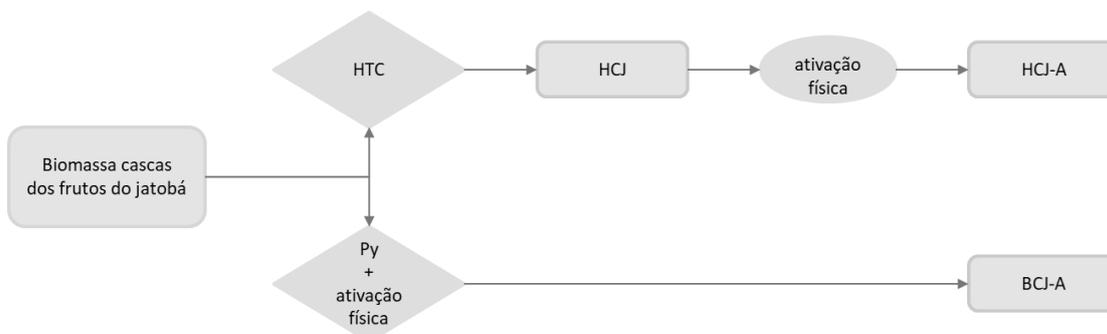


Figura 14. Etapas aplicadas na síntese do HCJ, HCJ-A e BCJ-A.

4.6.1 Síntese e caracterização do HCJ

A biomassa triturada foi classificada em tamanho *mesh* 35 (500 μm), levadas à estufa, 105 °C por 24 h, posteriormente deixadas em dessecador até realização da conversão térmica de HTC. As reações HTC foram realizadas no LMC-IQ/UnB, com uso de reator, constituído de aço inoxidável, conforme visualizado na Figura 15.

No processo de HTC, a proporção aplicada foi 1:10 (m/v), entre a massa da biomassa lignocelulósica e o volume de água empregada e as reações foram conduzidas com 50 mg da amostra para 500 mL de água. As temperaturas avaliadas no estudo foram 180 e 190 °C, tempo de 1 h e pressão autogerada, para cada processo (Antero *et al.*, 2019). Os produtos foram filtrados, lavados com água destilada até pH neutro e posteriormente secos a 105 °C por 12 h em estufa.

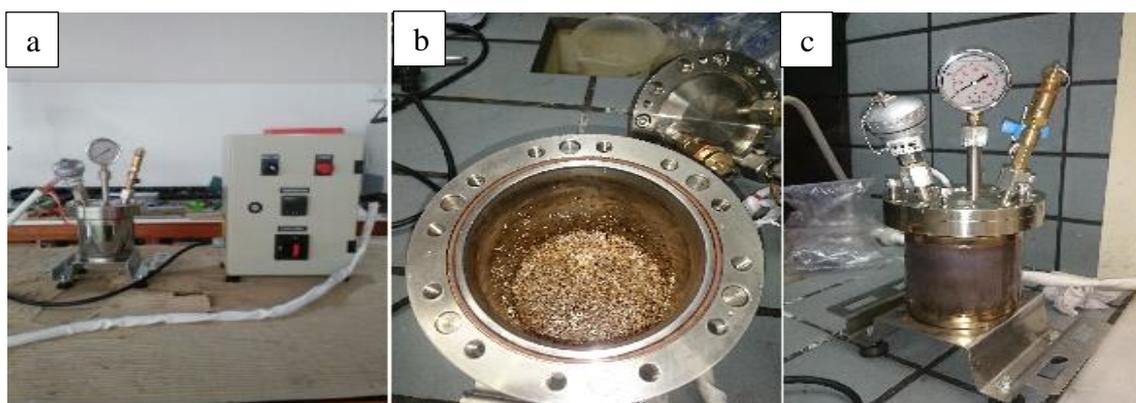


Figura 15. HTC a) conjunto reator batelada e painel de controle, b) vista interna do vaso e c) vista frontal do reator.

4.6.1.1 Obtenção dos rendimentos do HCJ

O rendimento do HCJ foi determinado em função do produto sólido (%), em massa, conforme Yao *et al.*, (2016) (Equação 15).

$$R_{HTC} = \left(\frac{M_{HTC}}{M_{Biom}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

R_{HTC} - rendimento dos produtos do HTC (%);

M_{HTC} - massa HCJ seca (g);

M_{Biom} - massa da biomassa cascas dos frutos do jatobá seca (g).

4.6.2 Caracterizações do HCJ

O HCJ foi caracterizado através de técnicas analíticas. As metodologias adotadas foram às mesmas aplicadas durante a caracterização da biomassa lignocelulósica, conforme já descrito na seção 4.5.

4.6.3 Síntese e caracterização do HCJ-A e BCJ-A

4.6.3.1 Adensamento da biomassa cascas dos frutos do jatobá

O adensamento das cascas dos frutos do jatobá (*Hymenaea stigonocarpa Mart.*), foi realizado a partir de 500 g da amostra seca, na granulometria 35 *mesh*. Foi adicionado a biomassa 100 mL de água destilada, a qual permaneceu em repouso por 60 min. A biomassa hidratada foi adensada dentro de um tubo de 20 cm de comprimento e 32 mm de diâmetro. Os materiais adensados foram secos em estufa a 50 °C por 24 h. Por meio da Figura 16, é possível visualizar os materiais adensados que foram utilizados no reator de Py de leito fixo.



(Caneta esferográfica medindo 13 cm)

Figura 16. Adensamento das cascas dos frutos de jatobá (*Hymenaea stigonocarpa Mart.*).

4.6.3.2 Py e ativação física para obtenção do BCJ-A

A conversão térmica da biomassa foi efetuada em um reator de pirólise/ativação de leito fixo, constituído por um forno tubular bipartido de aço inox ao qual se acopla um tubo de quartzo de 100 cm de comprimento e diâmetro externo de 10 cm. O reator é da marca *Flyever* do modelo FE50RPN, linha 05/50 com micro-controlador.

A biomassa adensada foi colocada no interior do tubo de quartzo, região de ocorrência do processo de conversão térmica. Vapor de água a 130 °C foi usado como agente oxidante e

arraste. O reator foi ajustado para temperaturas de 150, 500 e 800 ° C, taxa de aquecimento de 30 °C.min⁻¹ e tempo de 30 min de patamar para cada temperatura. A Figura 17 apresenta o desenho esquemático do reator utilizado no processo de conversão termogravimétrica/ativação da biomassa lignocelulósica, resultando no BCJ-A.

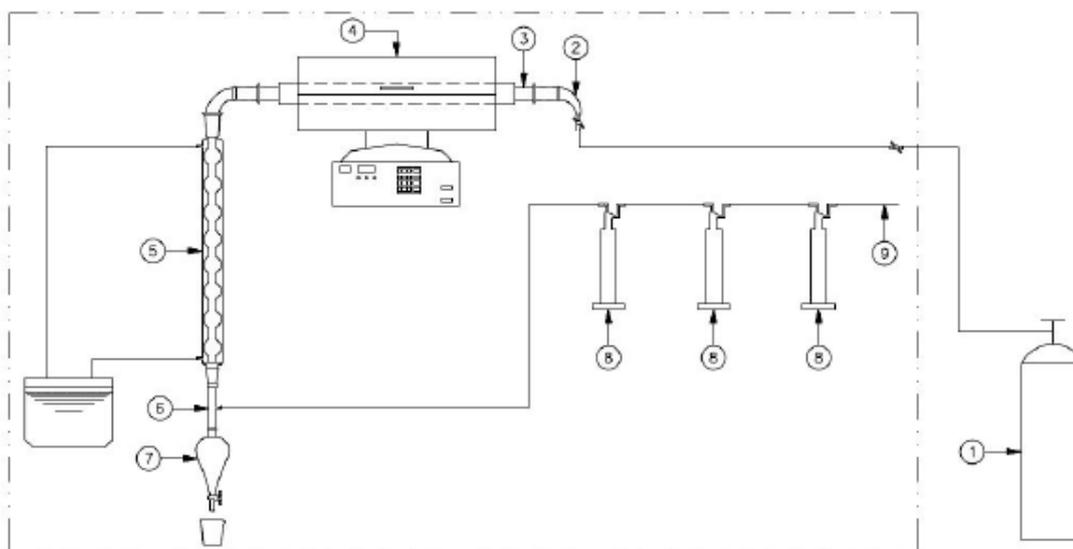


Figura 17. Desenho esquemático do reator de pirólise/ativação de leito fixo. (1) Autoclave (vapor d'água), (2) entrada vapor, (3) tubo do quartzo do reator, (4) forno, (5) condensador, (6) saída de gases, (7) funil de separação, (8) lavadores de gases e (9) saída de gases. Adaptado (Vieira *et al.*, 2017).

O carvão ativado, BCJ-A, obtido do processo de Py, foi recolhido diretamente do reator, sua massa foi obtida, e seu rendimento calculado, conforme já descrito na seção 4.6.1.1.

4.6.3.3 Ativação física para obtenção do HCJ-A e cálculo dos rendimentos

O HCJ-A foi obtido a partir da metodologia aplicada à ativação física do BCJ-A, conforme descrito na seção 4.6.3.2., e os rendimentos calculados conforme seção 4.6.1.1.

4.6.4 Caracterizações dos CA: HCJ-A, BCJ-A e CAC

Além das metodologias descritas na seção 4.5, aplicadas aos materiais obtidos, HCJ-A e BCJ-A, bem como o CAC, também foram aplicadas as seguintes metodologias: análise das propriedades texturais, acidez e basicidade totais por boehm, testes de adsorção do corante azul de metileno e ponto de carga zero.

4.6.5 Análise das propriedades texturais do HCJ-A, BCJ-A e CAC por adsorção e dessorção de N₂

As propriedades texturais de um sólido podem ser interpretadas por modelos matemáticos, e por meio destes é possível obter gráficos de isotermas. As isotermas fornecem informações valiosas a cerca do mecanismo de adsorção.

Os parâmetros texturais como área superficial específica, diâmetro médio e volume de poros, foram obtidos através de experimentos de fisissorção de N_{2(g)} à -195,20 °C, no Laboratório de catálises (LabCat) do IQ/UnB, por meio do equipamento ASAP 2020C (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*) fabricado pela Micromeritics. Antes de serem analisadas, as amostras foram pesadas, 0,45 ± 0,01 g, e secas por 12 h à 200 °C sob vácuo.

O cálculo da área superficial específica (composição da área de microporos com a área externa) foi realizado a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N_{2(g)}, utilizando-se o método de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), na faixa de pressão relativa de P/P₀ de 0,01 a 0,20. Usando-se a isoterma de dessorção N_{2(g)}, e aplicando o método de *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH), determinou-se a área de mesoporos. A área externa e o volume de microporos foram obtidos pelo método *t-plot*, e a área total foi dada pela soma das áreas de mesoporos, microporos e área externa (Freitas, 2017).

O volume de mesoporos (V_{mes}), pode ser estimado, subtraindo-se o volume de microporos (V_{mic}) do volume de N_{2(g)} adsorvido, próximo à pressão de saturação, geralmente utiliza-se p/p₀ = 0,95 ou 0,98 (considerando-se o N₂ no estado líquido) (Oliveira, 2017).

4.6.6 Determinação da acidez e basicidade totais pelo método de *Boehm*

O método de *Boehm*, que se baseia na volumetria de neutralização ácido-base, foi utilizado para determinar os grupos ácidos e básicos totais, existentes nas superfícies dos CA, HCJ-A, BCJ-A e CAC. As análises foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental (LQA) da Universidade Estadual da Região Tocantina do Maranhão (UEMASUL/MA).

Para determinação foi utilizado 0,5 g da amostra em erlenmeyer de 0,25 L, com posterior adição de 0,05 L de solução padronizada de HCl 0,1 mol.L⁻¹. Após agitação por 24 h e posterior filtração, alíquotas de 0,01 L foram transferidas para erlenmeyers de 0,05 L e tituladas com solução padronizada de NaOH 0,1 mol.L⁻¹.

O teor de grupos ácidos totais foi determinado por retrotitulação: 0,5 g da amostra foi transferida para um erlenmeyer de 0,25 L, com posterior adição de 0,05 L da solução padronizada de NaOH. Após agitação por 24 h e posterior filtração, alíquotas de 0,01 L foram transferidas para erlenmeyers de 0,05 L, aos quais se adicionou 0,015 L da solução padronizada de HCl. Finalmente, o excesso de ácido foi titulado com a solução padronizada de NaOH.

Testes em branco foram efetuados, seguindo-se a mesma metodologia, porém sem o uso dos CA. Esse procedimento foi necessário, uma vez que a determinação da quantidade de grupos ácidos e básicos é realizada pela diferença entre a titulação do branco e da amostra, de acordo com a Equação 16.

$$Q_{gab} = \frac{V_t C_b |V_{am} - V_b|}{V_{al}} \quad \text{Equação 16}$$

Onde:

Q_{gab} – Quantidade de grupos ácidos ou básicos (mmol);

V_t - volume total da solução padronizada de HCl ou NaOH colocadas em contato com o carbono ativado (= 0,05 L);

C_b - concentração da solução de NaOH (=0,1 mol.L⁻¹);

V_{am} - volume do titulante (NaOH) gasto na titulação da alíquota do filtrado (L);

V_b - volume do titulante (NaOH) gasto na titulação do branco (L);

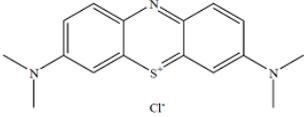
V_{al} - volume da alíquota do filtrado (= 0,01 L).

Os teores de grupos ácidos ou básicos foram expressos em termos de mmol do grupo por grama de CA (mmol.g⁻¹). O resultado obtido a partir da Equação 16, foi dividido pela massa, em gramas, do CA empregada no experimento (Oliveira, 2017).

4.6.7 Teste de adsorção de azul de metileno (AM)

Foram realizados os testes de capacidade de adsorção para AM nos novos materiais obtidos, HCJ-A, BCJ-A, bem como no CAC. Esse teste visou avaliar a capacidade de adsorção dos CA. A capacidade de adsorção dos materiais está relacionada, entre outros fatores, a área superficial, e dessa forma o processo de adsorção do corante AM serviu como parâmetro inicial na escolha dos melhores materiais adsorventes. A Tabela 3 apresenta algumas características do composto AM.

Tabela 3. Propriedades e estrutura química do AM. Adaptado (Paz, 2017).

Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Massa molar (g.mol ⁻¹)	319,85
Comprimento de onda (nm)	644
Formula estrutural	

Para os ensaios de adsorção, foi utilizado como adsorbato o corante AM, *Merck*. Nos ensaios experimentais 10 mg dos CA, HC-A, BCJ-A e CAC, foram colocados em contato com 0,01 L de soluções de AM, nas concentrações de 10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg.L⁻¹ por 24 horas, à temperatura de 25 °C e 120 RPM, a fim de determinar as isotermas de adsorção do AM. A partir da concentração remanescente, após centrifugação à 10000 xg (8R megafuge, Thermofisher Scientific) por 10 min, as leituras foram realizadas em espectrofotômetro UV/VIS, marca Varian e modelo Cary 5000, no comprimento de onda de $\lambda = 644$ nm. A quantidade de material adsorvido foi determinada por meio da Equação 17 (Paz, 2017).

$$q_{eq} = \left(\frac{C_i - C_{eq}}{m} \right) \times V \quad \text{Equação 17}$$

Onde:

q_{eq} – Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g⁻¹)

C_i – Concentração do azul de metileno no início (mg.L⁻¹);

C_{eq} - Concentração do azul de metileno no equilíbrio da adsorção (mg.L⁻¹);

V - Volume de amostra (L);

m - Massa de adsorvente (g).

A partir dos resultados experimentais, o modelo de *Langmuir* foi ajustado aos dados experimentais, com o auxílio do software OriginLab® 8.0., de acordo com a Equação 18 (Mendonça *et al.*, 2018).

$$q_{eq} = \frac{Q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

Q_{max} - capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹);

b - constante de equilíbrio de Langmuir (L.mg⁻¹);

C_{eq} - concentração no equilíbrio (mg.L⁻¹);

q_{eq} – Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g⁻¹).

4.6.8 Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

A metodologia empregada para a determinação do PCZ, é denominada como experimento dos 11 pontos (Regalbuto *et al.*, 2004). O procedimento foi realizado no LMC e no Laboratório de Tecnologia Química (LATEC) do IQ/UnB, e consistiu em misturar 50 mg do HCJ-A, BCJ-A e CAC, com 20 mL de solução NaCl 0,1 mol.L⁻¹, sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). Soluções de HCl e NaOH 0,1 mol.L⁻¹, foram utilizadas para ajuste de pH, e o experimento foi conduzido por 24 h em *shaker* orbital Tecnal/TE-424. Determinou-se o pH final do material filtrado, por meio do pHmetro tecnal/TEC-5. Em seguida, gráficos de pH inicial *versus* pH final foram determinados para cada adsorvente, sendo que o PCZ de cada amostra foi determinado na faixa de pH final em que se observou o efeito tampão, ou seja, onde o pH final permaneceu constante.

4.7 Aplicação dos CA, HCJ-A, BCJ-A e CAC na biorremediação dos CE, PMOL e CAF

4.7.1 Preparo das soluções padronizadas e seleção dos adsorventes

Os fármacos paracetamol (PMOL) e cafeína (CAF) foram selecionados a partir da problemática envolvendo o consumo, descarte e tratamento de águas e efluentes contaminados, o paracetamol apresenta consumo elevado na forma de analgésico, tanto na sua forma isolada ou associada e a cafeína utilizada como estimulante pelas indústrias de bebidas e pela indústria farmacêutica e apresenta-se como um potencial marcador/indicador de contaminação antrópica.

Os CE, PMOL e CAF, foram conduzidos na forma de seus fármacos a fim de simularem as condições reais de contaminação de águas e efluentes. Com a finalidade de remover as concentrações dos CE, foi aplicado ensaios de adsorção. Foram utilizados os fármacos, PMOL (98,01 % de pureza) e CAF (99,61 % de pureza), ambos de grau analítico, Fagron Ibérica e Sigma-Aldrich. Inicialmente, soluções padronizadas de paracetamol e cafeína 2 g.L⁻¹ foram preparadas (estoque), que posteriormente deram origem as demais soluções. Em seguida, o pH das soluções foi ajustado com soluções apropriadas e medido por meio de pHmetro Tecnal/TEC-5. Os adsorventes utilizados foram o HCJ-A e BCJ-A, bem como o CAC.

4.7.2 Cinéticas e ensaios de adsorção

4.7.2.1 Obtenção das cinéticas de adsorção para os CA, HCJ-A, BCJ-A e CAC

Inicialmente, se fez necessário a construção de curvas de calibração, seguindo a lei de *Lambert-Beer*, ou seja, um gráfico da concentração conhecida, das soluções dos fármacos *versus* a sua absorbância, medida em espectrofotômetro UV-Vis. Por meio da curva de calibração, é possível avaliar a quantidade remanescente de fármacos não adsorvidos. Os ensaios espectrofotométricos foram realizados no comprimento de onda específico para paracetamol e cafeína, 243 e 24 nm, respectivamente, determinados a partir de varredura por meio do espectrofotômetro UV-Vis, marca/modelo: Varian/Cary 5000.

As cinéticas são importantes para determinar o tempo em que as amostras atingirão o equilíbrio de adsorção. Para a construção das cinéticas, adicionou-se 50 mg de adsorvente a 20 mL de solução adsorbato (100 mg.L^{-1}), em erlenmeyers de 250 mL, o pH das amostras foi ajustado para 7 com NaOH 0,1 M, posteriormente agitados (120 RPM) em *shaker* orbital TE 420-Tecnal a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

Em intervalos regulares de tempo, foram retiradas alíquotas da amostra para análise, até que o equilíbrio no sistema fosse atingido (Vasques, 2012).

4.7.2.2 Construção das isotermas de adsorção

A fim de se obter informações importantes do processo de adsorção dos CE, e verificar a eficácia dos novos materiais, HCJ-A, BCJ-A e CAC, foram determinadas as isotermas de adsorção. A partir do tempo de equilíbrio definido foi possível construir as isotermas de adsorção, onde “ C_e ” representa a quantidade de soluto adsorvido na fase fluida (mg.L^{-1}) *versus* “ q_{eq} ” que representa a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg.g^{-1}).

As isotermas de adsorção foram determinadas através dos ensaios em batelada, onde 20 mL de adsorbato com concentrações pré-determinadas de PMOL e CAF (100 mg.L^{-1}), foram transferidos volumetricamente para erlenmeyers de 250 mL com massas de 50 mg do adsorvente. Estas soluções foram ajustadas para pH 7,0 com NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, onde foram colocadas sob agitação em *shaker* TE 420-Tecnal por 24 h à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Atingido o equilíbrio, alíquotas de cada frasco foram retiradas e quantificadas por meio da leitura da absorbância em espectrofotômetro UV-Vis Varian, modelo Cary 5000. O comprimento de onda máximo para a

leitura de absorvância dos fármacos, PMOL e CAF, foram obtidos por meio de varreduras (leitura de absorvância no pico máximo), conforme Figura 18.

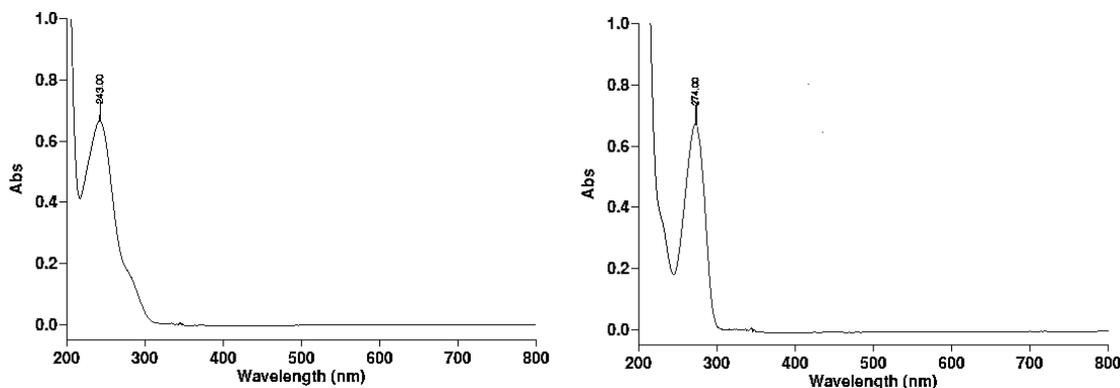


Figura 18. Pico máximo de absorvância para PMOL e CAF, respectivamente.

A partir dos resultados experimentais da variação de “ q_{eq} ” (mg.g^{-1}) em função de “ C_e ” (mg.L^{-1}), os modelos de *Langmuir*, *BET* e *Freundlich*, foram ajustados aos dados experimentais com o auxílio do software OriginLab® 8.0., de acordo com as equações 19, 20 e 21 respectivamente.

$$q_{eq} = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad \text{Equação 19}$$

Onde:

q_m - capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1});

b - constante de equilíbrio de Langmuir (L.mg^{-1});

C_{eq} - concentração no equilíbrio (mg.L^{-1}),

q_{eq} – Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}).

$$q_{eq} = \frac{q_b K_s C_{eq}}{(1 - K_L C_{eqL})(1 - K_L C_{eq} + K_s C_{eq})} \quad \text{Equação 20}$$

Onde:

K_s/K_L - Constantes de equilíbrio (L.mg^{-1}),

q_b - capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1});

C_{eq} - concentração no equilíbrio (mg.L^{-1});

q_{eq} – Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}).

Observação: “ K_L ” avalia o comportamento em multicamada, sendo que ao se aproximar de zero, a equação se reduz ao modelo de Langmuir (Ebadi *et al.*, 2009).

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad \text{Equação 21}$$

Onde:

1/n - constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F - constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)}/\text{g L}$);

q_{eq} - Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}).

Em geral, uma adsorção favorável tende ao valor de “n” superior à unidade. Para valores de “n” menores que 1, sugere-se que a interação entre adsorvente e adsorbato seja fraca, portanto a adsorção é desfavorável (Nascimento *et al.*, 2014).

4.8 Prospecção, isolamento e crescimento dos MO

4.8.1 Aquisição das amostras de MO

Um volume de 50 mL de água do lago Paranoá foi coletado, nas coordenadas geográficas 15,740962S e 47,881235O. A partir desse volume, foi inoculado 1 mL em placas de petri, contendo meio mínimo de sais M9, suplementado com PMOL e CAF 0,5 g.L^{-1} , posteriormente incubadas por 24 h a 25 °C. A partir do crescimento dos MO, 06 colônias foram repicadas em M9 suplementado com PMOL e CAF, e incubadas (72 h, 25 °C, 180 RPM) (*shaker* 6430B, Thoth equipamentos). A partir do crescimento dos MO em apenas duas amostras, seguiu-se o método para obtenção dos isolados puros, intitulados de isolados ambientais V3, e então estocadas em solução de 25 % (v/v) de glicerol a -80 °C.

4.8.2 Avaliação do crescimento do isolado ambiental na presença dos CE

A fim de se avaliar o crescimento do isolado ambiental, os MO foram cultivados em meio LB ou Meio Luria-Bertani (Kasvi), utilizado para manutenção e cultivo de cepas, pois fornecem todas as necessidades nutricionais com nitrogênio e carbono, vitaminas e certos oligoelementos. Para o preparo do meio M9, as soluções foram preparadas conforme Tabela 4. Os ensaios experimentais foram realizados em fluxo laminar e cultivados em placas, realizados no Laboratório de Análises Moleculares e Patógenos (LAMP) no IB/UnB. Para o crescimento dos MO em meio LB, foi utilizado espectrofotômetro Spectra Max-M3 (Molecular Devices), para cálculo da densidade óptica (OD_{600}), no comprimento de onda de $\lambda = 600 \text{ nm}$ (Tortora, 2005).

Tabela 4. Compostos utilizados no preparo do meio mínimo M9.

Reagentes	Quantidade para 100 mL
Na ₂ HPO ₄ • 7H ₂ O	64 g
KH ₂ PO ₄	15 g
NaCl	2,5 g
NH ₄ Cl	5 g
H ₂ O deionizada	1 L

Obs.: a solução salina foi dividida em alíquotas de 200 mL e esterilizada em autoclave por 15 min a 15 psi (1,05 kg/cm²) no ciclo líquido.

Após crescimento em meio LB, os isolados foram centrifugados à 10000 xg (8R megafuge, Thermofisher Scientific) por 10 min, ressuspendidas e lavadas, em triplicatas, com o uso do meio mínimo M9, a fim de eliminar ao máximo resíduos do meio LB. Em seguida inoculadas em solução de PMOL e CAF 0,5 g.L⁻¹ e incubadas (72 h, 25 °C e 180 RPM em *shaker*. Foi coletado alíquotas nos tempos (0 h, 24 h, 48 h e 72 h) e plaqueadas em meio LB sólido, e após 24 h foram contadas as colônias de MO. As culturas selecionadas para contagem foram aquelas as quais obtiveram entre 30 e 300 colônias.

Nestas condições, os fármacos se apresentam como única fonte de carbono e energia, para o metabolismo dos MO, assim, na presença de crescimento, há necessariamente a biodegradação dos fármacos, pelo consumo.

4.8.3 Avaliação de fixação do isolado ambiental na superfície dos CA

Para avaliação de fixação dos MO, isolado ambiental, na superfície do material adsorvente produzido, por meio do MEV, Jeol JSM-70001F, se procedeu as seguintes etapas metodológicas. Crescimento, formação de biofilmes e fixação com uso de solução paraformaldeído PBS-PFA 4 % (v/v), incubadas a 4 °C. Em seguida, as amostras foram pós-fixadas com solução de tetróxido de ósmio 1 % (v/v), para posteriormente, serem lavadas com água destilada, desidratadas com soluções de acetona, 50 %, 70 %, 90 % e 100 % (v/v), e novamente lavadas a ponto crítico com CO₂, por meio do equipamento balzers CPD 030. As metalizações se deram com vapor de ouro, por meio do equipamento balzers SCD 050.

4.9 Avaliação do processo de remoção dos CE: PMOL e CAF pelos CA

4.9.1 Análise de carbono orgânico total (COT)

A avaliação do processo de adsorção, bem como do sistema combinado de adsorção com biodegradação dos CE, PMOL e CAF, utilizando as cepas dos isolados ambientais V3, foi feita mediante análise de COT (carbono orgânico total) realizada no analisador de carbono TOC-L CPH/CPN-*Shimadzu*, localizado no Laboratório de Inorgânica e Materiais (LIMA) do IQ/UnB.

Para o preparo dos ensaios se aplicou as metodologias descritas na seção 4.8 (crescimento, centrifugação, ressuspensão e lavagem com meio mínimo M9). As cepas dos isolados ambientais selecionadas e identificadas como V3, foram inoculadas ao meio mínimo M9 e posteriormente aos fármacos PMOL e CAF, ambas nas concentrações de 500 mg.L⁻¹ em tubos de vidro, sistema experimental em batelada. Os tubos foram deixados em *shaker* orbital Tecnal/TE-424 durante 3 dias, as alíquotas foram coletadas nos tempos de 0, 8, 16, 24 e 48 h, e posteriormente passadas em filtros de 0,22 µm de diâmetro de poro, para realização das leituras no analisador TOC-L. Para obtenção dos valores do COT, o equipamento necessita de uma curva de calibração externa, que foi preparada utilizando biftalato de potássio. O método utilizado no *software* do equipamento foi o módulo NPOC.

Ao final do processo, obteve-se cinéticas de adsorção, bem como do sistema combinado de adsorção com biodegradação, a fim de avaliar a eficiência das cepas de isolados ambientais na remoção dos CE.

4.9.2 Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

As amostras foram previamente filtradas em membranas de porosidade 0,22 µm. As análises foram realizadas utilizando o equipamento HPLC de fase reversa (*Shimadzu*-LC 20AD), equipado com um detector espectrofotométrico UV/Vis (*Shimadzu*-SPD 20A) a 272 nm, no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos (LDPQ) do IQ/UnB. A separação dos analitos foi realizada a 40 °C em uma coluna shimadzu shim-pack VP-ODS/C₁₈ (150 mm x 4,6 mm, 5 µm de tamanho de partícula). A fase móvel utilizada no modo isocrático foi composta de metanol e tampão fosfato (30:70, v/v), pH 6,9 e vazão de 1,0 mL.min⁻¹. O volume de injeção utilizado foi de 5 µL e o tempo de cada análise foi de 10 min.

CAPÍTULO V
RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos do estudo da obtenção e caracterizações das cascas dos frutos do jatobá, do HCJ e dos HCJ-A e BCJ-A, bem como do CAC, para efeito de comparação com os produzidos neste estudo. Serão também apresentados ensaios de cinética e equilíbrio de remoção de CE, PMOL e CAF pelos CA. Para adsorção dos CE, foi avaliado parâmetros como análise de carbono orgânico total (COT) e HPLC. Foi avaliado o crescimento, formação de biofilmes e fixação dos MO (isolado ambiental) na superfície dos CA, bem como a biodegradação dos CE, PMOL e CAF por meio de análises COT e HPLC.

5.1 Caracterização física da biomassa lignocelulósica

A Figura 19 apresenta a relação crescente e direta, uma vez que frutos maiores, apresentam maior quantidade de cascas dos frutos do jatobá. O fruto jatobá possui variações em tamanho e massa, a depender de fatores edafoclimáticos apresentados na região endêmica.

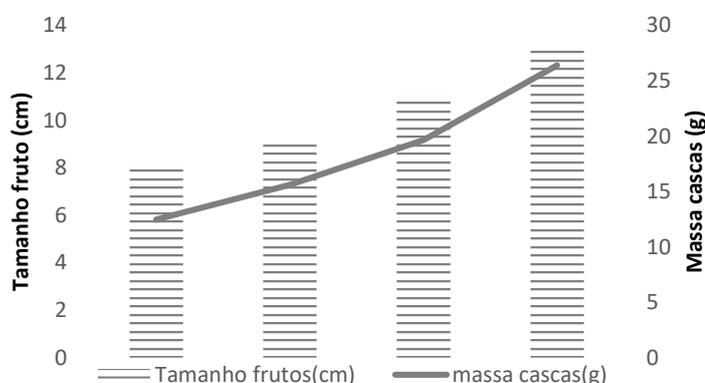


Figura 19. Relação da massa *versus* tamanho dos frutos dos jatobás (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.).

Independentemente do tamanho do fruto e, portanto, da sua massa, o percentual da massa de cascas geradas representa aproximadamente 50 % da massa do fruto inteiro (Figura 20). As cascas dos frutos do jatobá representam uma massa considerável de biomassa lignocelulósica, com grande potencial de aproveitamento de conversão, uma vez que não há aplicações de seu uso na literatura consultada e certamente estas cascas serão descartadas na forma de resíduos.

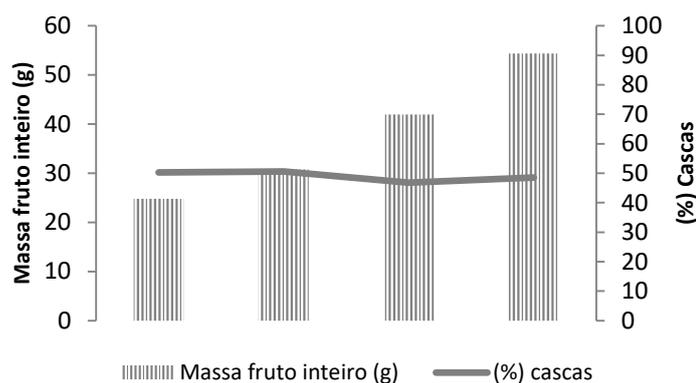


Figura 20. Relação da massa dos frutos inteiros *versus* porcentagem das cascas dos frutos do jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.)

Comparando estes resultados com espécies brasileiras, foi observado que existe uma variação enorme entre as massas dos frutos inteiros com as cascas e polpas. De acordo com Soler *et al.* (2007), o coco babaçu apresenta as seguintes divisões: epicarpo, mesocarpo, endocarpo e amêndoa, onde as amêndoas correspondem apenas 10 % da massa do coco inteiro, onde a massa do coco pode variar de 30 a 300 g, e cada amêndoa com massa aproximada de 5 g. Para Rocha *et al.* (2009), o baru é constituído por uma casca fina e escura de coloração marrom, e sua castanha representa 5 % do rendimento em relação ao fruto inteiro, os outros 95 % estão distribuídos em polpa e cascas, no entanto considerando que a polpa possa ser usada para outras finalidades, o percentual de rendimento aproveitável para processos de conversão representam aproximadamente 50 % em relação ao fruto inteiro do baru, resultado semelhante ao resíduo gerado a partir das cascas dos frutos do jatobá.

Pimenta *et al.* (2014), afirmam que os frutos do araticunzeiro são considerados grandes, com massa variável entre 771,0 a 2.113,0 g. Essa massa total está distribuída em casca, sementes e polpa, com médias de 662,0, 179,0 e 723,0 g, respectivamente, sendo que as cascas representam, aproximadamente 25 % em massa do fruto inteiro. Comparando estes frutos do bioma cerrado, o jatobá se destaca como fonte potencial de biomassa lignocelulósica, com aproximadamente 50 % em massa de cascas dos frutos na forma de resíduos.

5.2 Análise granulométrica da biomassa

A análise granulométrica foi conduzida conforme descrita no subitem 4.2.1 do capítulo 4 a partir das cascas fragmentadas. Na Tabela 5 são apresentados os resultados da análise granulométrica realizada.

Tabela 5. Resultado da análise granulométrica para biomassa cascas dos frutos do jatobá.

Malhas (μm)	Abertura (Di) (mm)	Tyler	Intervalo de diâmetro (Tyler)	Fração ponderal (%)	Diâmetro médio (mm)
1000	1,00076	18	-18+20	22,382	1,001
850	0,84074	20	-20+35	5,141	0,921
500	0,50038	35	-35+40	40,940	0,671
425	0,41910	40	-40+60	5,956	0,460
250	0,23368	60	-60+120	10,408	0,326
125	0,12446	120	-120	7,712	0,179
Fundo peneira	-	-	-	7,461	menor que 0,12446
Total	-	-	-	100,000	-

A Figura 21 apresenta a fração ponderal retida sobre cada peneira *versus* o diâmetro médio das partículas da amostra peneirada. O pico máximo representa a maior quantidade de partículas da biomassa retida, sobre a peneira de especificação *tyler/mesh* 35, portanto o material de partida utilizado, apresentou diâmetro médio de 0,671 mm, sendo esta, a maior quantidade presente no lote, escolhida para ensaios posteriores.

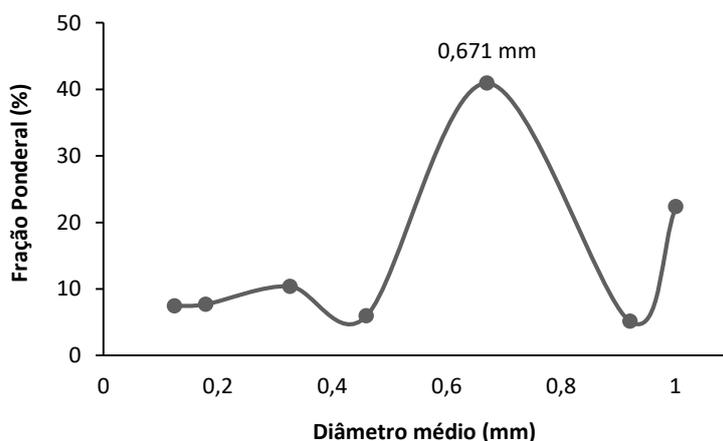


Figura 21. Fração ponderal (%) retida sobre cada peneira *versus* o diâmetro médio das partículas da amostra das cascas dos frutos do jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.).

5.3 Caracterização físico-química da biomassa

5.3.1 Teor de umidade, sólidos totais, cinzas, material volátil e carbono fixo

Os resultados das análises de caracterização físico-química da biomassa lignocelulósica são apresentados na Figura 22, e comparados com outras biomassas conforme a Tabela 6. Foram determinados os teores (%) de umidade, sólidos voláteis, cinzas, carbono fixo por diferença e sólidos totais por diferença dos teores de umidade. Os ensaios foram feitos em triplicatas e suas médias foram apresentadas, todas em base seca (b.s. %).

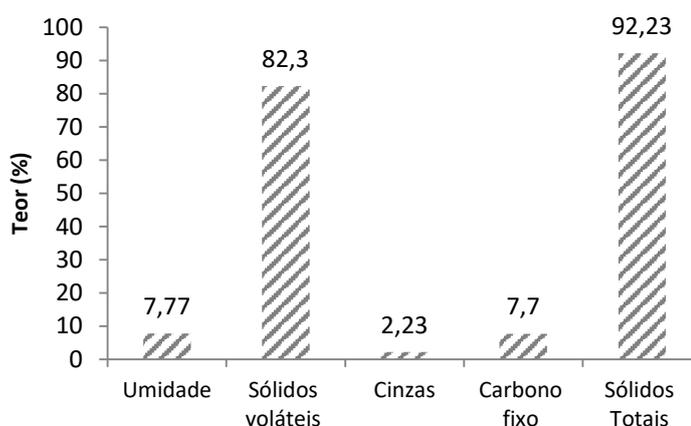


Figura 22. Teores da caracterização físico-química, análise imediata, para as amostra das cascas dos frutos do jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.).

Os resultados apresentados na Figura 22 indicam que as cascas do jatobá possuem baixo teor de umidade ($< 8 \% \pm 0,312$) e cinzas ($< 3 \% \pm 0,224$), e alto teor para sólidos voláteis ($82,3 \% \pm 0,521$), resultados semelhantes aos encontrados no estudo de González *et al.* (2009), que encontraram teor de sólidos voláteis em cascas de noz de 71,8 %.

A opção pela biomassa nos processos de conversão termoquímica para fins de carvão ativado como adsorvente deve ser considerada, uma vez que o Brasil é uma grande e importante fonte de matéria prima, e o processo tecnológico agrega valor ao produto final, além de contribuir com a natureza. Além disso, a biomassa lignocelulósica apresenta características que contribuem para um bom desenvolvimento da superfície do adsorvente, características estruturais e texturais, altos teores de carbono fixo e baixa quantidade de cinzas, conforme dados apresentados na Figura 22.

As cascas dos frutos do jatobá apresentaram baixo teor de umidade, cinzas e carbono fixo, quando comparados aos teores de sólidos voláteis de $82,3 \% \pm 0,521$ (Figura 22). Gueye *et al.* (2014), encontraram resultados semelhantes para o teor de sólidos voláteis a partir da caracterização das cascas de amendoin ($73,5 \%$), e Largitte *et al.* (2015), a partir das cascas de

amêndoa tropical, encontraram teores para sólidos voláteis de 43,7 %, conforme Tabela 6. De acordo com Singh (2004), biomassas com elevado teor de sólidos voláteis apresentam potencial importância na ignição das reações químicas, durante as conversões termoquímicas, tanto na Py como na HTC (Singh, 2004).

Pereira *et al.* (2014), na caracterização das cascas de cacau e seriguela encontraram os seguintes teores de umidade, 9,4 % e 9,1 %, respectivamente. Teores elevados de umidade na biomassa lignocelulósica tendem a aumentar os custos de conversão termoquímica (Singh, 2004). Em geral, a umidade desempenha um papel fundamental nas propriedades e no comportamento de qualquer material, e quando seca é muito mais estável e exibe taxas reduzidas de deterioração biológica (Vasquez e Coronella, 2009). Está bem estabelecido que mudanças nos teores de umidade de um material é influenciada por mudanças na umidade relativa do seu ambiente e entender o teor de umidade é importante para projetar e controlar os processos de conversões termoquímicas, bem como controlar a qualidade final dos produtos de interesse (Bellur *et al.*, 2009).

Tabela 6. Análise imediata para cascas dos frutos do jatobá comparados a literatura.

Biomassas	Umidade %	Cinzas %	Sólidos voláteis %	Carbono fixo %	referências
Cascas de jatobá	7,7	2,2	82,3	7,7	Este estudo
Linho	7,4	1,8	75,2	15,6	(Williams <i>et al.</i> , 2003)
Casca de laranja	9,2	3,1	76,5	20,4	(Köseoğlu <i>et al.</i> , 2015)
Cascas do carvalho	11,1	2,4	80,5	6,0	(López <i>et al.</i> , 2013)
Casca de palmeira	7,9	1,1	72,5	18,7	(Adinata <i>et al.</i> , 2007)
Jatropha curcas	1,0	6,0	55,0	37,0	(Tongpoothorn <i>et al.</i> , 2011)
Coco	27,1	5,1	n / D	51,5	(Jústiz-Smith <i>et al.</i> , 2007)
Talo de uva	7,0	8,7	63,1	21,2	(Ozdemir <i>et al.</i> , 2014)
Tomate caules	3,6	10,6	n / D	n / D	(Tiryaki <i>et al.</i> , 2014)
Casca de banana	5,0	10,0	75,0	10,0	(Romero-Anaya <i>et al.</i> , 2011)
Resíduos de chá	5,8	4,2	n / D	n / D	(Gurten <i>et al.</i> , 2012)
Resíduos de tabaco	8,1	11,7	67,5	12,6	(Kilic <i>et al.</i> , 2011)
Sementes de Seriguela	9,1	8,7	n / D	n / D	(Pereira <i>et al.</i> , 2014)
Casca de cacau	9,4	2,0	n / D	n / D	(Pereira <i>et al.</i> , 2014)
Casca de jaca	10,0	4,0	50,0	36,0	(Prahas <i>et al.</i> , 2007)
Cascas de cevada	8,8	6,7	75,0	18,1	(Loredo <i>et al.</i> , 2013)
Casca de amêndoa tropical	7,6	2,7	43,7	46,0	(Largitte <i>et al.</i> , 2015)
Casca de noz	11,0	1,3	71,8	15,9	(González <i>et al.</i> , 2009)
Pedra de oliva	10,4	1,4	74,4	13,8	(González <i>et al.</i> , 2009)
Casca de noz-peca	10,4	3,1	n / D	n / D	(Toles <i>et al.</i> , 1997)
Cascas de amendoim	n / D	3,7	73,5	26,6	(Gueye <i>et al.</i> , 2014)
Cascas de Pequi	5,1	0,9	93,0	1,0	(Cardoso, 2014)

n/D-não detectado.

O teor para carbono fixo foi menor que $8,0 \% \pm 0,298$. López *et al.* (2013), ao caracterizar a biomassa cascas do carvalho, encontrou teor de 6,0 % para carbono fixo. Cardoso (2014), em estudos com a biomassa cascas do pequi, obteve 1,0 % para teor de carbono fixo. Já Gueye *et al.* (2014), encontrou teor de carbono fixo de 26,6 % a partir da caracterização das cascas de amendoim. Largitte *et al.* (2015), no estudo com cascas de amêndoa tropical encontrou teor de carbono fixo de 46,0 %.

Conforme os resultados para análise imediata das cascas do jatobá, que apresentaram baixo teores para umidade, cinzas e considerável teor de sólidos voláteis, bem como de carbono fixo, a biomassa se apresenta como material de potencial aplicação em processos de conversão termoquímica, como a Py e a HTC, na obtenção de novos materiais de interesse. Por meio da Tabela 6, é possível comparar as diversas biomassas encontradas na literatura com as cascas dos frutos do jatobá em relação aos teores de umidade, cinzas, sólidos voláteis e carbono fixo. Por meio dos resultados para os teores da análise imediata, a biomassa cascas dos frutos do jatobá confirmam o grande potencial para produção de CA por meio de conversão termoquímica, resultados semelhantes a superiores quando comparados aos encontrados na literatura disponível.

5.4 Análise composicional da biomassa

5.4.1 Teor de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas

Os resultados da caracterização composicional da biomassa são apresentados na Figura 23 e por meio da Tabela 7 foram comparados com outras biomassas disponíveis na literatura. Foram encontrados os teores (%) de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas de 21,6 %, 16,1 %, 49,2 %, 10,09 % e 2,23 %, respectivamente. Os teores de umidade e cinzas se apresentaram menores quando comparados aos teores de celulose, hemicelulose e lignina. Os ensaios foram realizados em triplicatas, e suas médias determinadas, em base seca (b.s.%).

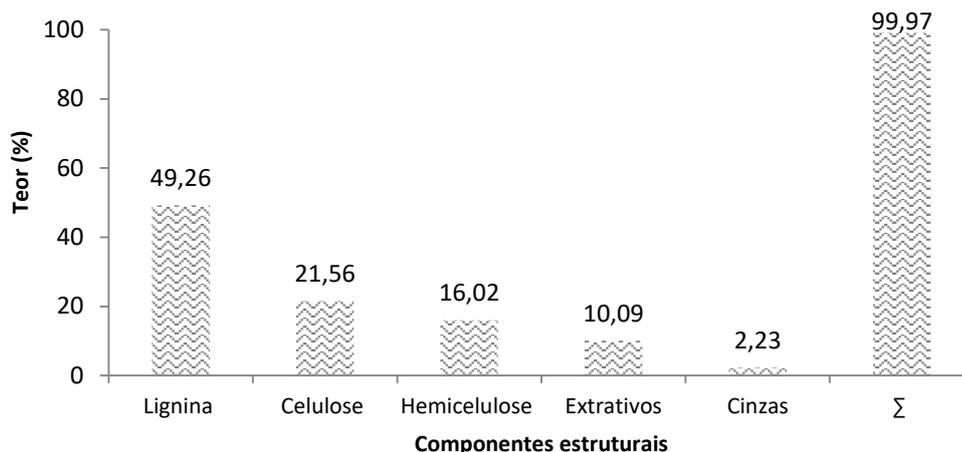


Figura 23. Teores da composição lignocelulósica para as amostras das cascas dos frutos do jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.).

A biomassa lignocelulósica é composta essencialmente por três componentes: celulose, hemicelulose e lignina, e em menores teores destaca-se extrativos e cinzas. Os polímeros de carboidratos, celulose, formam microfibras resistentes que funcionam como o material do esqueleto da parede celular, e o espaço interno é constituído por hemicelulose com característica amorfa e macromoléculas de lignina que se juntam por ligações de hidrogênio (Heredia *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 2016).

Os três principais componentes estão distribuídos de forma desigual, não uniformes na parede celular da biomassa lignocelulósica deste estudo (Figura 23). Cada componente da biomassa possui funções distintas e específicas, unindo todo o material lignocelulósico. Os teores de celulose, hemicelulose e lignina na biomassa variam significativamente, dependendo do tipo de biomassa. As cascas do jatobá apresentaram 21,6 % de celulose, 16,1 % de hemicelulose e 49,3 % de lignina, já para os constituintes com menores teores apresentaram 10,1 % para extrativos e 2,2 % de cinzas.

Demirbas (2005), encontrou teores de 25,2 %, 28,2 %, 42,1 %, 6,77 % e 1,21 % para celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas, respectivamente, ao caracterizar as cascas de avelãs, resultados estes, muito semelhantes aos encontrados para as cascas do jatobá. Já Qu *et al.* (2011), ao estudar a biomassa palha de milho, encontraram teores superiores para celulose, 42,7 %, quando comparados as cascas do jatobá (Tabela 7).

Tabela 7. Análise composicional para cascas dos frutos do jatobá comparados a literatura.

Biomassas	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	Cinzas	referências
Cascas de jatobá	21,6	16,1	49,2	10,09	2,23	Este estudo
Bambu	39,8	19,49	20,81	6,77	1,21	(Wang <i>et al.</i> , 2017)
Cascas de amêndoa	37,9	21,6	40,3	-	-	(Largitte <i>et al.</i> , 2015)
Cascas de arroz	37	23,43	24,77	3,19	17,27	(Rabemanolontsoa <i>et al.</i> , 2013)
Cascas de avelã	25,2	28,2	42,1	3,1	1,4	(Demirbaş, 2005)
Cascas de noz-peca	29,4	8,6	43,3	-	-	(Toles <i>et al.</i> , 1997)
Cascas de palmeira	29,7	n / D	53,4	-	-	(Adinata <i>et al.</i> , 2007)
Cascas de Coco	32,6	7,9	59,4	-	-	(Jústiz-Smith <i>et al.</i> , 2007)
Espiga de milho	34,61	15,24	18,16	10,6	3,53	(Wang <i>et al.</i> , 2017)
Folhas de milho	26,93	13,27	15,18	22,01	10,95	(Wang <i>et al.</i> , 2017)
Palha de arroz	34,53	18,42	20,22	10,11	13,31	(Rabemanolontsoa <i>et al.</i> , 2013)
Palha de milho	42,7	23,2	17,5	9,8	6,8	(Qu <i>et al.</i> , 2011)
Palha de trigo	37,55	18,22	20,24	4,05	3,74	(Rabemanolontsoa <i>et al.</i> , 2013)

* (-) não detectado

Os extrativos da biomassa lignocelulósica incluem principalmente ceras, gorduras, resinas, taninos, açúcares, amidos, pigmentos, etc., e suas quantidades dependem fortemente do tipo de biomassa e sua localização. Quando comparado aos principais constituintes da biomassa cascas do jatobá, o teor de extrativos é menor, no entanto dentro dos padrões esperados para biomassas lignocelulósicas, e suas influências são importantes nas conversões termoquímicas, uma vez que participam nas ignições das reações químicas, bem como das propriedades dos produtos gerados, especialmente quando a biomassa é rica em extrativos (González-García, 2018).

Guo *et al.* (2010), afirmam que a presença de extrativos na biomassa promovem a decomposição dos compostos estruturais, aumentam os rendimentos das frações líquida e gasosa e diminuiu os rendimentos da fração sólida. Wang *et al.* (2015), evidenciaram que os maiores conteúdos de extrativos podem aumentar teores de compostos aromáticos como o furano, nos produtos de conversões termoquímicas.

As cinzas (Tabela 7) são constituídas principalmente por potássio, cálcio, sódio, magnésio, silício, fósforo, enxofre, cloro, etc., concentrações traço de alumínio, titânio, vanádio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, molibdênio e outros metais que podem estar presentes na biomassa (Vassilev *et al.*, 2010). A maioria das cinzas é retida nos produtos sólidos, das conversões termoquímicas, e apesar da pequena quantidade (2,23 %), podem exercer influências durante as reações termoquímicas, na forma de catalisadores, podendo modificar os rendimentos, principalmente da fração sólida.

Entre os três constituintes principais dos materiais lignocelulósicos, a macromolécula de lignina foi identificada como o fundamental componente, responsável pela formação de material rico em carbono, a partir de processos de Py e HTC, portanto uma boa opção para a produção de CA (Taarning *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2017).

O teor de lignina varia de 15,18 % em folhas de milho (Wang *et al.*, 2017), a 59,5 % em cascas de coco (Jústiz-Smith *et al.*, 2007), e este estudo apresentou 49,2 % de lignina, resultado este semelhante ao teor de lignina para cascas de coco apresentados na Tabela 7, desta forma os resultados indicam que as cascas do jatobá possuem condição ótima para obtenção de novos materiais ricos em carbono.

5.5 Caracterizações instrumentais da biomassa

5.5.1 Análise elementar (CHN)

A composição elementar da amostra é apresentada na Figura 24 e Tabela 8. Estes resultados foram comparados com biomassas disponíveis na literatura (Tabela 9). Foi avaliado o conteúdo de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O) e nitrogênio (N), uma vez que estes elementos são os principais componentes da biomassa, além de apresentar a razão entre hidrogênio e carbono (H/C). O teor de carbono encontrado foi de 54,74 %, já o teor de hidrogênio 6,97 % e nitrogênio 0,66 % apresentaram teores esperados para biomassas lignocelulósicas. O teor de oxigênio (37,63 %) foi determinado por diferença e apresenta teores maiores que H e N.

Singh *et al.* (2017), na caracterização de cinco biomassas herbáceo agrícola (BHA) distintas (Tabela 9), encontraram teores máximos e mínimos para C (52,90 % e 41,02 %), H (6,72 % e 5,39 %), N (1,89 % e 1,14 %) e para o elemento O (52,10 % e 40,04 %), resultados semelhantes aos teores encontrados para a biomassa cascas do jatobá.

O teor de C na biomassa varia no intervalo aproximado de 42-60 %, e normalmente este teor diminui na seguinte ordem de classificação de biomassas: biomassa animal > biomassa de madeira > biomassa herbácea e agrícola (Oberberger *et al.*, 2004). O resultado do teor de carbono para as cascas do jatobá se apresentam dentro do esperado para biomassas lignocelulósicas. O elemento C apresenta teores menores em biomassas, quando comparados a combustíveis fósseis, no entanto algumas biomassas herbáceas agrícolas, apresentam como característica o alto teor de carbono (Singh *et al.*, 2017).

Brum *et al.* (2016), em estudos de caracterização elementar de biomassa lignocelulósica do cerrado brasileiro, Tingui, encontraram teor de 43,04 % para C, resultado este abaixo do teor de C (54,74 %) encontrado para biomassa cascas de jatobá (Tabela 8).

Tabela 8. Resultado da análise elementar para as amostras das cascas dos frutos do jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.).

Material	Análise elementar (%)				
	C	H	N	O	razão H/C
cascas do jatobá	54,74 ± 0,008	6,97 ± 0,005	0,66 ± 0,002	37,63 ± 0,005	0,13 ± 0,0008

O elemento oxigênio, geralmente apresenta maiores teores em biomassas lignocelulósica, quando comparados a combustíveis fósseis, característica presente em espécies vegetais que apresentam cascas mais rígidas. De acordo com Vassilev *et al.* (2010), o teor de H na biomassa varia no intervalo de 3-11 %, portanto o resultado para H (6,97 %) encontrados nas cascas do jatobá, apresenta-se dentro dos padrões de referência.

O teor ligeiramente elevado de H é característico de resíduos plásticos, casca de mostarda e algodão, farelo de carne e ossos, combustível derivado de lixo e casca de amendoim entre outros (Singh *et al.*, 2017). A presença de H na biomassa pode estar associada a átomos de C, provavelmente como hidrocarbonetos e carboidratos (Jenkinsa *et al.*, 1998; Vassilev *et al.*, 2010).

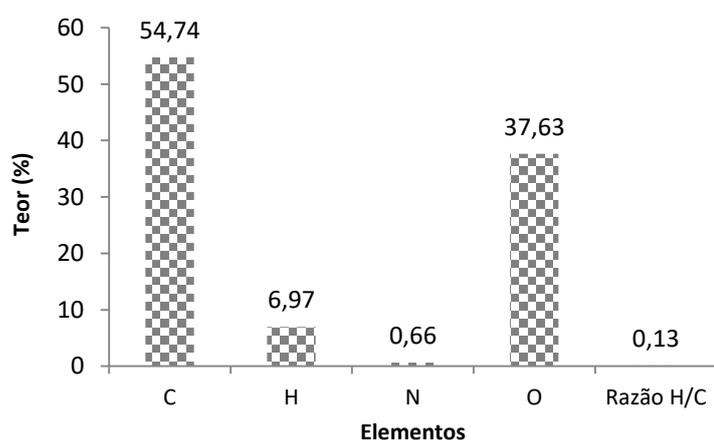


Figura 24. Composição elementar para as amostras das cascas dos frutos do jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.).

O resultado para razão atômica H/C, foi de 0,13, e teores elevados para esta razão estão relacionados à presença de grupos presentes na estrutura da biomassa lignocelulósica *in natura*, como grupos alifáticos, carboxílicos, aromáticos entre outros. A medida que a biomassa passa

por processos tecnológicos de conversão termoquímica e, portanto, degradação dos principais constituintes da biomassa, celulose, hemicelulose e lignina, esta razão atômica (H/C) é diminuída, conferindo a saída dos grupos voláteis alifáticos e de hidrogênios na condensação dos anéis aromáticos.

Tabela 9. Análise elementar para cascas do jatobá em comparação com resultados da literatura.

Biomassas	carbono (%)	hidrogênio (%)	nitrogênio (%)	oxigênio (%)	razão H/C	referências
Impereta c.	50,04	5,92	1,15	42,90	0,11	
Eragrostis a.	41,02	6,72	1,14	51,12	0,16	
Typha a.	52,90	5,84	1,22	40,04	0,11	Singh <i>et al.</i> , 2017
Arundinella k.	41,26	5,39	1,25	52,10	0,13	
Echinochloa s.	44,98	5,66	1,89	47,50	0,12	
Cascas de macadâmia	47,86	5,80	0,39	45,95	0,12	Maia, 2013
bambu Phyllostachys a.	45,46	5,77	0,24	48,52	0,13	
Cascas de jatobá	54,74	6,97	0,66	37,63	0,13	Este estudo

Obs.: Teor (%) de oxigênio foi calculado a partir da diferença de C, H e N.

5.5.2 Espectrofotometria de emissão atômica (ICP-OES)

O perfil elementar da amostra de biomassa foi realizado em dezessete elementos, Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb e Zn, para caracterizações comparativas, usando espectroscopia de emissão óptica (OES) com plasma indutivamente acoplado (ICP). Os resultados são apresentados na Tabela 10, e foram comparados com biomassas disponíveis na literatura (Tabela 11). Os elementos analisados no presente estudo foram classificados em macro, micro e traço, com base em seus níveis de concentração (Girum *et al.*, 2016).

Entre os macro-elementos, o K apresentou a maior concentração (11 mg.kg^{-1}), enquanto o P a menor concentração ($3,82 \text{ mg.kg}^{-1}$). Desta forma os macro-elementos foram colocados na seguinte ordem de concentração: $\text{K} > \text{P} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Al}$. Os micro-elementos se apresentam na seguinte ordem de concentração: $\text{Mn} > \text{B} > \text{Zn} > \text{Ba}$. As concentrações para Ni, Pb, As e Cu, bem como para os oligo-elementos, Co e Mo, apresentaram teores abaixo do limite de detecção do equipamento.

De acordo com Frost-Meyer *et al.* (2012), diversos elementos minerais em várias proporções são absorvidos pelas plantas, através do solo, e acumulados. Girum *et al.* (2016),

afirmam que os tipos e proporções destes elementos dependem do clima, temperatura, elevação, geologia, tipos de solo e sua composição química e a aplicação de fertilizantes e pesticidas.

Tabela 10. Resultado da análise de metais para a amostra da biomassa (*Hymenaea stigonocarpa Mart.*).

Material	ICP-EOS (mg.Kg ⁻¹)																
	Al	As	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Zn
Cascas do jatobá	0,28	*	0,03	0,002	2,60	0,01	*	*	0,31	11	1,48	0,24	*	*	3,82	*	0,04

*não detectado

O perfil dos elementos obtidos para as amostras de biomassa das cascas do jatobá, (Tabela 10), apresentou tendências similares às observadas nos estudos de Girum *et al.* (2016); Zaidi *et al.*, (2006) e Grembecka *et al.*, (2007), como pode ser visualizado na Tabela 11. Foram avaliadas as concentrações dos macro-elementos como potássio, fósforo e magnésio, uma vez que estes elementos se apresentam como típicos de biomassas lignocelulósicas.

Tabela 11. Concentrações médias ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de elementos em grãos de café comparado ao jatobá.

Cafés	Fardo	Bebeka	Gojjam	Harar	Illubabor	Jimma	Limu	Nekemte	Sidamo	Tepi	Cascas do jatobá
Elementos macro											
Al	25,5	8,76	173,4	33,0	11,5	24,4	11,9	22,6	23,1	4,23	280
Ca	961,7	842,3	846,2	985,9	755,2	712,9	835,4	817,0	967,8	930,1	2600
Fe	44,7	23,9	126,7	35,2	25,4	33,9	23,7	62,2	34,7	21,1	310
K	16090	16272	15821	13599	14037	14762	16836	14073	14625	14160	11000
Mg	1599	1590	1621	1629	1613	1637	1636	1652	1662	1820	1480
P	1830	1751	1882	1619	1812	1783	1759	1867	1986	1677	3820

Aas cinzas são constituídas de composto de silício (Si), potássio (K), sódio (Na), enxofre (S), cálcio (Ca), fósforo (P), magnésio (Mg), ferro (Fe) entre outros elementos, onde concentrações elevadas podem afetar a transferência de calor durante as conversões, possibilitando baixa eficiência no processo de conversão da biomassa entre outros fatores, modificando desta forma os rendimentos da fração sólida e, portanto, dos novos materiais de interesse.

5.5.3 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG)

A TG foi conduzida na matéria-prima para entender o perfil termoquímico a diferentes temperaturas, a fim de entender a cinética de perda de massa envolvida durante a decomposição da biomassa (Greenhalfa *et al.*, 2012; Singh *et al.*, 2017). A partir dos resultados, foi perceptível que a biomassa passou por fases distintas de decomposição, de acordo com a Figura 25.

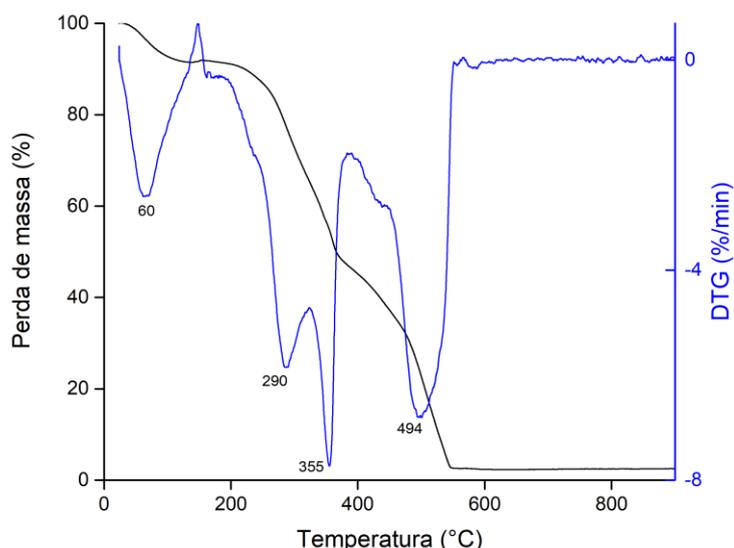


Figura 25. Curvas TG e DTG para as amostra de cascas dos frutos do jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.).

O primeiro estágio de decomposição ocorre abaixo de 200 °C, onde a umidade e compostos voláteis foram removidos. Este estágio é chamado de período de desidratação, onde as moléculas de água e moléculas voláteis são liberadas. Nesta etapa, a amostra perdeu 7,82 % da sua massa inicial (Tabela 12). Esta observação também foi constatada nos trabalhos de Poletto *et al.* (2010), na avaliação da estabilidade térmica de resíduos da indústria madeireira.

Uma conversão acentuada pode ser vista na variação de temperatura 200 a 500 °C, atribuída à degradação da hemicelulose, nas temperaturas menores, e celulose/lignina, nas temperaturas maiores. Esta observação também foi descrita por Slopicka *et al.* (2011), para análise termogravimétrica e estudo cinético da pirólise da madeira de álamo. Por meio da curva de DTG, é possível identificar os picos que representam a degradação da biomassa lignocelulósica. O pico inicial na DTG se refere aos processos de desidratação da biomassa, já os maiores e acentuados picos, onde ocorreram a maior perda de massa. O *slope* nas curvas de DTG, indicam que há perda significativa de massa da biomassa, devido à dissociação e

decomposição das ligações. Nesta etapa, os hidrocarbonetos voláteis, hemicelulose, celulose e parte da lignina foram liberados.

Tabela 12. Resultados para perda de massa em função da temperatura na TG para as amostras da biomassa cascas dos frutos do jatobá (*Hymenaea stigonocarpa Mart.*).

Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	Variação temperatura (°C)			Perda de massa (%)		
	T1	T2	T3	M1	M2	M3
10	45-110	220-320	360-900	7,82	39,7	52,48

Em temperaturas mais elevadas, é possível sugerir a decomposição de parte da celulose e da lignina que apresenta resistência térmica superior aos demais constituintes da biomassa. Posteriormente, a perda de massa ocorre lentamente à 500 °C ou além, até estabilidade próximo a 900 °C.

Deste modo, em termos de degradação térmica da biomassa lignocelulósica deste estudo, pode ser ordenada de acordo com a seguinte ordem de estabilidade térmica dos seus três componentes principais: hemicelulose < celulose < lignina.

5.5.4 Análise de difratometria de raios X (DRX) e índice de cristalinidade (IC)

Os difratogramas para as análises de DRX obtidos são apresentados na Figura 26. A biomassa lignocelulósica tem picos específicos a $2\theta = 17^\circ$, 23° e 34° (Park *et al.*, 2010); e a intensidade máxima é observada a $2\theta = 23^\circ$, sugerindo organizações cristalinas dos polímeros de celulose presentes na biomassa lignocelulósica.

O índice de cristalinidade (IC) foi de 27,12 %. O IC indica a quantidade de celulose que se encontra em estado cristalino, e é um dos fatores importantes para caracterização dos materiais lignocelulósicos. A partir desse valor, pode-se inferir se o material é mais ou menos denso, uma vez que quanto mais cristalino é o material, menos espaço vazio terá.

A acessibilidade das microfibrilas de celulose, presente na parede celular das plantas, se faz necessária para quebra dos polímeros que ocorrem em temperaturas acima de 220 °C (Diakite *et al.*, 2013), e implica dizer que quanto mais organizado os cristais de celulose estão dispostos, mais difícil se torna o acesso as microfibrilas. Outros fatores como o conteúdo/distribuição de lignina e hemicelulose, tamanho da partícula e a porosidade da amostra podem intervir no processo (Behera *et al.*, 2014).

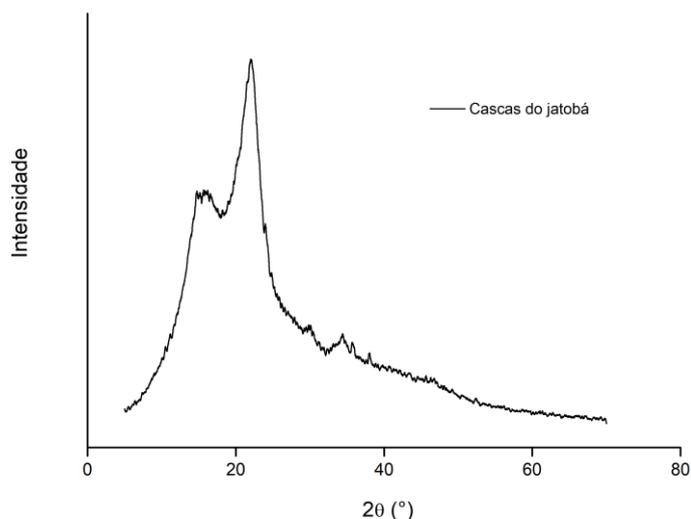


Figura 26. Difratograma para a amostra de cascas dos frutos do jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.).

O IC tem sido utilizado para interpretar mudanças na estrutura da biomassa, a partir das cadeias de celulose, após tratamentos térmicos, químicos e biológicos (Park *et al.*, 2010; Reza *et al.*, 2015).

5.5.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR tem sido amplamente utilizada nos estudos com biomassas, uma vez que, por meio da técnica, é possível visualizar as energias de ligação de grupos característicos presentes na biomassa, e também pode indicar mudanças na formulação molecular resultante de tratamentos aplicados nas amostras (Reza *et al.*, 2014). A análise FTIR foi realizada na amostra de biomassa para conhecer os grupos funcionais presentes. Normalmente, a superfície de materiais oriundos de biomassa pode ser composta por uma mistura complexa de grupos fenólicos, carboxílicos e lactônicos e isto gera dificuldades na interpretação de espectros de infravermelho desses materiais. Esses componentes são em sua maioria constituídos por alquenos, grupos aromáticos e diferentes grupos funcionais contendo átomos de oxigênio: éster, cetona e álcool. Os espectros de FTIR, indicam a presença de carboidratos estruturais mistos como a celulose, hemicelulose e lignina.

Os compostos aromáticos estiram (vibram) em números de onda mais baixos, normalmente de 500 a 2000 cm^{-1} . Os compostos alifáticos estiram nos números de onda mais altos, normalmente 2500 a 4000 cm^{-1} (Reza *et al.*, 2014).

Os espectros de FTIR são apresentados na Figura 27, sugerindo que a biomassa em estudo, apresentou a seguinte faixa de picos: 3410 cm^{-1} , 2949 cm^{-1} , 2876 cm^{-1} , 1724 cm^{-1} , 1632 cm^{-1} , 1439 cm^{-1} , 1369 cm^{-1} , 1252 cm^{-1} , 1043 cm^{-1} , 891 cm^{-1} , 831 cm^{-1} , 554 cm^{-1} , etc, representando diversos grupos funcionais. O respectivo pico espectral foi atribuído, correspondendo ao seu número de onda, de acordo com a Tabela 13.

De acordo com Zheng *et al.* (2014), a deformação axial dos átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio, ocorrem nos números de ondas acima de 2500 cm^{-1} . A banda de IR na faixa de $3200\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento (vibração) do grupo --OH , como os grupos carboxílicos, fenóis e álcoois. De acordo com Barbosa (2013), bandas de adsorção do grupo --OH são sempre largas. O pico de absorção em 2949 , 2876 cm^{-1} indica a presença de vibrações de estiramento em alcanos alifáticos C-H.

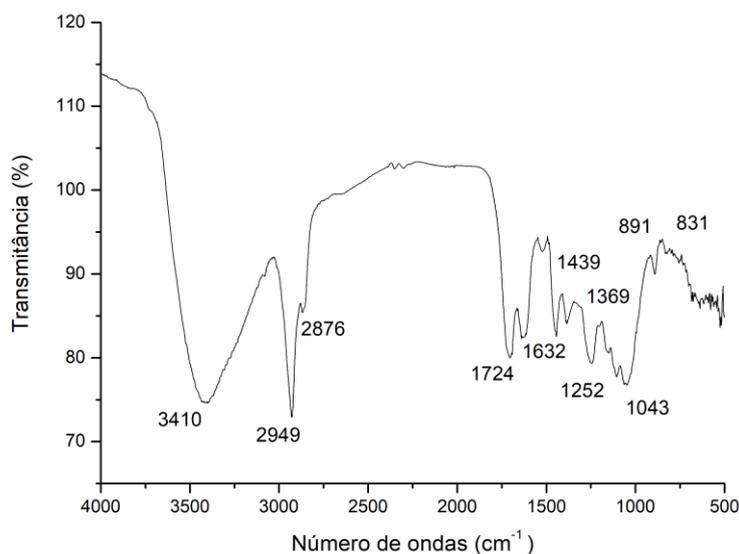


Figura 27. Espectros de IR para a amostra de cascas dos frutos do jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.).

A presença do grupo carbonila (C=O), pode indicar funções como éster, cetona, ácido carboxílico e até os polímeros de celulose e hemicelulose e são observados no número de onda 1724 cm^{-1} . A presença de um estiramento aromático do anel C-C e o grupo N-H de aminas, foi observado no pico atribuído a $1511\text{--}1618\text{ cm}^{-1}$. A deformação do grupo C-H, presentes na celulose e hemicelulose, ocorre devido ao alongamento alifático, observado no pico 1439 cm^{-1} . Picos de IR a 1043 cm^{-1} representam deformação assimétrica de C-O-C da celulose, hemicelulose e lignina (Singh *et al.*, 2016). A hemicelulose é constituída de vários polissacarídeos, cuja absorção em 1070 cm^{-1} é relacionada à galactose, 1063 cm^{-1} é relacionada

à manose e 1035 cm^{-1} relacionada à glicose. Açúcares como a frutose, foram observados nos picos com menores valores, variando de 480 a 831 cm^{-1} (Naik *et al.*, 2010).

Tabela 13. Relação frequência *versus* grupo funcional, a partir dos espectros de IR para a amostra de cascas dos frutos do jatobá (*Hymenaea stigonocarpa Mart.*).

Número de onda (cm)	Grupo funcional
3410	Estiramento O-H
2949-2876	Estiramento C-H de alcanos alifáticos
1724	Estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, ésteres
1632	Estiramento N-H de aminas
1439	Estiramento C-H alifático e dobramentos de alcanos
1369-1256	Estiramento C=C em aromáticos e C-O em ésteres, aldeídos
1043	Estiramento C-O de éter e álcool
891-831	Bandas C-H de alcanos e substituição do anel C-H fenilo

5.5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A MEV é uma técnica utilizada para observar a morfologia de superfície dos materiais analisados. Neste estudo foram realizadas ampliações de 500x, 1000x e 5000x (Figura 28, letras a, b, e c respectivamente), as micrografias correspondem às imagens da biomassa e comparação com a literatura.

A biomassa lignocelulósica apresenta estruturas mais densas e compactas, com sulcos celulósicos fibrosos, lisas e uniformes, com poucas irregularidades, quando comparadas a CA, obtidos da biomassa de origem e semelhantes aos resultados encontrados por Bó *et al.*, (2019) para a biomassa jatobá (Figura 28, letra c). As fibras presentes na constituição da biomassa indicam na sua composição presença de celulose, hemicelulose e lignina. Por meio das micrografias, não foi observado irregularidades na superfície da biomassa precursora, diferentemente do que se observa em CA.

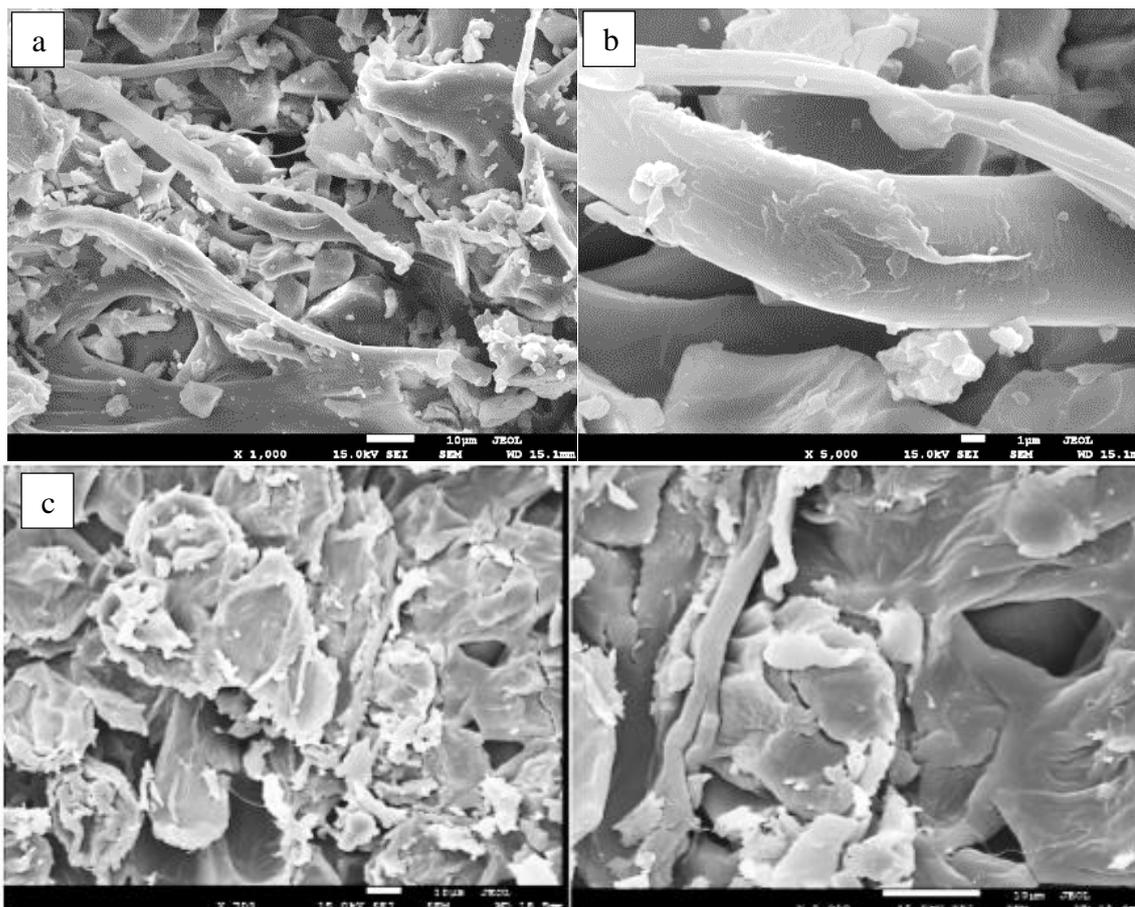


Figura 28. MEV das cascas dos frutos do jatobá (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.), com ampliações de 1000x (a)/escala de 10 µm, 5000x (b)/escala de 1 µm e MEV jatobá do cerrado com ampliações de 700x e 2000x (Bó et al., 2019) (c)/escala de 10 µm. (*conforme barra que consta no rodapé de cada micrografia).

5.6 HTC para obtenção do HCJ

5.6.1 Rendimentos do HCJ

O HTC foi usado para converter a biomassa cascas dos frutos do jatobá em adsorvente, alternativo aos comerciais, com potencial eficiência de aplicação para fins de adsorção de CE (Jain *et al.*, 2016). A partir da conversão térmica foi obtido o HCJ e apresentou propriedades otimizadas e homogêneas. Os resultados forneceram a melhor condição da temperatura de reação da HTC para se obter um material com propriedades adsorptivas aprimoradas e alto rendimento para este estudo, conforme dados apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Resultados para rendimentos do HCJ em função da temperatura e do tempo.

Material	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Tempo (min)
Cascas do jatobá	180	68,59	60
	190	43,25	60

Diferentes proporções de misturas no processo de HTC exercem influência no rendimento do HCJ, sugerindo as complexas interações entre os materiais (Gai *et al.*, 2016). O maior rendimento do HCJ (68,59 %), se deu com menor gasto energético, onde a temperatura de reação foi de 180 °C.

Atualmente, a tecnologia HTC tem sido amplamente utilizada para tratar a biomassa lignocelulósica, como palha de trigo (Reza *et al.*, 2015), caule de tabaco (Cai *et al.*, 2016), e também biomassas não-lignocelulósica, como lodo de esgoto (Xu e Jiang, 2017), estrume animal (Ro *et al.*, 2017). Os resultados para os rendimentos deste estudo, foram comparados com biomassas disponíveis na literatura, conforme dados apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Comparação entre o rendimento obtido e a temperatura do HTC.

Material	Temperatura de HTC (°C)	Produto de rendimento (%)	Referências
<i>H. reticulatum</i>	150	72,00	(Park <i>et al.</i> , 2018)
	180	69,00	
	210	60,00	
	240	48,00	
	270	37,00	
<i>C. vulgaris</i>	150	71,00	
	180	66,00	
	210	66,00	
	240	59,00	
	270	50,00	
Lodo de esgoto	150	94,00	
	180	91,00	
	210	88,00	
	240	67,00	
	270	51,00	
HCJ	180	68,59	Este estudo
	190	43,25	

No processo de HTC ocorrem reações como hidrólise e desidratação, o que confere ao hidrochar obtido distintos grupos funcionais oxigenados e o torna potencial precursor para a produção de material rico em carbono (Jain *et al.*, 2016).

5.7 Caracterizações do HCJ

5.7.1 Análise elementar CHN

A composição elementar da amostra de HCJ foi obtida para caracterizações comparativas dos elementos C, H, O e N, apresentados na Tabela 16. Estes resultados foram comparados com literatura disponível, conforme Tabela 17. São apresentados os teores de

carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O) e nitrogênio (N), além da razão H/C, uma vez que estes elementos representam os principais componentes constituintes das biomassas.

A aplicação do HTC como mecanismo de conversão resultou em mudança discreta do teor de carbono, uma vez que a degradação térmica dos principais constituintes da biomassa foi apenas iniciada na temperatura de 180 °C. O teor de C nas cascas do jatobá (54,74 % ± 0,008), passou para 55,27 % ± 0,005 no HCJ, e apresentou erro padrão com variações mínimas, para mais ou para menos, conforme apresentado na Tabela 16. Os teores dos elementos H e O no HCJ foram menores, quando comparados às cascas do jatobá.

Tabela 16. Resultado análise elementar para as amostras de HCJ.

Material	Análise elementar (%)				
	C	H	N	O	razão H/C
HCJ	55,27 ± 0,005	6,48 ± 0,003	0,41 ± 0,0003	37,84 ± 0,003	0,12 ± 0,0002
cascas do jatobá	54,74 ± 0,008	6,97 ± 0,005	0,66 ± 0,002	37,63 ± 0,005	0,13 ± 0,0008

O resultado para a razão H/C, na amostra de HCJ foi de 0,12 % ± 0,0002, sugerindo o início das reações de desidratação e descarboxilação dos constituintes da biomassa durante a conversão térmica de HTC. Apesar dos teores não apresentarem diferenças significativas, o processo de HTC aumentou os teores de carbono elementar e esta observação se acentua à medida que a temperatura reacional aumenta, entretanto, os rendimentos dos produtos de HTC podem ser diminuídos substancialmente (Park *et al.*, 2018).

O processo de HTC revela que a biomassa lignocelulósica, independentemente da presença de água, pode ser convertida em um novo material alternativo, rico em carbono e potencial aplicação tecnológica de interesse.

Tabela 17. Análise elementar de hidrochars obtidos por HTC comparados ao HCJ.

Material precursor	Temperatura HTC (°C)	Análise elementar (%)				razão atômica	referências
		Carbono	Hidrogênio	Oxigênio	Nitrogênio	H / C	
<i>H. reticulatum</i>	180	34,48	4,45	43,46	4,41	0,13	(Park <i>et al.</i> , 2018)
<i>C. vulgaris</i>		57,97	8,94	14,55	8,58	0,15	
Tingui	190	52,12	5,00	0,49	42,39	0,09	(Brum <i>et al.</i> , 2016)
Cascas do jatobá (HCJ)	180	55,27	6,48	37,84	0,41	0,12	Este estudo

Os resultados encontrados para os teores de carbono e hidrogênio na amostra de HCJ, são consoantes aos resultados encontrados por Park *et al.* (2018), em hidrochar obtido a partir de biomassas herbáceas, e Brum *et al.* (2016), em hidrochar obtido de Tingui, biomassa do cerrado brasileiro.

5.7.2 Análise de difratometria de raios X (DRX)

O padrão de DRX do HCJ, cuja temperatura de conversão se deu a 180 °C, apresentou menor intensidade em $2\theta = 23^\circ$, diferente ao padrão de DRX da biomassa cascas do jatobá. Foi possível identificar que na amostra de HCJ, em $2\theta = 23^\circ$, que a estrutura microcristalina da celulose foi parcialmente preservada (Figura 29). Amostras obtidas em temperaturas maiores, apresentam padrões de DRX em $2\theta = 23^\circ$, com intensidades menores. Estes resultados evidenciam que na HTC a 180 °C, é possível ocorrer o início da degradação dos polímeros de celulose (Sevilla *et al.*, 2009). Brum *et al.* (2016), no estudo da HTC de Tingui, biomassa do cerrado brasileiro, observou que em reações com temperatura próxima a 200 °C, se inicia degradação dos polímeros de hemicelulose e celulose.

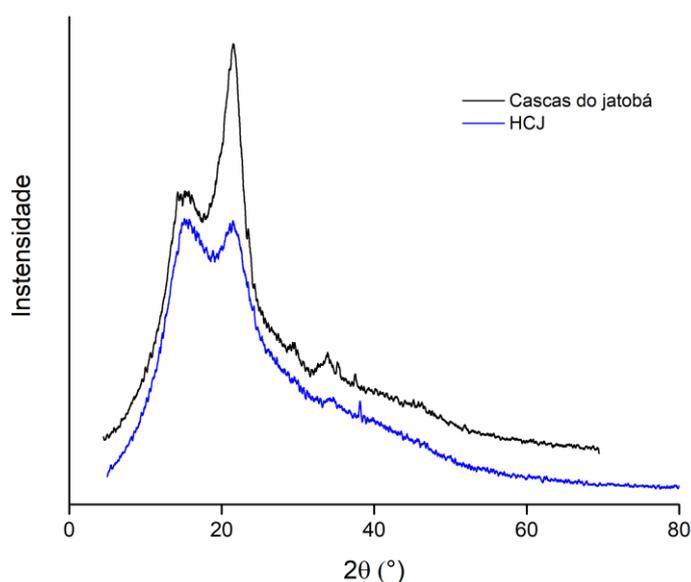


Figura 29. Difratograma para as amostras biomassa das cascas do jatobá e do HCJ .

A forte resistência da celulose em se decompor é uma consequência do fato de que os grupos hidroxilas, presentes na sua estrutura, formam ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias poliméricas firmemente juntas e lado a lado (Jain *et al.*, 2016). A temperatura a ser

aplicada na HTC, é um fator importante nas reações de degradação dos polímeros, reações iônicas ou cisões homolíticas, para formação de radicais orgânicos na composição do novo material obtido. As reações iônicas prevalecem em temperaturas mais baixas, enquanto que em temperaturas mais elevadas ocorre a clivagem ou cisões homolíticas, formando radicais livres (Jain *et al.*, 2016).

5.7.3 Análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG)

De acordo com o resultado apresentado por meio da Figura 30, foi possível afirmar que o HCJ, apresenta composição mais homogênea, com menos fases de decomposição, quando comparado aos resultados obtidos para biomassa cascas do jatobá.

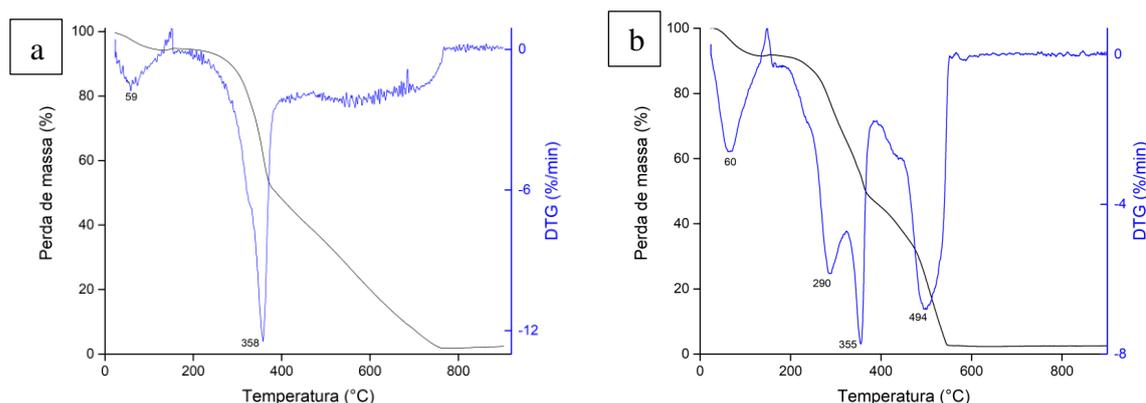


Figura 30. Curvas de TG e DTG: a) amostra de HCJ e b) amostra das cascas do jatobá.

De acordo com a Figura 30, o segundo estágio de decomposição do HCJ, apresentou maior perda de massa (53,91 %). Este intervalo de temperatura é característico da decomposição de parte dos polímeros de celulose e lignina.

Por meio da curva de DTG, foi possível identificar que o pico mais intenso está relacionado a maior perda de massa em função da degradação da celulose e lignina. No estágio final de decomposição, a perda de massa continua evidente até aproximadamente 550 °C, onde os constituintes remanescentes do HCJ degradam lentamente até atingirem estabilidade.

5.7.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A inspeção do HCJ por meio de técnicas de microscopia, revelam mudanças substanciais na morfologia da superfície das partículas em relação à biomassa cascas do jatobá, apresentados na Figura 31. Várias micropartículas esféricas podem ser visualizadas na superfície do HCJ. Wang *et al.* (2001), foram os primeiros a relatarem que o tratamento hidrotérmico de polímeros sacarídeos, ou seja, biomassas lignocelulósicas, poderia produzir microesferas carbonáticas, com tamanhos aproximados de $\sim 1,5 \mu\text{m}$. Estas microesferas provavelmente têm sua origem na decomposição da celulose durante a HTC, também descrito no estudo de Sevilla *et al.* (2011), que obteve hidrochar por meio da HTC à $250 \text{ }^\circ\text{C}$, com uso de duas biomassas: serragem de eucalipto e palha de cevada. A mesma observação também foi relatada na HTC com glicose ($170\text{-}230 \text{ }^\circ\text{C}$) e amido ($180\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$) (Tanaike *et al.*, 1997; Sevilla *et al.*, 2009).

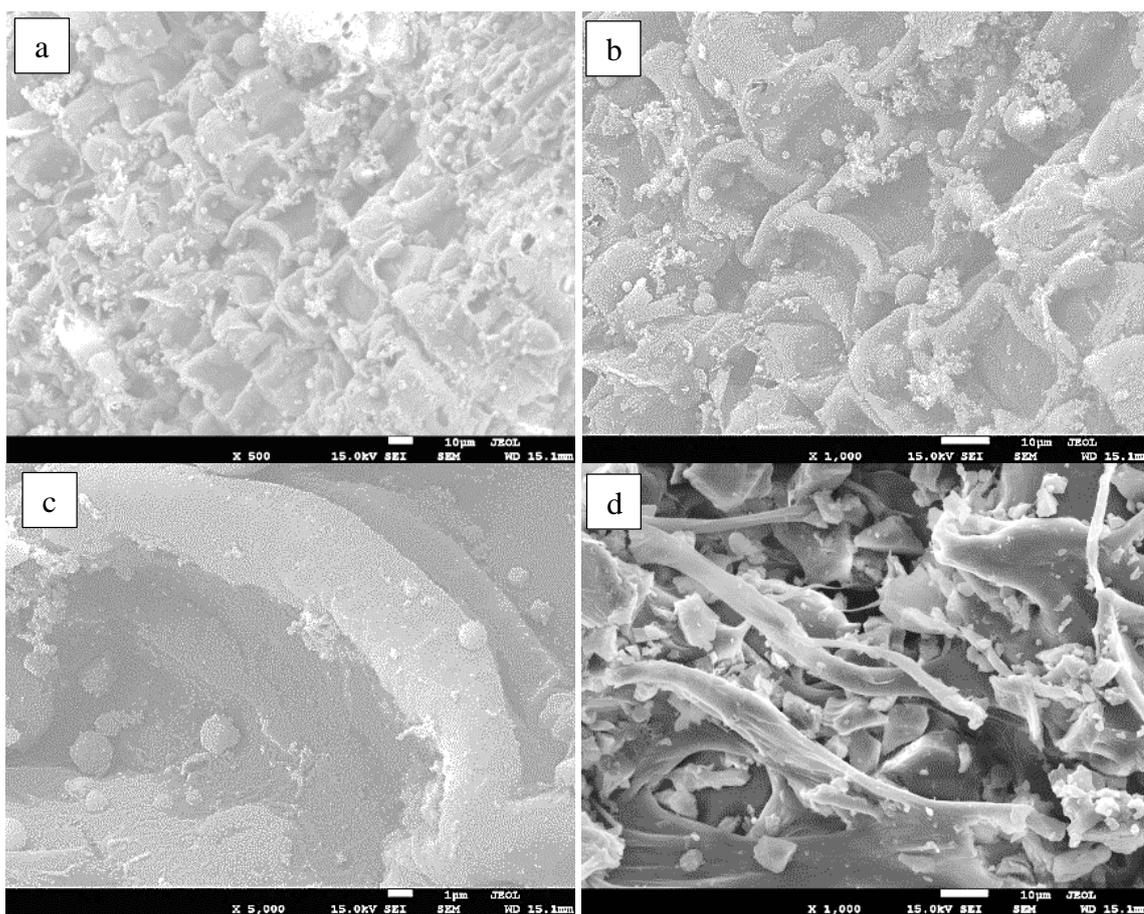


Figura 31. MEV para o HCJ, com ampliações de 500x (a)/escala de $10 \mu\text{m}$, 1000x (b)/escala de $10 \mu\text{m}$ e 5000x (c)/escala de $1 \mu\text{m}$ e cascas do jatobá 1000x (d)/escala de $10 \mu\text{m}$. (*conforme barra que consta no rodapé de cada micrografia).

Por meio dos resultados das micrografias da biomassa cascas dos frutos do jatobá, foi possível identificar uma superfície compacta, com sulcos celulósicos fibrosos e uniforme, resultado este semelhante às micrografias do HCJ, que se distinguem nas imagens pela presença das microesferas.

5.8 Py e ativação física para obtenção dos novos materiais: HCJ-A e BCJ-A

5.8.1 Rendimentos da obtenção dos novos materiais: HCJ-A e BCJ-A

Durante a Py da biomassa lignocelulósica, várias reações ocorrem paralelamente e em série, incluindo desidratação, despolimerização, isomerização, aromatização, descarboxilação e carbonização (Collard *et al.*, 2014). A Tabela 18 apresenta os rendimentos do HCJ-A e BCJ-A em função da temperatura e do tempo.

Tabela 18. Resultados para rendimento do HCJ-A e BCJ-A, em função da temperatura e do tempo.

Rendimento (%)		Parâmetros	
HCJ-A	BCJ-A	Temperaturas (°C)	Tempo (min)
42	38	700	60
30	28	800	60

Os resultados forneceram a melhor temperatura para obtenção dos adsorventes HCJ-A e BCJ-A, a temperatura que apresentou maior rendimento e menor gasto energético foi a 700 °C (38 % para BCJ-A e 42 % para HCJ-A), entretanto foram utilizados, o HCJ-A e BCJ-A, produzidos à 800 °C, que apresentaram rendimentos de 28 % para o BCJ-A e 30 % para o HCJ-A em massa, por apresentarem resultados mais satisfatórios, a partir de ensaios preliminares, como maior área superficial e volume de poros. É possível afirmar que a ativação física modificou as propriedades do HCJ e do BCJ. Cardoso *et al.* (2014), pirolisou cascas do fruto pequi para produzir material adsorvente e os rendimentos da fração sólida foi de 40,79 %.

Os rendimentos em massa diminuiram com o aumento da temperatura de tratamento para os processos Py/ativação, entretanto esta diminuição no rendimento de massa com o aumento da temperatura pode também resultar da diminuição do material volátil durante os processos de Py/ativação, que resultam no aumento do teor de carbono. Afirmção semelhante foi descrita por Garlapalli *et al.* (2016), no estudo onde realizou a Py do hidrchar obtido pela biomassa silagem de milho.

O menor rendimento em massa foi obtido com o aumento da temperatura de 700 °C para 800 °C, que possibilitou a conversão mais efetiva da biomassa cascas do jatobá em HCH-A e BCJ-A, aumentando desta forma o teor de carbono no novo material adsorvente obtido (Garlapalli *et al.*, 2016), apresentados na Tabela 19.

5.9 Caracterizações para os HCJ-A, BCJ-A e CAC

5.9.1 Análise elementar CHN

A composição elementar das amostras de HCJ-A e BCJ-A, bem como do CAC, foi obtida com analisador elementar para caracterizações comparativas dos elementos C, H, O e N, apresentados na Tabela 19. A análise elementar é realizada para detectar alterações no teor de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio das amostras nos estágios de conversão, desde a biomassa precursora até a obtenção do CA (González-García *et al.*, 2018).

Os resultados evidenciam que o processo de ativação física dos CA foi efetivo em função do aumento substancial do teor de C, e diminuição dos teores de H e O, quando comparados a biomassa cascas do jatobá (Tabela 19). O teor de C na biomassa cascas do jatobá foi de 54,74 % \pm 0,008, já nos HCJ-A e BCJ-A aumentaram para 89,58 % \pm 0,038 e 73,70 % \pm 0,008 respectivamente. Comparando o teor de C do HCJ-A, BCJ-A e CAC (86,18 % \pm 0,031), foi possível ratificar a potencial efetividade dos processos de conversão termoquímica, Py e HTC.

O motivo para aumento no teor de C e diminuição no teor de O, é que durante a HTC ocorram reações de desoxigenação, o que causa perda parcial de O, na forma de compostos voláteis (Nizamuddin *et al.*, 2018). De acordo com Kang *et al.* (2012), esta diminuição esta relacionada com aumento da temperatura de reação da HTC, e pode ser atribuída a reações de desidratação e descarboxilação, ou à conversão de matérias voláteis em altas temperaturas (Uzun *et al.* 2010).

Tabela 19. Resultados análise elementar para os materiais HCJ-A, BCJ-A e CAC.

Materiais	Análise elementar (%)				razão H/C
	C	H	N	O	
HCJ-A	89,58 \pm 0,038	1,00 \pm 0,014	0,37 \pm 0,011	9,05 \pm 0,014	0,01 \pm 0,003
BCJ-A	73,70 \pm 0,008	3,93 \pm 0,012	0,54 \pm 0,008	21,83 \pm 0,017	0,05 \pm 0,005
CAC	86,18 \pm 0,031	1,06 \pm 0,006	0,60 \pm 0,005	12,16 \pm 0,005	0,01 \pm 0,003

A razão H/C para o HCJ-A e BCJ-A, foi potencialmente diminuída em comparação com sua biomassa precursora, em função da fixação de C no material e eliminação de alguns grupos funcionais durante as conversões termoquímicas, justificado pelo baixo teor de H e O, dados apresentados na Tabela 19.

Os resultados na composição elementar dos CA, HCJ-A e BCJ-A, são maiores que os teores encontrados por Mestre *et al.* (2019), no estudo da obtenção de carbonos nanoporosos, a partir da digestão ácida e policondensação, de um resíduo de biomassa de sisal (*Agave sisalana*), avaliadas para a remoção de poluentes emergentes de solução aquosa: 63 % para C; 4 % para H; 0,1 % para N; 0,23-0,41 % para S e 32 % para O, e aos teores encontrados por Wang *et al.*, (2011), na obtenção de carbonos porosos a partir de cascas de arroz, por HTC e ativação com ácido fosfórico 64,12 % para C; 4,45 % para H; 0,37 % para N; e 31,05 % para O.

5.9.2 Análise de difratometria de raios X (DRX)

Com o objetivo de investigar o efeito da temperatura de ativação sobre as propriedades texturais dos CA, as amostras foram caracterizadas por DRX. Na Figura 32 é apresentado os padrões de DRX dos novos materiais obtidos, HCJ-A e BCJ-A, bem como do CAC. De acordo com os difratogramas, todos os CA apresentam estrutura amorfa, evidenciado pelos picos de difração ampla e de baixa intensidade, diferentemente dos difratogramas da biomassa cascas de jatobá e do HCJ, que apresentam picos característicos de cristais de polímeros de celulose (Figura 32). O pico de difração, em aproximadamente 44 °, é atribuído a planos cristalinos de grafite nas regiões microcristalinas da matriz de carbono. Estes resultados são semelhantes com os padrões de DRX encontrados por Mestre *et al.*, (2019) no estudo da obtenção de carbonos nanoporosos obtidos a partir de resíduo de biomassa de sisal (*Agave sisalana*), avaliadas para a remoção de poluentes emergentes. De acordo com Fraga *et al.* (2016), na faixa de 40 a 50 ° do difratograma de CA obtidos a partir de biomassas, é possível observar uma banda larga, que está relacionada diretamente a presença de carbono grafítico no material.

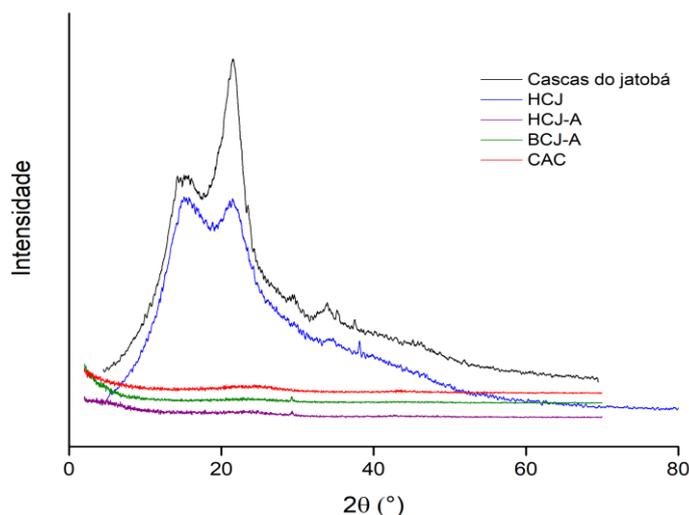


Figura 32. Difratogramas para as amostras cascas do jatobá, HCJ, HCJ-A, BCJ-A e CAC.

As organizações cristalinas dos polímeros de celulose são responsáveis pelo aumento da cristalinidade dos materiais lignocelulósicos, e apresentam padrão de difração característico, com banda localizada entre 15-30 °, diferentemente do que se observa em CA, que apresentam carbono grafítico na composição do material, portanto ausência destas mesmas bandas (Fraga *et al.*, 2016). Os carvões foram ativados a temperaturas de 800 °C, onde deixam de exibir a banda 2θ de 15-30 ° sinal intenso, indicando conversão da celulose presente na biomassa lignocelulósica. De acordo com Wang *et al.* (2011), na obtenção de carbonos porosos com HTC de cascas de arroz, a partir dos padrões de DRX, afirmam que é impossível grafitar completamente amostras em sistemas aplicando baixa temperatura.

5.9.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foi possível identificar nos espectros para biomassa lignocelulósica bandas características de materiais orgânicos. Nos espectros relativos aos CA, HCJ-A e BCJ-A, bem como no CAC, é possível perceber a ausência ou considerável diminuição das bandas que se referem a grupos funcionais existentes na biomassa precursora (Costa *et al.*, 2015). Entre os parâmetros aplicados na conversão termoquímica da biomassa, a temperatura e o tempo de reação conduzem as propriedades estruturais do carvão, uma vez que a degradação dos polímeros da matéria-prima, a liberação de voláteis, a formação de compostos intermediários, e outras transformações e/ou rearranjos dos intermediários são predominantemente dependentes da temperatura (Reza *et al.*, 2014, Reza *et al.*, 2015, Sevilla *et al.*, 2011).

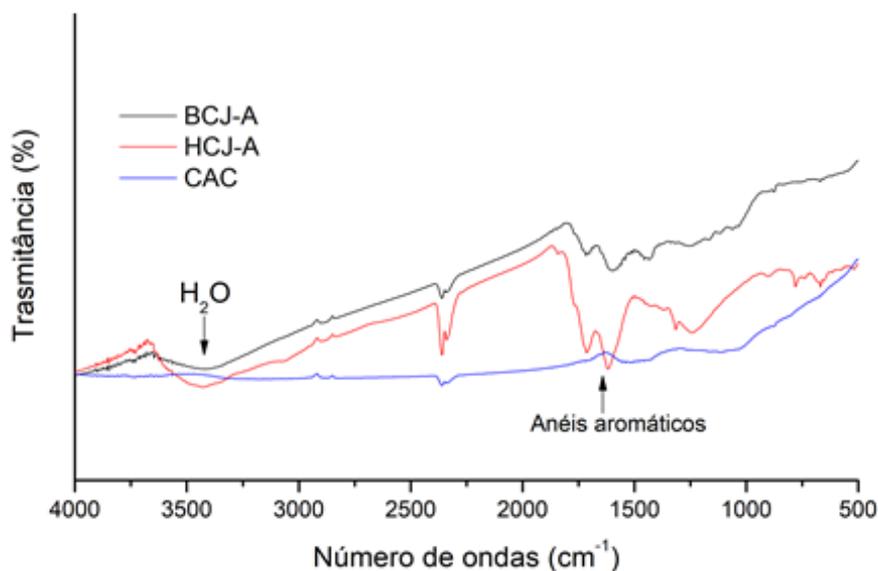


Figura 33. Espectros de infravermelho para as amostras HCJ-A, BCJ-A e CAC.

No espectro da biomassa cascas dos frutos do jatobá, foi identificado bandas largas entre 3600 e 3000 cm^{-1} , atribuídas ao alongamento O-H, característico dos grupos hidroxila e carboxila, bandas mais fortes em 3000-2800 cm^{-1} , o que corresponde ao alongamento de C-H alifático, sugerindo a presença de estruturas alifáticas e aromáticas na constituição da biomassa lignocelulósica.

Nos CA, HCJ-A, BCJ-A e CAC, a presença atribuída ao grupo O-H (hidroxilo), pode estar relacionado à presença de água residual e a considerável diminuição relacionada com processos de desidratação durante o aumento de temperatura no processo reacional, já as vibrações da ligação C-H não são observadas nos carvões ativados (Figura 33).

O decréscimo de picos na faixa entre 1800 e 1000 cm^{-1} sugere a ausência parcial de grupos contendo oxigênio e produtos de transformação. O aumento na aromaticidade dos CA, com o aumento da temperatura, pode ser confirmado pelo valor decrescente da razão molar H/C na comparação da biomassa precursora com os CA obtidos (Garlapalli *et al.*, 2016). Os espectros na região do infravermelho para os CA sugerem a completa carbonização do material pelo desaparecimento da banda característica de estiramento C-H em aproximadamente 2900 cm^{-1} . A presença da banda em aproximadamente 1650 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de anéis aromáticos típicos de materiais carbonáceos (Pereira *et al.*, 2008).

Os resultados dos espectros para a biomassa cascas do jatobá, dos CA obtidos, bem como do CAC, apresentam semelhanças aos espectros encontrados por Pereira *et al.* (2008) na

carbonização de resíduos da produção de café e no estudo de Garlapalli *et al.* (2016) a partir de resíduos agrícolas, biomassas, estrume animal e sobra de alimentos.

5.9.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para observar a morfologia das superfícies dos novos materiais produzidos, HCJ-A e BCJ-A, bem como o CAC. As Figuras 34 e 35, apresentam as imagens MEV dos novos materiais, HCJ-A e BCJ-A. Por meio da Figura 36, é possível visualizar as imagens MEV para amostra do CAC, utilizado para efeito de comparação com o HCJ-A e o BCJ-A.

As micrografias do HCJ-A e do BCJ-A, comparadas as micrografias das cascas do jatobá e do HCJ, apresentam morfologia de superfície com alterações significativas, superfícies irregulares, pouco uniformes, e aberturas com diâmetros distintos, característico de mudanças obtidas em função do aumento da temperatura reacional e do agente ativante.

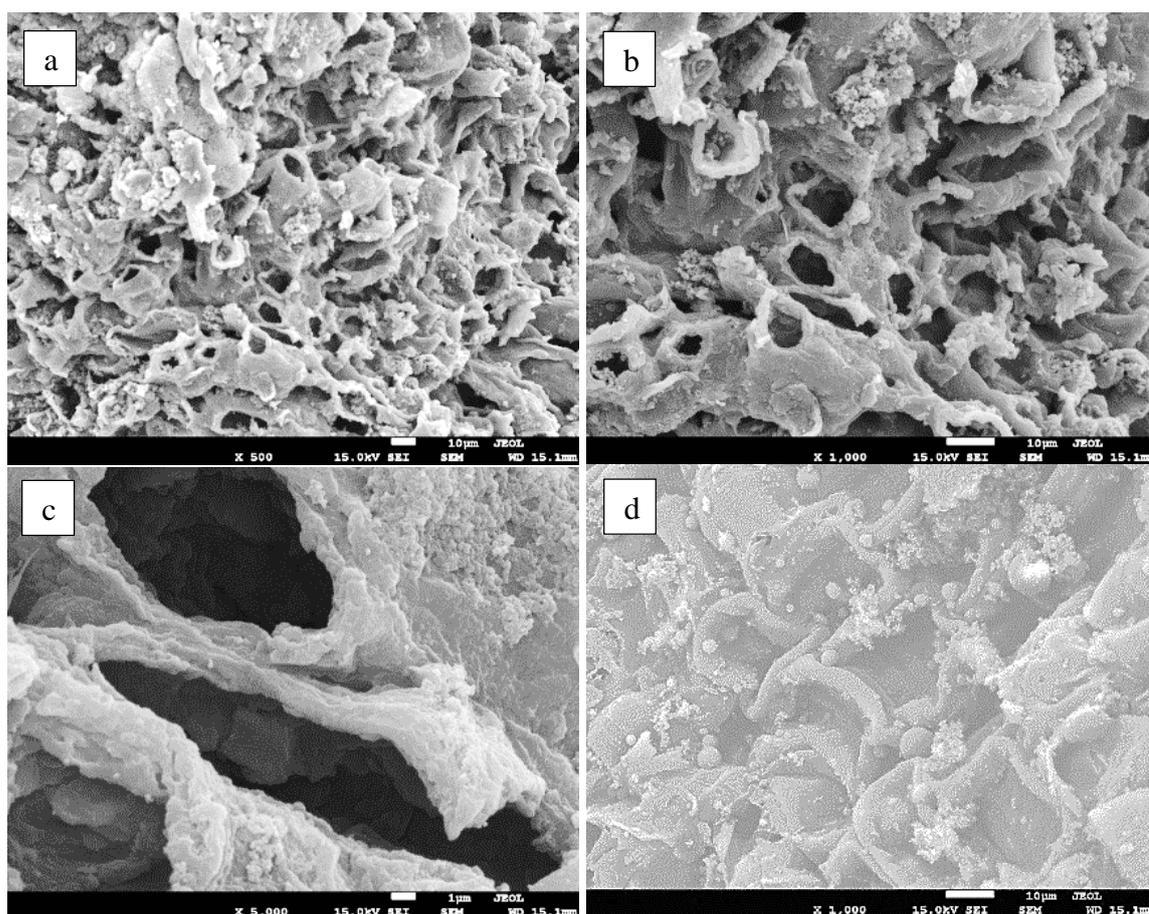


Figura 34. MEV para o HCJ-A com ampliações de 500x (a)/escala de 10 µm, 1000x (b)/escala de 10 µm, 5000x (c)/escala de 1 µm e HCJ 1000x (d)/escala de 10 µm. (*conforme barra que consta no rodapé de cada micrografia).

As mudanças ocorridas na superfície dos novos materiais ocorrem, entre outros fatores, em função do desprendimento de materiais voláteis, da decomposição da matéria orgânica e desidroxilação da porção inorgânica existente em cada produto de carbonização (Viana, 2013).

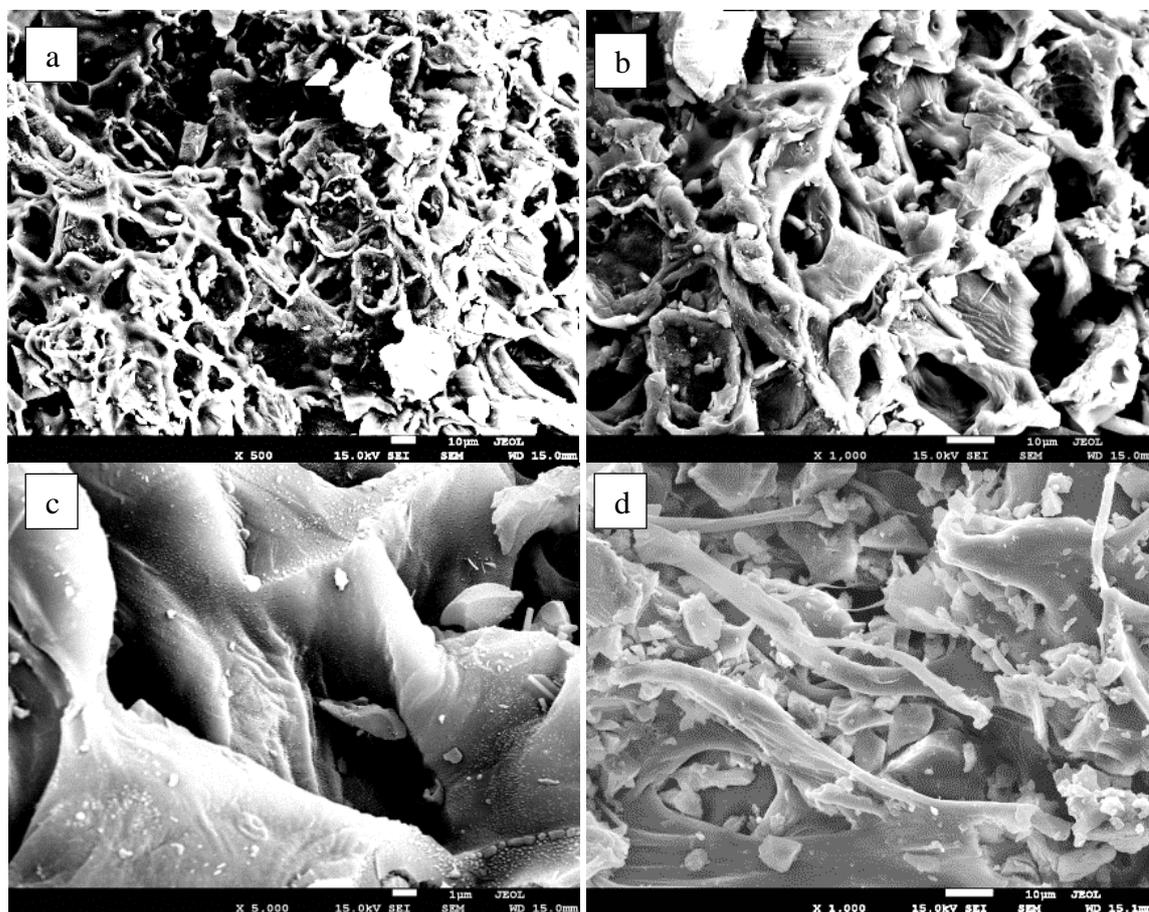


Figura 35. MEV para o BCJ-A com ampliações de 500x (a)/escala de 10 μm , 1000x (b)/escala de 10 μm , 5000x (c)/escala de 1 μm e cascas do jatobá 1000x (d)/escala de 10 μm . (*conforme barra que consta no rodapé de cada micrografia).

A biomassa cascas do jatobá e o HCJ, apresentam superfície com morfologia uniforme, densa e compacta, comparadas aos CA. Após aplicação de conversão termoquímica, HTC e Py, e posterior ativação física, a superfície dos materiais obtidos se tornaram heterogêneas e com aberturas na superfície de diferentes tamanhos e formas, conforme pode ser visto por meio das Figuras 34-35, ratificando desta forma que os processos de conversão, Py e HTC, com posterior ativação física, alteram a morfologia do material. Por meio da Figura 36, é possível identificar que o CAC apresenta superfície irregular e com aberturas semelhantes aos HCJ-A e BCJ-A. Conforme Li *et al.* (2011a), o desenvolvimento da porosidade é devido à decomposição da matéria orgânica durante o processo de carbonização.

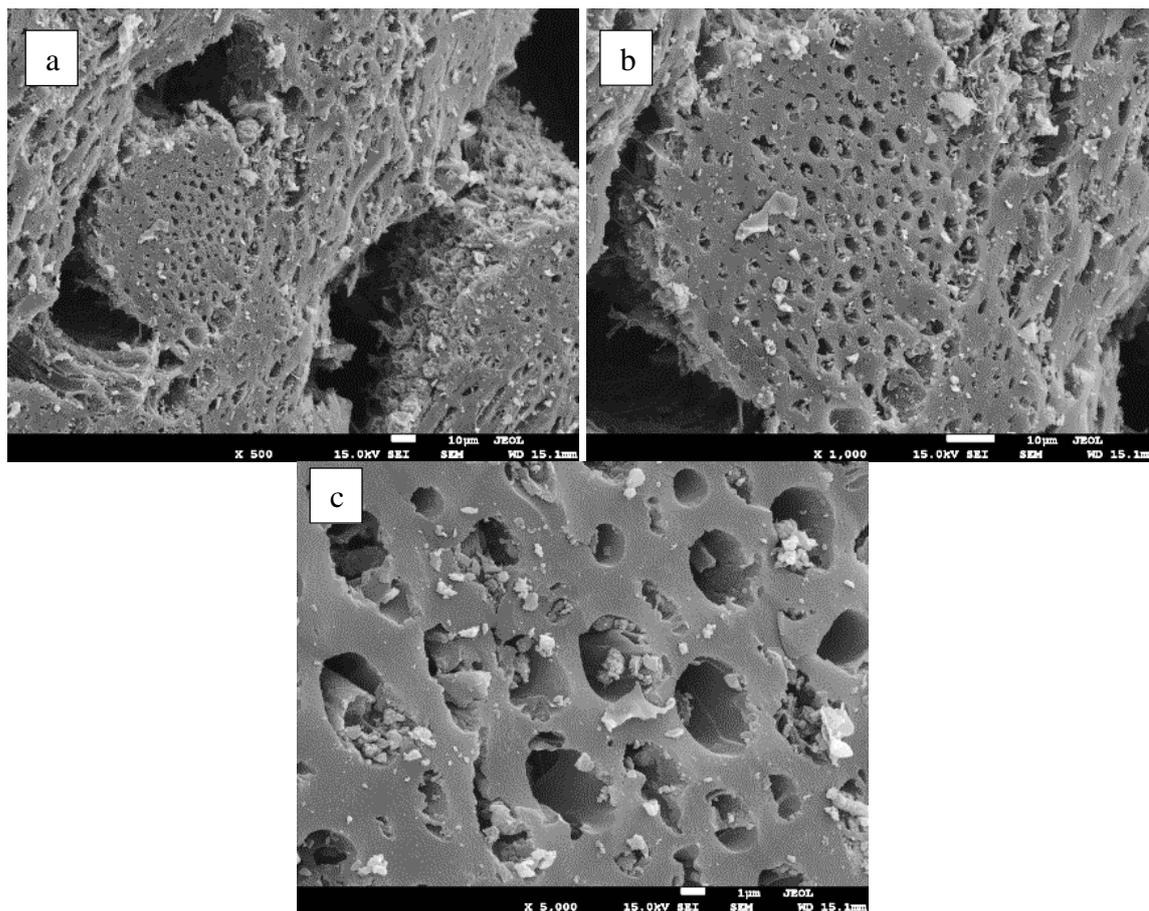


Figura 36. MEV para o CAC com ampliações de 500x (a)/escala de 10 μm , 1000x (b)/escala de 10 μm e 5000x (c)/escala de 1 μm . (*conforme barra que consta no rodapé de cada micrografia).

Os materiais lignocelulósicos possuem uma estrutura porosa primária pouco desenvolvida e parcialmente obstruída conforme Figura 35(d). Na ativação física com vapor de água, reações oxidativas (endotérmicas), ocasionam a desobstrução através da degradação do material menos organizado e, posteriormente, promovem a corrosão progressiva das extremidades dos cristalitos de carbono nas paredes dos poros, multiplicando o volume dos mesmos, levando a formação de estruturas porosas uniformes (Oliveira, 2017).

Rodríguez-Reinoso *et al.* (1995), comprovaram que para se obter uma taxa de perda de massa de 1 % da biomassa precursora é necessário 1 h de processo, fato este observado durante a ativação da biomassa caroço de azeitona, com atmosferas de $\text{CO}_{2(g)}$ e $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$, e temperaturas de 825 e 700 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. As micrografias obtidas corroboraram com os dados de análise de área superficial específica e distribuição de poros, apresentados na subseção 5.10.

5.10 Propriedades texturais do HCJ-A, BCJ-A e CAC

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 são apresentadas nas Figuras 37-38 e exemplificam os resultados obtidos para os CA, HCJ-A e BCJ-A, bem como para o CAC. A configuração das isotermas revela que as amostras possuem estruturas microporosas associadas a mesoporosidade, detectada nas curvas para maiores valores de p/p_0 , portanto ocorrência do fenômeno de histerese. Foi possível identificar por meio das Figuras 37-38, adsorção em regiões de pressões mais baixas, o que caracteriza pronunciada presença de microporos.

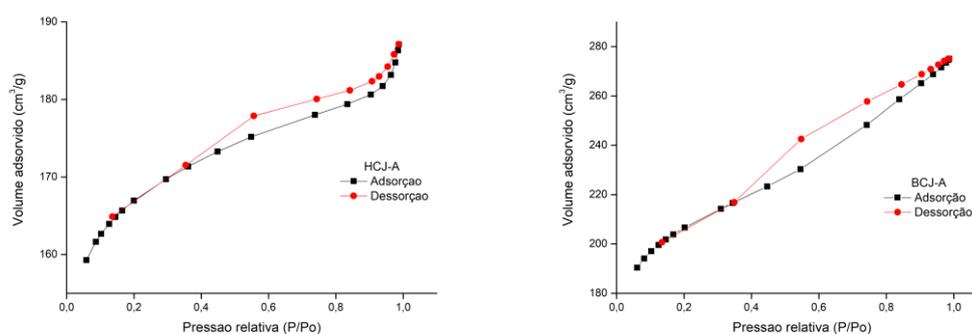


Figura 37. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras HCJ-A e BCJ-A.

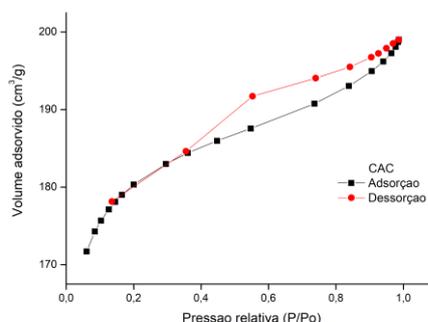


Figura 38. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para a amostra CAC.

De acordo com Titirici *et al.* (2010), estruturas mesoporosas são características importantes na constituição do material adsorvente, após aplicação da ativação física, podendo ser visto nos CA, bem como no CAC, por meio dos dados da Tabela 20. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 apresentadas, são semelhantes às isotermas classificadas como do tipo II e IV, de acordo com a classificação da *Iupac*.

A histerese identificadas nas curvas apresenta aspectos intermediários do tipo H3 e H4, de acordo com a classificação da *Iupac*, e indicam características de CA microporos e

mesoporosos (Thommes *et al.*, 2015). As isotermas deste estudo se assemelharam aos resultados verificados por Galhetas *et al.* (2014), que produziram carvão ativado a partir de resíduos da biomassa de pinho para aplicação do processo de adsorção dos contaminantes cafeína e paracetamol em soluções aquosas.

Além disso, ao traçar as isotermas de diferentes modelos, foi possível obter informações sobre a área específica (BET), área microporosa (BET menos t-plot), área externa (t-plot), volume de poros e distribuição de poros (BJH) (Tabela 20).

Tabela 20. Propriedades texturais para as amostras HCJ-A, BCJ-A e CAC.

Amostras	Propriedades Texturais					
	Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)			Volume de poros (cm ³ .g ⁻¹)		
	BET	Microporos	BJH	Microporos	Mesoporos	Total
HCJ-A	563,79	475,94	87,85	0,21	0,08	0,29
BCJ-A	702,67	474,68	227,98	0,22	0,21	0,43
CAC	608,65	515,68	92,97	0,23	0,08	0,31

As curvas apresentadas nas Figuras 37-38, ratificam que tanto os materiais HCJ-A, como o BCJ-A, apresentam áreas superficiais específicas e volume de poros semelhantes ao CAC e as áreas superficiais obtidas foram de 563,79 m².g⁻¹ para o HCJ-A, 702,67 m².g⁻¹ para a amostra de BCJ-A e de 608,65 m².g⁻¹ para o CAC (Tabela 20).

De acordo com as curvas de distribuição de tamanho de poros para os carvões ativados, HCJ-A, BCJ-A e CAC, apresentados nas Figuras 39-40, bem como os dados de morfologia de poros, que constam na Tabela 20, é possível afirmar que a maior parte dos poros em todos os CA se encontram na região dos microporos (< 20 Å). Por meio da análise de dados morfológicos foi possível comprovar que o volume de microporos é mais elevado que volume de mesoporos, em todos os três carvões ativados.

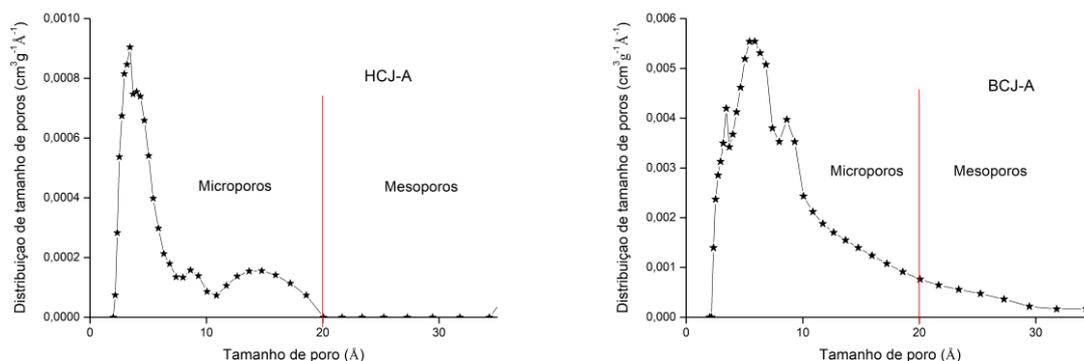


Figura 39. Curvas de distribuição do tamanho dos poros para as amostras H CJ-A e B C J-A.

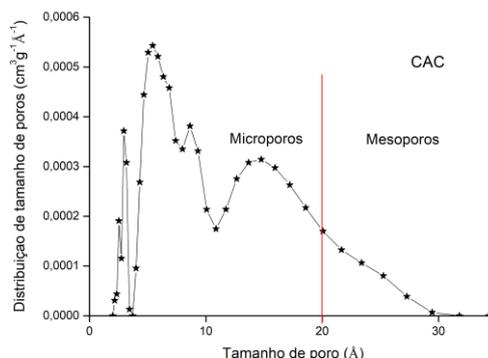


Figura 40. Curva de distribuição do tamanho dos poros para a amostra C A C.

A distribuição do tamanho dos poros está intimamente relacionada com as propriedades cinéticas e de equilíbrio do adsorvente poroso, e talvez seja o aspecto mais importante para caracterizar a heterogeneidade estrutural dos materiais porosos utilizados na aplicação industrial (Yakout *et al.*, 2016).

De acordo com características morfológicas e texturais apresentadas, foi possível identificar áreas superficiais e volumes de poros presentes nos três carvões, desta forma a utilização destes materiais, em processos de adsorção é promissora. Além disso, é possível afirmar que o uso da ativação física contribui para melhorar as propriedades texturais das amostras, uma vez que os poros são desobstruídos por mecanismos oxidativos. Os custos de produção na ativação física, com vapor de água, são mais viáveis, quando comparados aos custos do processo de ativação química (Oliveira, 2017).

5.11 Acidez e basicidade totais do HCJ-A e BCJ-A por *Boehm*

Os teores de grupos ácidos e básicos totais presentes no HCJ-A e BCJ-A, foram obtidos a partir da volumetria de neutralização ácido-base, apresentados na Figura 41. Observa-se que o teor de grupos ácidos para o HCJ-A ($1,14 \text{ mmol.g}^{-1}$) foi menor que para o BCJ-A ($2,29 \text{ mmol.g}^{-1}$). Já para os grupos básicos o maior teor foi para o HCJ-A em relação ao BCJ-A. Por várias décadas, o método de titulação de *Boehm*, desenvolvido em 1966 por *Boehm*, tem sido a análise química mais utilizada para determinar o tipo e a quantidade de grupos oxigenados nas superfícies de carbono (*Boehm*, 1966), principalmente em CA (*Jain et al.*, 2015).

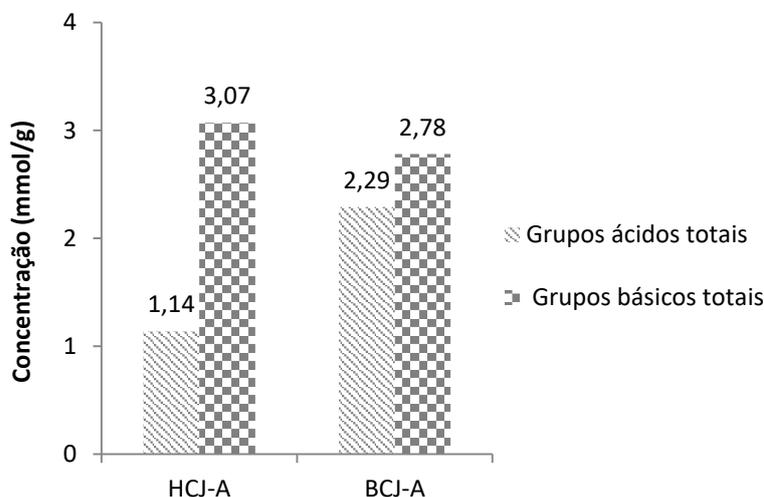


Figura 41. Concentrações relativas à acidez e a basicidade totais para as amostras HCJ-A e BCJ-A.

O tratamento térmico propicia a decomposição de grupos funcionais de oxigênio. Em temperaturas elevadas a basicidade da superfície do carbono é aumentada, e isso se deve ao fato de que funcionalidades fortemente ácidas (como carboxílicos, anidridos e lactonas) se decompõem em temperaturas mais baixas, enquanto as funcionalidades fracamente ácidas (como carbonila, fenol e quinona) se decompõem em temperaturas mais altas (*Shafeeyan et al.*, 2010).

Nascimento et al. (2017) com a biomassa casca de pequi *in natura* (*Caryocar brasiliense Camb.*) na determinação por *Boehm*, encontraram $2,21 \text{ mmol.g}^{-1}$ para grupos básicos e $3,45 \text{ mmol.g}^{-1}$ para grupos ácidos. *Oliveira* (2017) por meio do estudo da funcionalização da superfície de CA com grupos ácidos, determinou a concentração de ácidos totais ($1,10 \text{ mmol.g}^{-1}$) e bases totais ($0,44 \text{ mmol.g}^{-1}$) na superfície do seu carvão.

Estes resultados corroboram com os valores obtidos na análise de PCZ para os CA, HCJ-A e BCJ-A na seção 5.13 da Figura 44, indicando o caráter mais básico e isso pode ocorrer em função das conversões térmicas aplicadas na biomassa precursora, bem como sua natureza.

5.12 Adsorção de azul de metileno para HCJ-A, BCJ-A e CAC

A determinação do índice de AM tem como fundamento, verificar a capacidade adsorptiva dos carvões, HCJ-A, BCJ-A, CAC, e este último, utilizado como parâmetro de comparação de eficiência na adsorção do corante. A partir de soluções padrões de AM (250 mg.L⁻¹), os CA apresentaram teores para adsorção de AM semelhantes, dados apresentados na Tabela 21.

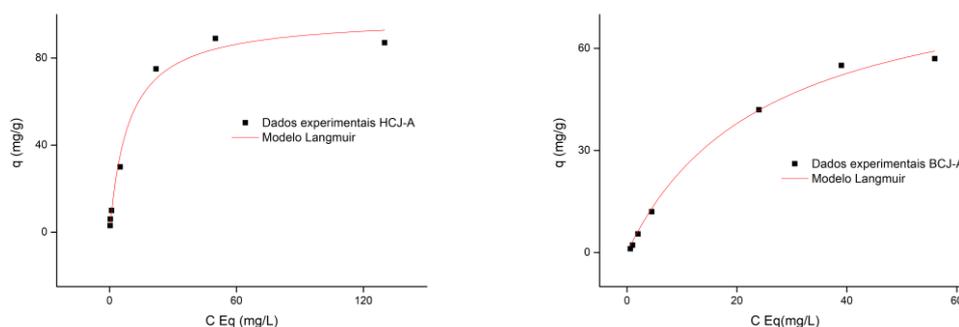
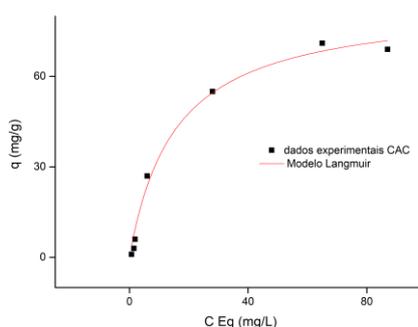
Tabela 21. Resultados da eficiência da adsorção de AM para as amostras HCJ-A, BCJ-A e CAC.

Amostras de CA	% adsorvido de AM
HCJ-A	75,08 ± 0,013
BCJ-A	76,14 ± 0,008
CAC	73,27 ± 0,026

Segundo Fernandes (2008) e Moreno-Castilla (2004), a adsorção é influenciada por diversos fatores entre eles a natureza do adsorvente, adsorbato e as condições de adsorção como: temperatura, pressão e pH do meio. A partir da adsorção de AM é possível avaliar como o carvão interage com a solução de azul de metileno, possibilitando melhor aplicação. Ao relacionar a concentração do azul de metileno (adsorbato), e a massa de adsorvente usada no processo de adsorção, é possível se obter a quantidade máxima de adsorção nas condições em que fora submetido (Paz, 2017).

As isotermas de adsorção do AM para os CA foram obtidas e os modelos de *Langmuir* e *Freundlich* foram ajustados aos dados experimentais. O modelo de *Langmuir* apresentou o melhor ajuste, conforme Figuras 42-43 e a capacidade máxima de adsorção do azul de metileno foi 85,96 mg.g⁻¹ para o BCJ-A, 99,18 mg.g⁻¹ para HCJ-A e 84,57 mg.g⁻¹ para o CAC (Tabela 22).

As isotermas de adsorção do AM são classificadas do tipo L, de acordo com a classificação de Giles *et al.* (1974), o que reflete uma afinidade do adsorvente pelo adsorbato, com um sítio específico, esta curva apresenta uma concavidade que indica a saturação desse sítio específico e ação dos demais sítios de adsorção (Sposito, 2008).

Figura 42. Isotermas ajustadas por *Langmuir*, na adsorção de AM para as amostras HCJ-A e BCJ-A.Figura 43. Isoterma ajustada por *Langmuir*, na adsorção de AM para o CAC.

Wang *et al.* (2018), em seus estudos com carvão ativado, obtidos a partir de resíduos de espinha de peixe, na adsorção de AM, observaram que ao ajustar o modelo isotérmico de adsorção por *Langmuir*, o Q_{\max} foi de $605,82 \pm 9,09 \text{ mg.g}^{-1}$. Já Ma *et al.* (2014), produziram carbono ativado mesoporoso a partir de madeira, e obtiveram resultados para adsorções máximas de AM na ordem de $1.142,0 \text{ mg.g}^{-1}$.

Tabela 22. Parâmetros do modelo de isotermas de *Langmuir* ajustado aos dados experimentais.

Amostras	Isotermas de <i>Langmuir</i>		
	Q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	r^2
HCJ-A	$99,18 \pm 4,87$	$0,111 \pm 0,021$	0,985
BCJ-A	$85,96 \pm 6,41$	$0,039 \pm 0,007$	0,994
CAC	$84,57 \pm 5,02$	$0,064 \pm 0,013$	0,986

O HCJ-A e BCJ-A apresentaram área superficial maior que a biomassa precursora, no entanto os adsorventes apresentaram discreta remoção do corante AM a partir de soluções aquosas, comparados à resultados encontrados na literatura. O HCJ-A e BCJ-A apresentaram melhores resultados quando comparados ao CAC.

Os resultados para análise do pH_{PCZ} , fornecem informações sobre as possíveis interações que as superfícies dos carvões ativados, HCJ-A, BCJ-A e CAC, podem sofrer quando aplicados em determinados meios reacionais, como as soluções de azul de metileno, que apresentam características catiônicas. No entanto, por meio dos dados morfológicos, foi possível comprovar que o volume de microporos é maior que de mesoporos em todos os CA, o que potencializa a aplicação dos CA em processos de descontaminação de ambientes aquáticos.

Galhetas *et al.* (2014), investigaram o uso de CA, obtidos por gaseificação e ativados com K_2CO_3 , como adsorventes de compostos farmacêuticos a partir de soluções aquosas de paracetamol e cafeína. Foi possível afirmar que em amostras com grande volume de microporos, a difusão do paracetamol não é dependente da rede mesoporosa, uma vez que as moléculas de paracetamol e cafeína se apresentam com dimensão crítica da menor conformação com 4,1 Å e 6,6 Å, respectivamente.

Por meio das características químicas e texturais apresentadas, os CA são potenciais para o tratamento de água e efluentes na remoção de alguns micropoluentes menores que 20 Å, como os fármacos paracetamol e cafeína, objeto deste estudo.

5.13 Ponto de carga zero (PCZ) para os CA

O pH_{pcz} foi determinado experimentalmente para melhor compreensão das cargas elétricas nas superfícies dos materiais adsorventes em meio com $\text{pH} = 7$. Os resultados foram interpretados traçando um gráfico do pH_{final} vs $\text{pH}_{\text{inicial}}$ para os três carvões, como apresentado na Figura 44. Os CA, HCJ-A, BCJ-A e CAC, tiveram valores de pH_{pcz} iguais a $7,1 \pm 0,003$; $6,8 \pm 0,008$ e $7,4 \pm 0,005$, respectivamente. Para valores de pH do meio maiores que o pH_{pcz} , as superfícies dos materiais adsorventes tendem a ficar carregadas negativamente e para valores de pH do meio menores que o pH_{pcz} , as superfícies dos adsorventes tendem a ficar carregadas positivamente, favorecendo a adsorção de ânions, a fim de balancear as cargas positivas (Viotti *et al.*, 2019). Este processo pode ser explicado pela atração eletrostática entre a carga gerada na superfície do material adsorvente e o grupo aniônico ou catiônico da solução (Fagnani *et al.*, 2017; Deolin *et al.*, 2013).

Portanto, os adsorventes obtidos neste estudo favorecem a remoção de compostos aniônicos, do ponto de vista das cargas de superfície, a partir dos resultados de pH_{pcz} , constante na Figura 44, e ratifica a correlação existente entre as cargas de superfície dos CA e o processo de adsorção do corante AM da seção 5.12. Os CA apresentam estrutura porosa e área superficial

específica maior que sua biomassa precursora e esta característica acaba favorecendo também a adsorção de CE (Viotti *et al.*, 2019).

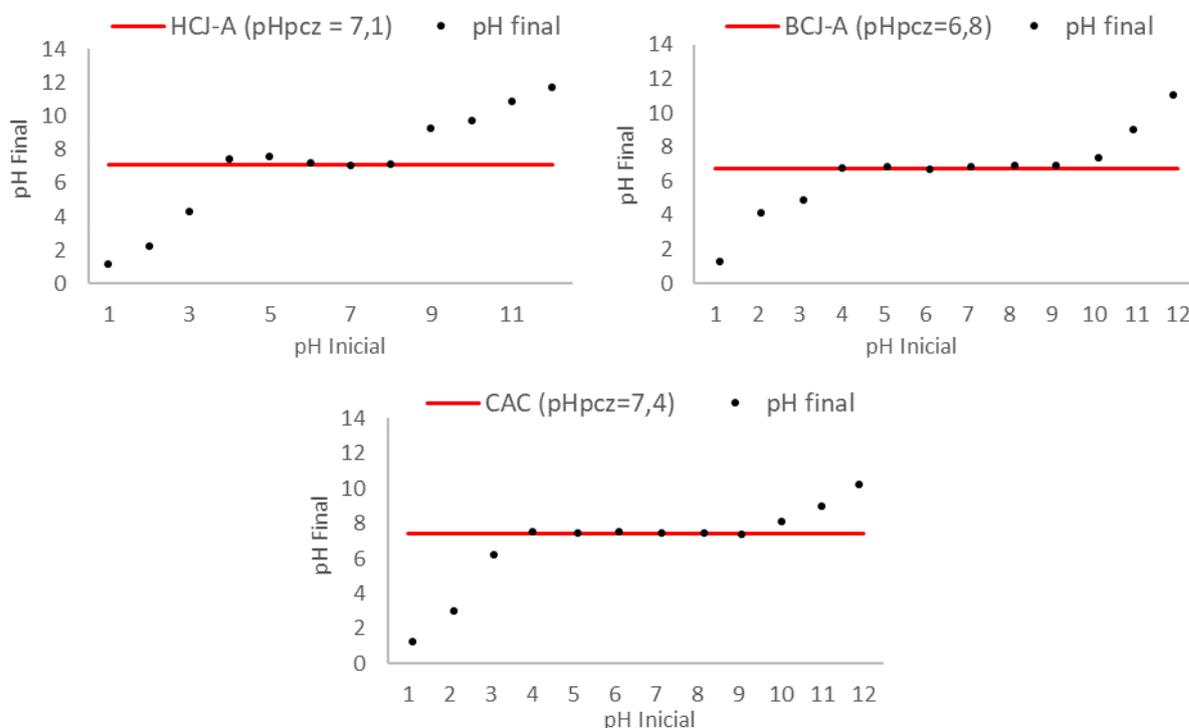


Figura 44. PCZ para as amostras HCJ-A, BCJ-A e CAC.

Hassan *et al.* (2017), na produção de CA a partir de carpetes descartados, obtiveram resultados de pHPcz para os carvões intitulados de CP11, CP12 e CP13 de 6,8; 6,1 e 6,0, respectivamente. Nascimento *et al.* (2014), obtiveram adsorventes a partir da biomassa cascas de pequi, os quais apresentaram valor de pHPcz de 3,4 e 3,9. O objetivo foi avaliar a adsorção de metais potencialmente tóxicos (Cd^{2+} e Pb^{2+}) em soluções aquosas com pH 5. O sistema apresentou eficiência de remoção dos contaminantes acima de 90 %, uma vez que a superfície do material adsorvente estava carregada negativamente, $\text{pH} > \text{pHPcz}$, e os contaminantes apresentam cargas positivas no meio aquoso.

5.14 Cinéticas e ensaios de adsorção para os CA: HCJ-A, BCJ-A e CAC

5.14.1 Cinéticas de adsorção

De acordo com Nascimento *et al.* (2014), as determinações das cinéticas de adsorção são de potencial importância, uma vez que expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida acontece em função do tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais

componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos poros superficiais até as regiões mais internas da partícula. Dito isto, o estudo cinético, ilustrado por meio das Figuras 45-47, foi conduzido com o objetivo de investigar o efeito do tempo de contato no processo de adsorção de PMOL e CAF, bem como comparar a eficiência de remoção para os CA.

Na Figura 45, são apresentados os percentuais de remoção de PMOL e CAF em soluções (100 mg.L^{-1}), para os CA a partir das cinéticas de adsorção. O CA que apresentou maior potencial para remoção de PMOL foi o BCJ-A com $88,38 \% \pm 0,003$, seguido por $87,89 \% \pm 0,003$ do HCJ-A e $68,40 \% \pm 0,005$ para o CAC. Na remoção de CAF o BCJ-A com $99,81 \% \pm 0,003$, HCJ-A $93,32 \% \pm 0,005$ e CAC $71,44 \% \pm 0,005$. A remoção de CAF foi superior à remoção de PMOL.

É possível avaliar que os CA, HCJ-A e BCJ-A, conseguiram remover teores maiores de PMOL e CAF comparados ao CAC, indicando grande potencial de aplicação.

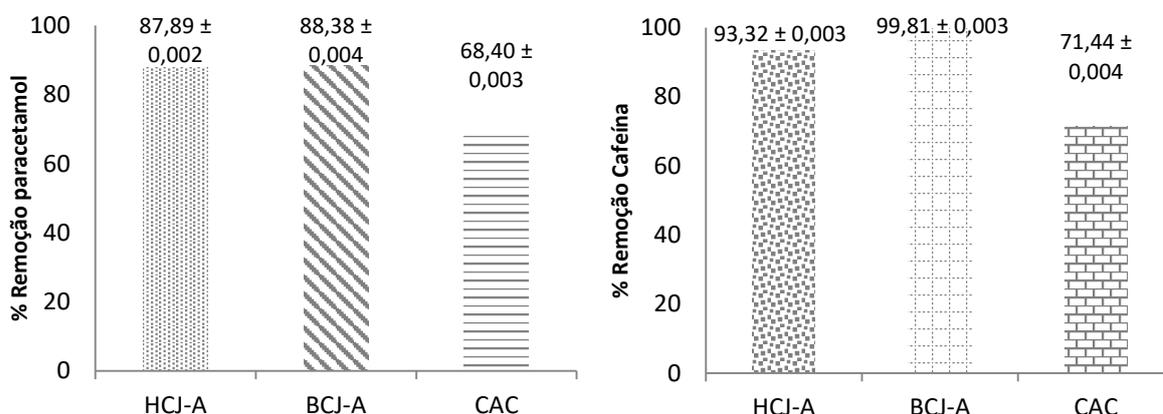


Figura 45. Eficiência de remoção de PMOL e CAF para as amostras dos CA HCJ-A, BCJ-A e CAC.

Nas condições experimentais utilizadas para os CA, ocorreu remoção elevada de ambos os contaminantes, com eficiência aproximada de remoção para PMOL $> 80 \%$, CAF $> 90 \%$, e para a amostra de CAC aproximadamente 70% para ambos os CE.

As curvas das cinéticas de adsorção para os CE, com uso dos CA, são apresentadas nas Figuras 46-47, e indicam que o padrão de decaimento da concentração dos CE se diferenciam entre os CA. Um decaimento acentuado na concentração é identificado nos primeiros 5 min de contato dos CA, sugerindo que o processo de adsorção é favorecido pelas modificações aplicadas na superfície dos adsorventes, como o aumento da área superficial específica e da

porosidade, logo após a adsorção prossegue lentamente até 2,5 h, momento em que o equilíbrio é atingido. O CAC apresentou maior tempo para atingir o equilíbrio, aproximadamente 4,5 h.

Por meio das curvas de cinética de adsorção é possível afirmar que o processo aconteceu rapidamente no início sugerindo que a adsorção tenha ocorrido preferencialmente na superfície do CA, seguida de uma etapa mais lenta, a adsorção intrapartícula (Nascimento *et al.*, 2014). Esta maior adsorção durante a fase inicial das cinéticas de adsorção foi também evidenciada por Vasques Mendonça *et al.* (2018), na adsorção de corante RR2, a partir do uso de carbono ativado, produzido das cascas de jatobá (*Hymenaea courbaril L.*) associados a biofilmes.

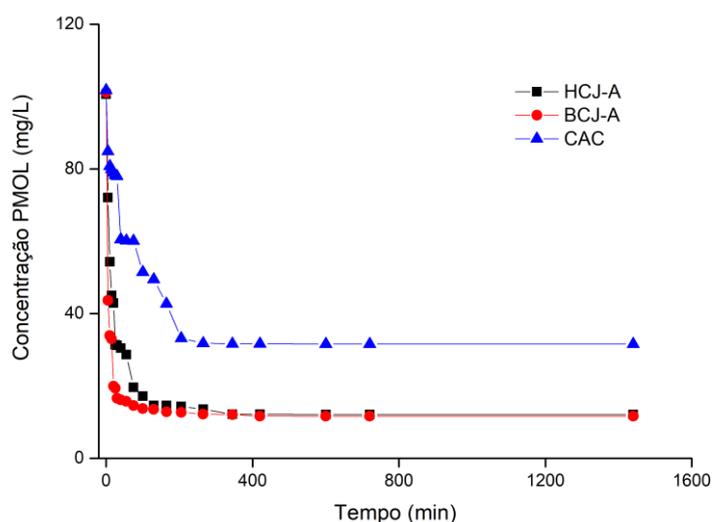


Figura 46. Cinéticas de adsorção de paracetamol para os CA: HCJ-A, BCJ-A e CAC.

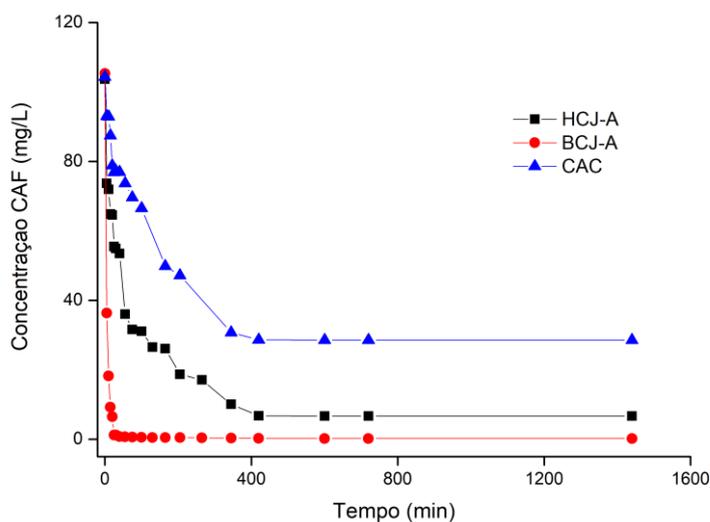


Figura 47. Cinéticas de adsorção de cafeína para os CA: HCJ-A, BCJ-A e CAC.

De acordo com Viotti *et al.* (2019), a adsorção em adsorventes mais microporosos apresenta cinética mais lenta, já em adsorventes mais mesoporosos, acontece de maneira mais rápida. De fato, se a mesoporosidade fosse o fator determinante na cinética de adsorção dos contaminantes, o processo mais rápido seria observado para o biochar ativado, que apresenta maior volume de mesoporos, no entanto foi possível observar, por meio das cinéticas de adsorção, que a evolução dos parâmetros cinéticos de ambos os contaminantes, seguiu o mesmo padrão, sugerindo que nas moléculas de PMOL e CAF, a difusão intrapartícula é dependente do volume de microporos (Galhetas *et al.*, 2014).

Jodeha *et al.* (2016), afirma que eficiência de remoção depende de diferentes fatores e de acordo com Huang *et al.* (2014), o processo de adsorção depende do diâmetro dos poros do adsorvente, e quando o tamanho da molécula do poluente é igual ou inferior ao diâmetro do poro do CA, a eficiência da adsorção aumenta. Essa mesma relação entre a cinética de adsorção e as propriedades texturais do adsorvente foi apresentada por Viotti *et al.* (2019) no estudo de remoção da molécula de diclofenaco, em soluções aquosas, com utilização de CA, produzido a partir de resíduos de cascas da biomassa *Moringa oleífera*, onde o aumento na porosidade do CA proporcionou aumento de aproximadamente 40 % na remoção do CE.

Outro parâmetro apresentado por Mestre *et al.* (2012) faz referência a solubilidade da molécula, onde moléculas que apresentam alta solubilidade, acabam por dificultar a afinidade da molécula em direção à superfície do adsorvente. Nesse sentido, o fato do processo de adsorção da CAF ocorrer mais lentamente esteja relacionado à sua maior solubilidade (30 g.dm^{-3}), quando comparada a solubilidade do PMOL ($17,39 \text{ g.dm}^{-3}$). Por outro lado, a maior remoção de CAF, parece indicar um acondicionamento mais eficiente desta molécula nas superfícies dos CA, devido a sua menor dimensão, quando comparadas as menores dimensões do PMOL (Granberg *et al.*, 1999).

5.14.2 Ensaio de adsorção

5.14.2.1 Efeito da concentração inicial das soluções na remoção dos CE

O efeito da concentração inicial (C_i) das soluções dos CE foi aplicado a fim de verificar a influência na remoção dos CE em função do aumento da concentração das soluções (Figura 48). A remoção de ambos os CE diminuíram com o aumento da concentração inicial de acordo com o CA utilizado, 45,31 % no BCJ-A, 37,70 % no HCJ-A e 64,25 % no CAC e para a CAF,

25,80 % com uso do BCJ-A, 55,38 % com HCJ-A e 57,19 % com CAC. À medida que os sítios ativos das superfícies dos CA são preenchidos e a adsorção ocorre em monocamadas, as remoções dos CE disponíveis no meio diminuem.

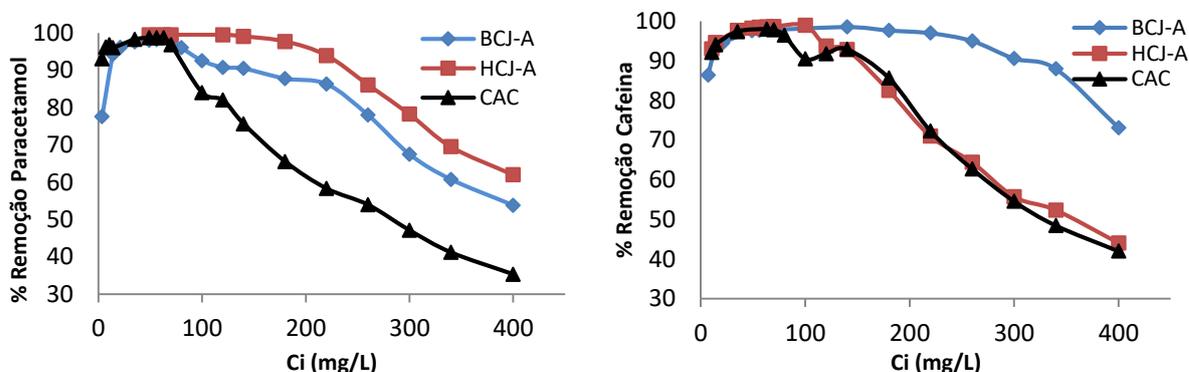


Figura 48. Efeito da concentração inicial na remoção de PMOL e CAF pelos CA: HCJ-A, BCJ-A e CAC.

O efeito de elevação da concentração inicial do adsorbato e consequente decaimento na remoção do contaminante em função da ocupação dos sítios ativos do CA foi também evidenciado por Carvalho *et al.* (2008), no estudo da remoção de corante reativo laranja 16 (RL 16) a partir de solução aquosa e uso de carvão mineral e zeólita sintética.

Desta forma os estudos para as isotermas de adsorção dos CE, PMOL e CAF, seguiram os parâmetros da Figura 49.

5.14.2.2 Isotermas de adsorção

Por meio das isotermas de adsorção foi possível observar a relação de equilíbrio do adsorbato no adsorvente e na solução. Os parâmetros de ajuste dos modelos de isotermas para os contaminantes PMOL e CAF são apresentados nas Tabelas 23-24.

De acordo com a classificação de Giles *et al.* (1960), as isotermas de adsorção para os CE, PMOL e CAF, podem ser classificadas como do tipo L-II (de *Langmuir*), indicando uma curvatura, devido a diminuição da disponibilidade de sítios ativos (saturação). A afinidade do adsorvente pelo adsorbato ocorre em sítios específicos (Sposito, 2008; Hameed *et al.*, 2008).

Os dados de equilíbrio são ajustados por *Langmuir*, *Freundlich* e *BET* usando o software *OriginLab* 8.0 (Figuras 49-52). Os modelos foram usados em formato não-linear e foram avaliados pela análise de seus parâmetros (Tabelas 23-24).

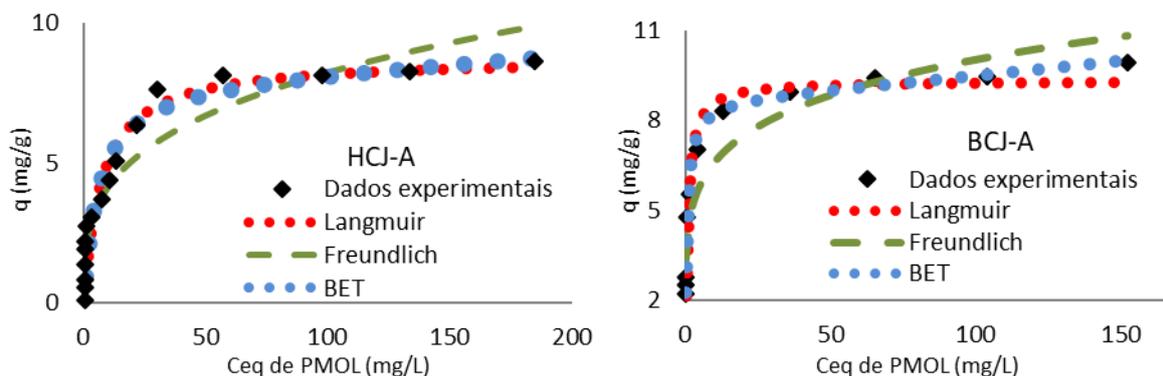


Figura 49. Modelos de isotermas de *Langmuir*, *Freundlich* e *BET*, ajustadas aos dados de equilíbrio do CE PMOL para as amostras HCl-A e BCJ-A.

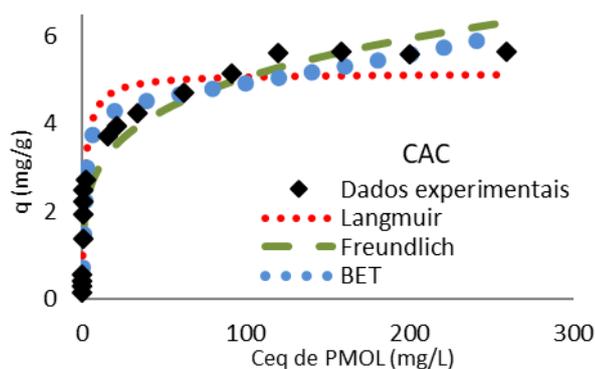


Figura 50. Modelos de isotermas de *Langmuir*, *Freundlich* e *BET* ajustadas aos dados de equilíbrio do CE PMOL para amostra CAC.

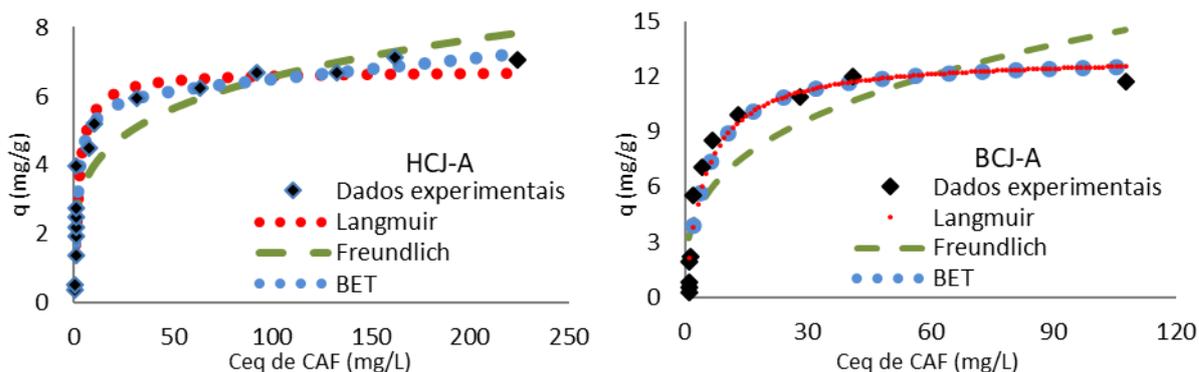
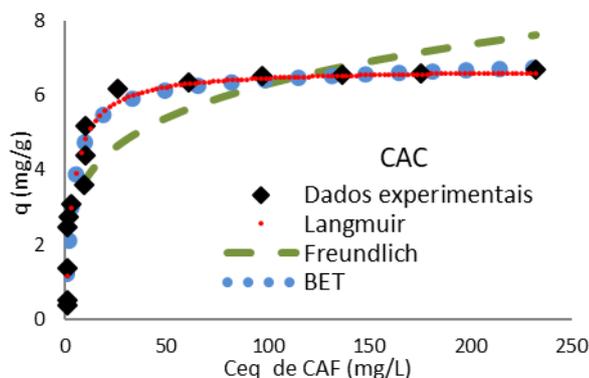
Por meio das Figuras 49-52, foi possível identificar que o modelo de *Langmuir* melhor se ajustou aos dados experimentais na remoção dos CE, apresentando valor para r^2 mais próximo da unidade (Tabelas 23-24). Para todos os ensaios de adsorção, o modelo de *Freundlich* revelou ajuste dos dados experimentais com r^2 distante da unidade e Q_{\max} inferior, quando comparado ao modelo de *Langmuir*. Assim, para permitir a comparação dos resultados de todos os sistemas estudados, foi selecionado o modelo de *Langmuir*.

A partir dos dados de adsorção, foi possível identificar que o comportamento dos adsorventes são semelhantes para cada molécula dos CE. No caso do PMOL a capacidade de adsorção do HCl-A e do BCJ-A, são superiores ao CAC. Os valores de Q_{\max} para o BCJ-A foi de $9,32 \pm 0,22 \text{ mg.g}^{-1}$, HCl-A $8,74 \pm 0,43 \text{ mg.g}^{-1}$ e CAC $5,13 \pm 0,22 \text{ mg.g}^{-1}$. Já os resultados para CAF evidenciam que o BCJ-A apresenta Q_{\max} superior ao HCl-A e CAC. Os valores de Q_{\max} para o BCJ-A, HCl-A e CAC na remoção de CAF foram $13,10 \pm 0,95 \text{ mg.g}^{-1}$; $6,72 \pm 0,33 \text{ mg.g}^{-1}$ e $6,72 \pm 0,26 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 23. Parâmetros dos modelos de isotermas de *Langmuir*, *Freundlich* e BET ajustados aos dados experimentais na adsorção do CE PMOL.

Amostras	Isotermas de Langmuir			Isotermas BET				Isotermas de Freundlich		
	Q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	r ²	Q _b (mg/g)	K _L (L/mg)	K _s (L/mg)	r ²	K (mg ^{1- (1/n)/gL)}	N	r ²
H CJ-A	8,74±0,43	0,13±0,02	0,941	8,02±0,88	5,76±0,001	0,168±0,05	0,939	2,08±0,28	3,36±0,37	0,884
BCJ-A	9,32±0,22	1,20±0,13	0,976	8,69±0,28	8,75±0,001	1,39±0,148	0,985	4,34±0,40	5,51±0,73	0,873
CAC	5,13±0,22	0,57±0,02	0,919	4,47±0,27	0,01±0,001	0,757±0,17	0,938	1,72±0,20	4,28±0,47	0,896

A adsorção de CAF pelo HCJ-A foi menor que a adsorção de PMOL, e a adsorção de CAF pelo BCJ-A foi maior que a adsorção de PMOL (Tabelas 23-24). O Q_{max} encontrado para a adsorção com o uso do HCJ-A, diminuiu de $8,74 \pm 0,43 \text{ mg.g}^{-1}$ na adsorção de PMOL, para $6,72 \pm 0,33 \text{ mg.g}^{-1}$ na adsorção de CAF. Já a adsorção com o uso do BCJ-A, aumentou de $9,32 \pm 0,22 \text{ mg.g}^{-1}$ na adsorção da PMOL, para $13,10 \pm 0,95 \text{ mg.g}^{-1}$ na adsorção de CAF.

Figura 51. Modelos de isotermas de *Langmuir*, *Freundlich* e BET ajustadas aos dados de equilíbrio do CE CAF, para as amostras H CJ-A e BCJ-A.Figura 52. Modelos de isotermas de *Langmuir*, *Freundlich* e BET ajustadas aos dados de equilíbrio do CE CAF, para amostra CAC.

Os resultados indicam que os CA, HCJ-A e BCJ-A, possuem melhor potencial de remoção dos CE que o CAC.

Tabela 24. Parâmetros dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e BET ajustados aos dados experimentais na adsorção do CE CAF.

Amostras	Isotermas de Langmuir			Isotermas BET				Isotermas de Freundlich		
	Q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	r ²	Q _b (mg/g)	K _L (L/mg)	K _s (L/mg)	r ²	K (mg ^{1- (1/n)/gL)}	N	r ²
HCJ-A	6,72±0,33	0,45±0,09	0,891	6,14±0,56	7,07±0,00 1	0,531±0,14	0,893	2,38±0,30	4,55±0,63	0,831
BCJ-A	13,10±0,95	0,20±0,04	0,926	13,10±0,99	3.E ⁻¹⁸ ±0,0	0,201±0,05	0,918	3,23±0,77	3,12±0,65	0,732
CAC	6,72±0,26	0,25±0,04	0,938	6,52±0,56	2E ⁻⁴ ±5E ⁻⁴	0,274±0,07	0,934	2,24±0,33	4,45±0,69	0,811

O pH do meio é um parâmetro importante no processo de adsorção, pois afeta diretamente a quantidade de adsorbato a ser removido do meio (Hasan e Jhung, 2015; Rovani *et al.*, 2014). Além disso, o pH do meio pode influenciar na especiação química dos compostos orgânicos, que pode alterar as propriedades químicas das partículas e seus mecanismos de interação (Zhao *et al.*, 2016). O pH da solução, o pH_{pcz} do material adsorvente e o pKa do adsorbato, contribuem na elucidação dos mecanismos do processo de adsorção (Zhao *et al.*, 2016). O PMOL e CAF são fármacos com características neutras a básicas, apresentam pKa 9,4 e 10,4, respectivamente (Tagliari *et al.*, 2012; Bernal *et al.*, 2017).

A redução da capacidade de adsorção dos CE pelos CA podem ser explicadas, entre outros fatores, pelo pH do meio que foram conduzidos os experimentos, pH = 7. Nesta condição os três CA apresentam cargas positivas nas superfícies, de acordo com os valores de pH_{pzc} iguais a 7,1 para HCJ-A, 6,8 para BCJ-A e 7,4 para o CAC.

Conforme Larous *et al.* (2016), para valores de pH menores que o pKa, as moléculas de PMOL e CAF apresentam ionização diminuída no meio, e de acordo com Bhadra *et al.* (2016), quando o pH do meio é menor que o pka das moléculas as interações que ocorrem são não-eletrostáticas, uma vez que ligações de hidrogênio estão presentes no mecanismo de interação. O mesmo fenômeno corrobora com resultados de diversos trabalhos encontrados na literatura como Zhao *et al.* (2017); Liu *et al.* (2017); Liu *et al.* (2019). Zheng *et al.* (2018), relatam que na tentativa de adsorver contaminantes, em especial o diclofenaco que possui pKa = 4,15, o processo é atenuado em função da repulsão eletrostática ocorrida pelo balanço de cargas da superfície do adsorvente em contato com as substâncias alvo, este comportamento deve-se ao estado de ionização das drogas e à dissociação dos grupos funcionais na superfície do adsorvente com a mudança de pH.

Mestre *et al.* (2007), afirmam que o pH desempenha um papel fundamental no processo de adsorção. Por meio do estudo com CA para adsorção de ibuprofeno, ficou evidente que para valor de pH maior que o valor do pH_{Hpcz}, as superfícies dos carvões ficaram carregadas negativamente e para valor de pH superior ao valor do pK_a do ibuprofeno (4,91), a molécula seria desprotonada. Conseqüentemente, à medida que o pH aumentou para valores superiores a 5, a adsorção de ibuprofeno foi desfavorável, devido à repulsão eletrostática entre o ânion adsorvido e a superfície do CA, que se torna gradualmente mais negativamente carregada. Outro fator, trata-se do mecanismo de adsorção da água, descrito por Müller *et al.* (1998) e Torrellas *et al.* (2015), onde relatam que grupos oxigenados presentes na superfície dos poros do material adsorvente podem alterar drasticamente as características da adsorção. Quando estes grupos estão presentes, interações são formadas entre os sítios ativos e as moléculas de água, que serão adsorvidas promovendo a formação de sítios de nucleação para que outras moléculas de água possam aderir, formando aglomerados tridimensionais na entrada dos poros que podem bloquear a entrada de outros adsorbatos. O mecanismo de adsorção de água tem sido estudado por vários autores, como Mahajan *et al.* (1980); Pendleton *et al.* (1997); Mestre *et al.* (2007).

Apesar de fatores como pH do meio, pH_{Hpcz} dos adsorventes, pK_a das moléculas contaminantes e dos mecanismos de adsorção da água se apresentarem de maneira adversa para os ensaios de adsorção, conduzidos a pH = 7, foi possível identificar que ocorreu adsorção dos CE, PMOL e CAF, conforme dados apresentados nas Tabelas 23-24. Desta forma é possível afirmar que as interações eletrostáticas não se apresentam como o único mecanismo que determina o processo de adsorção.

Desta forma, interações do tipo π - π , dos CE com os anéis aromáticos presentes nas superfícies dos CA são prováveis de ocorrer e contribuem diretamente para o processo de adsorção dos CE (Bhadra *et al.*, 2017). Os resultados deste estudo foram semelhantes aos encontrados por Mendonça *et al.* (2018), na adsorção do corante RR2, utilizando CA associado a biofilme, obtidos a partir da biomassa cascas dos frutos de jatobá, obtendo Q_{max} de 4,068 mg.g⁻¹ e r² de 0,9663, a partir do modelo de *Langmuir* que melhor ajustou os dados experimentais. Os resultados foram comparados com biomassas alternativas disponíveis na literatura apresentados na Tabela 25 e é possível afirmar que os valores de Q_{max} na adsorção de CAF e PMOL é semelhante e até superior.

Tabela 25. Adsorção de produtos farmacêuticos em adsorventes alternativos comparados com esta pesquisa.

Tipo de biomassa	Fármaco	Produção de adsorventes	Parâmetros de adsorção e modelagem	Referências
Resíduos Vegetais	paracetamol	Secagem: 110 °C Peneiramento: 0,63 a 0,75 mm	Langmuir; $Q_{max} = 2,18 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	Villaescusa <i>et al.</i> (2011)
Lodo	diclofenaco, ácido salicílico, ibuprofeno, paracetamol	Pirólise: 800 °C	Langmuir-Freundlich; $Q_{max} = 23,4-26,7$; $Q_{max} = 12,1-15,1$; $Q_{max} = 12,7-12,9$; $Q_{max} = 12,3-15,5$ (mg g^{-1})	Coimbra <i>et al.</i> (2015)
Casca de amêndoa	Amoxicilina	Queima: forno com atmosfera pobre em oxigênio (700 °C, 2 h)	Langmuir; $Q_{max} = 2,5 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	Homem <i>et al.</i> (2015)
Cascas de jatobá	paracetamol; cafeína	HTC a 180 °C; Py/ativação 800 °C	Langmuir $Q_{max}=5,13-9,32$; $Q_{max}=6,72-13,10$ (mg g^{-1})	Esta pesquisa

Fonte: adaptado de Silva *et al.*, (2018).

A aplicação extensiva de CA, em tecnologias de descontaminação, requer uma redução nos custos de produção que podem ser alcançados usando precursores mais baratos e com menor gasto energético, sempre com simulações que se apliquem nos ambientes reais. Portanto, a comunidade científica tem explorado a utilização de resíduos abundantes e renováveis, como materiais de partida para a produção de CA, de baixo custo e alto desempenho. Os ensaios de adsorção deste estudo foram realizados em batelada e as soluções de PMOL e CAF com concentrações de 100 mg.L^{-1} . Estas concentrações não estão no campo realístico, uma vez que os CE, PMOL e CAF, são encontrados em matrizes aquosas reais em níveis de concentração da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ – ng.L^{-1} . Dessa forma, concentrações semelhantes podem ser encontradas em sistemas de pré-concentração desses CE na indústria e no ambiente, ampliando desta forma a utilização dos CA.

5.15 Prospecção, isolamento e crescimento dos MO

5.15.1 Aquisição das amostras de CE e avaliação do crescimento na presença dos CE

Foi coletado 50 mL de água do lago Paranoá (Brasília-DF) nas coordenadas geográficas 15,740962S e 47,881235°, para isolamento dos microrganismos em meio mínimo de sais e suplementado com os CE. A partir do crescimento e obtenção dos isolados puros, intitulados de isolados ambientais V3, uma curva de crescimento por contagem de unidades formadoras de colônias (U.F.C.) foi avaliada, em temperatura ambiente e menor tempo (Figura 53).

Os fatores tempo e temperatura influenciaram o crescimento das bactérias (isolado ambiental V3) deste estudo e este resultado foi semelhante ao encontrado por Ali *et al.* (2019), na caracterização de uma estirpe degradadora de dibenzofurano por bactérias do gênero *Pseudomonas e klebsiella*, onde a 25 °C, pH 7 e 96 h, o crescimento das bactérias se apresentou eficiente e, portanto, satisfatório.

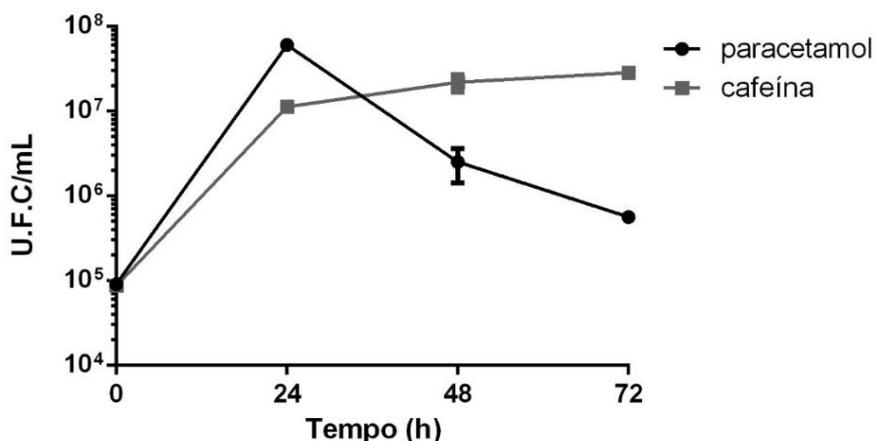


Figura 53. Curva de crescimento do isolado ambiental V3 na presença de PMOL e CAF como fontes de carbono por 72 h.

Tsuji *et al.* (1982), estudaram os efeitos da temperatura, do pH e do tempo no crescimento de oito espécies de bactérias não-fermentativas, entéricas e não-glicídicas, de bastonetes gram-negativos. *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Serratia marcescens*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Acinetobacter calcoaceticus* foram as espécies que apresentaram crescimento nas condições de menor temperatura e tempo, resultados estes semelhantes a este estudo.

As bactérias (isolado ambiental V3) são potenciais biodegradadoras dos CE, uma vez que nas condições dos ensaios, os fármacos se apresentam como única fonte de carbono e energia para o metabolismo dos MO, assim, na presença de crescimento microbiológico, há necessariamente a biodegradação dos fármacos pelo consumo.

Estes resultados corroboram com o trabalho de Gusseme *et al.* (2011) em seus experimentos em batelada, onde verificaram o crescimento de duas linhagens degradadoras de fármacos, identificadas como *Delftia tsuruhatensis* e *Pseudomonas*, onde as bactérias foram colocadas em soluções com concentrações de 100 µg.L⁻¹ de paracetamol, entretanto o crescimento variou de 1 a 75 dias.

De acordo com Gokulakrishnan *et al.* (2005), estudos sobre biodegradação de cafeína não foram relatados até 1970, provavelmente porque era considerada tóxica para as bactérias. Em concentrações superiores a 2,5 g.L⁻¹ no meio, verificou-se a inibição do crescimento de muitas espécies bacterianas. Gokulakrishnan *et al.*, (2005), relatam que existe algumas espécies de bactérias capazes de biodegradar cafeína do meio, como exemplo *Pseudomonas* e *Klebsiella*.

5.15.2 Avaliação da fixação do isolado ambiental na superfície dos CA

A MEV foi empregada visando avaliar a utilização do adsorvente BCJ-A o qual apresentou os melhores resultados na adsorção dos CE, como suporte para o crescimento e desenvolvimento de biofilme do isolado ambiental V3, conforme metodologia apresentada nas seções 4.5.6 e 4.8. As Micrografias podem ser visualizadas por meio da Figura 54. Foi possível confirmar a grande quantidade de MO aderidos na superfície do material adsorvente, bem como mudanças na sua morfologia, que se apresentam como *cocos* e *bacilos* com dimensões aproximadas de 2 µm de comprimento (Figura 54).

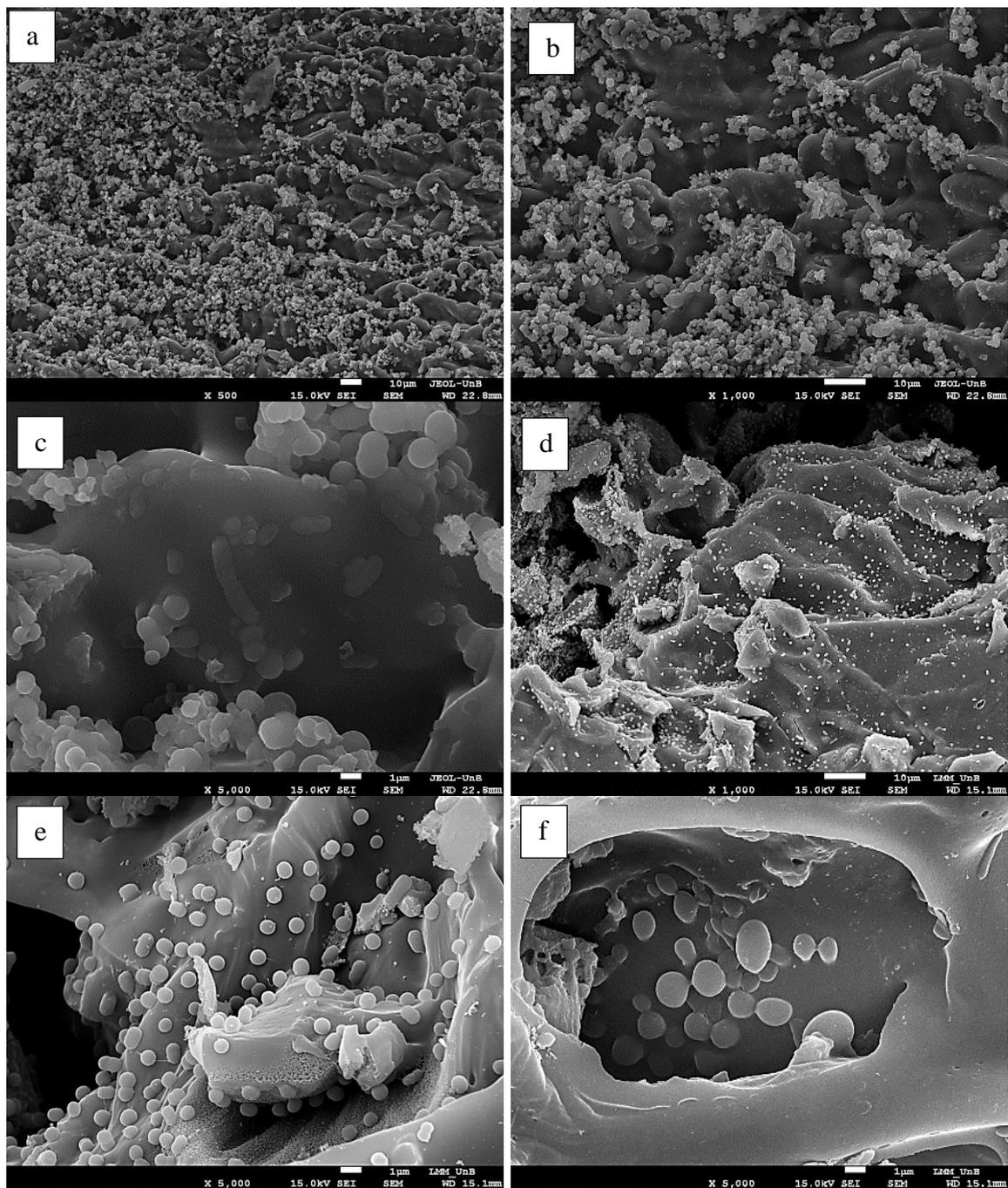


Figura 54. MEV dos biofilmes de isolado ambiental V3, aderidos à superfície do BCJ-A com ampliações/*escala: 500x/escala 10 µm (a), 1000x/escala 10 µm (b), 5000x/escala 1 µm (c), 1000x/escala 10 µm (d), 5000x/escala 1 µm (e) e 5000x/escala 1 µm (f). (*conforme barra que consta no rodapé de cada micrografia).

Segundo Mendonça *et al.* (2018), biofilmes são formados por comunidades de microrganismos coesos em uma matriz de polímeros extracelulares. Vasques (2012) e Mello (2007), afirmam que o biofilme é formado e aderido numa superfície suporte, que apresenta comportamento extraordinário nos processos naturais e de grandiosa importância nas aplicações de processos tecnológicos, como sugerido neste estudo.

Os biofilmes aderidos nas superfícies do BCJ-A são capazes de suportar os MO com maior eficiência e estabilidade, favorecendo a formação de sistemas combinados que apresentam elevada eficácia no processo de remoção dos CE, PMOL e CAF (Alabadi *et al.* 2015; Perrich 2018. De acordo com Michalak *et al.* (2013), a utilização de um sistema combinado de carvão ativado com microrganismos (CA-MO), apresenta inúmeras vantagens, pois aproveita a capacidade de adsorção do CA, com a capacidade de remoção dos CE por parte dos MO, e desta forma estes processos combinados resultam em mais biomassa removida do meio e desta forma possuem maior capacidade para reter poluentes, quando comparados aos processos convencionais.

Mendonça *et al.* (2018), no estudo da adsorção de contaminação presente em efluentes, a partir do uso de carvão ativado como suporte para microrganismos na formação de biofilmes, afirma que o processo de inoculação leva os MO a preencherem os espaços disponíveis e formar uma superfície viva que atua como força motriz no processo de adsorção, promovendo a degradação biológica do poluente orgânico à medida que o contaminante adere eletrostaticamente à camada microbiana.

Bó *et al.* (2019), avaliaram a formação de biofilmes de fungos, do gênero *Aspergillus* e bactérias do gênero *Pseudomonas* suportados na superfície de CA com objetivo de biorremediar CE, onde afirmaram que os efeitos do processo de ativação do adsorvente, promoveu na superfície do CA um aspecto oxidado com a ampliação dos poros, conferindo estabilidade e, portanto, desenvolvimento propício para os biofilmes.

5.16 Avaliação do processo de remoção dos CE

5.16.1 Análise de carbono orgânico total (COT)

A avaliação da eficiência no processo de adsorção, bem como de bioadsorção/biodegradação dos CE, utilizando o BCJ-A e o sistema combinado (CA-MO), com biofilmes das bactérias do isolado ambiental V3 aderidos a superfície, foi realizada por meio da análise COT (Carbono Orgânico Total), realizada no equipamento TOC-L CPH/CPN da Shimadzu. As Figuras 55-56 apresentam os comportamentos cinéticos de adsorção e adsorção/biodegradação dos CE (sistema CA-MO). O comportamento cinético de adsorção, bem como de bioadsorção/biodegradação para um período de 48 h são apresentados nas Figuras 55-56. Foi possível visualizar remoções potenciais em ambos os sistemas, com remoções

ligeiramente maiores para o sistema com o CE cafeína em relação ao sistema com a presença do CE paracetamol.

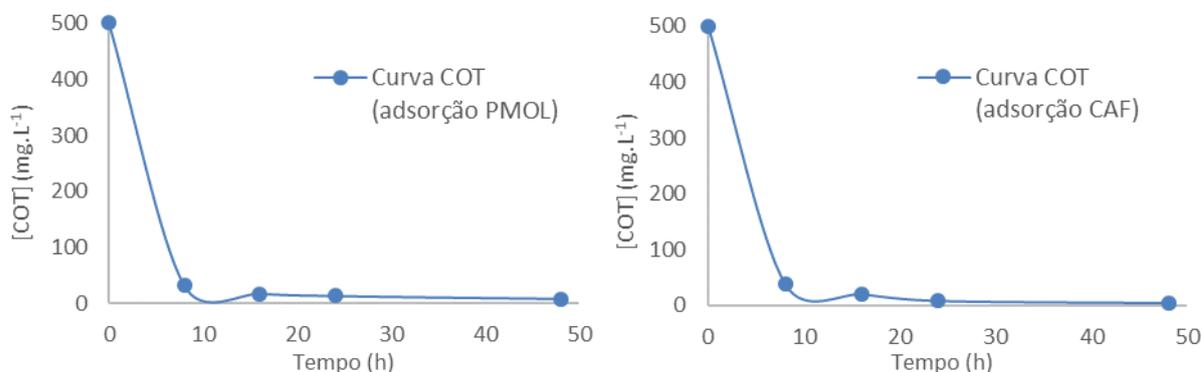


Figura 55. Curva de decaimento COT - adsorção dos CE, paracetamol e cafeína (500 mg.L⁻¹) em função do tempo.

Na adsorção dos CE, ocorreu remoção de 98,52 % de PMOL e 98,98 % de CAF (Figura 55).

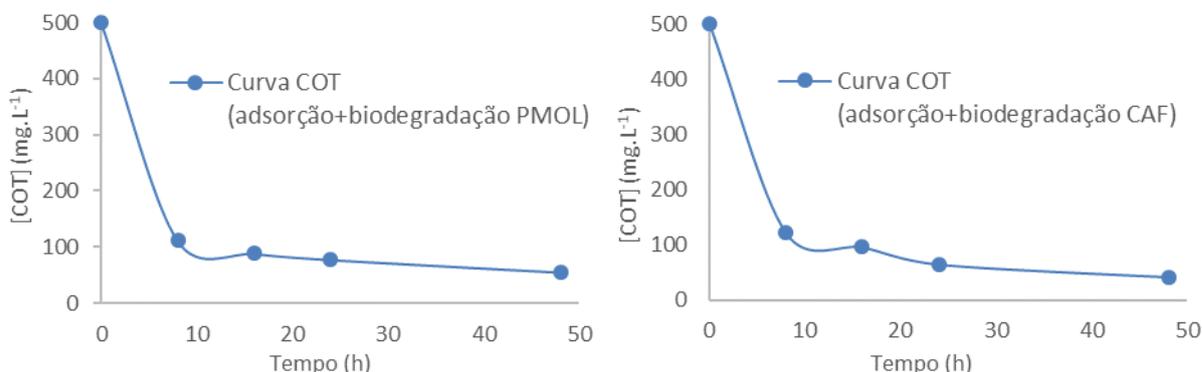


Figura 56. Curva de decaimento COT – bioadsorção/biodegradação dos CE, paracetamol e cafeína (500 mg.L⁻¹) em função do tempo.

O sistema CA-MO apresentou remoções de 88,94 % para o PMOL e 91,76 % para o CAF, resultados estes menores quando comparados as remoções realizadas no sistema que utilizou apenas a adsorção para remoção dos CE, o que pode significar a presença de metabólitos oriundos da biodegradação dos CE pelo biofilme. Estes resultados foram comparados aos disponíveis na literatura para remoções avaliadas pela medida de COT, bem como por avaliados por outros métodos analíticos.

Vasques (2012), no estudo de caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes têxteis, empregou o uso de

reator biológico para biodegradar corantes e, segundo o comportamento cinético de biodegradação, por COT, foi possível identificar uma remoção de 74,98 % do corante analisado.

No estudo de Vasques Mendonça *et al.* (2018) para medir a remoção de matéria orgânica por degradação biológica, foi feita uma análise de COT, que resultou em desempenho favorável na remoção do corante RR2 onde o COT inicial na solução sintética correspondeu a 86,1 mg.L⁻¹ e uma remoção total de 94,4 %. Pelas análises de COT verifica-se que a quantidade de carbono orgânico no efluente diminuiu e indica atividade microbiana.

Já Bó *et al.* (2019), avaliou o crescimento de fungos, do gênero *Aspergillus*, e bactérias do gênero *Pseudomonas* suportadas em CA produzidos de jatobá do cerrado, aplicados em meios contendo ácido acetilsalicílico (AAS) como fonte de carbono. As amostras coletadas passaram por uma análise de UV-Vis, sendo medida suas absorvâncias e constatado que a remoção do CE foi satisfatória, confirmando que os MO são capazes de remover o contaminante do meio aquoso.

Li *et al.* (2017), utilizaram *E. coli* para remover quatro CE e produtos para cuidados pessoais. Os pesquisadores evidenciaram que a biodegradação dos CE, PMOL e CAF, foram eficazes, com remoção de 48,8 % de PMOL e 46,5 % para o contaminante CAF, no entanto o período total de condução dos experimentos foi de 4 meses, bem diferente do sistema CA-MO que foi necessário apenas 48 h e apresentou remoções acima de 90 % para os CE.

Lin *et al.* (2010), no estudo do potencial de biodegradação e adsorção de PMOL e CAF, propranolol e acebutolol em ambientes aquosos e escala laboratorial, observaram que a adsorção dos contaminantes foi insipiente, no entanto, quando aplicado à sistemas combinados de adsorvente com MO, adsorventes estes obtidos a partir de sedimentos enriquecidos do ambiente aquático do próprio estudo, o processo se apresentou otimizado. Em 13 dias, o sistema combinado de adsorção com MO aderidos a superfície, removeu 100 % do PMOL, enquanto que o sistema apenas com adsorventes, alcançou redução de apenas 30 %. Já para a concentração de CAF no sistema com o uso somente dos adsorventes, diminuiu 76 % em 13 dias, e posteriormente permaneceu estável, enquanto no sistema que combinou adsorção e biodegração, 100% da CAF foi removida no 4º dia.

Pode-se concluir que os processos de adsorção, bem como de bioadsorção/biodegração aplicados na remoção de CE, apresentaram resultados potencialmente satisfatórios, em tempos relativamente curtos (Figuras 55-56), o que denota que o BCJ-A é de aplicação eficiente e ótimo suporte para formação de biofilme.

5.16.2 Análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A CLAE foi utilizada como técnica complementar à COT, a fim de quantificar a concentração da molécula de CAF, detectar possíveis metabólitos formados durante o processo de bioadsorção do sistema CA-MO e desta forma avaliar e comparar o quanto os dois sistemas, adsorção e CA-MO, removeram do CE. A partir dos resultados fornecidos por CLAE, foi possível estimar as concentrações de CAF no sistema de adsorção, bem como no sistema CA-MO. Por meio dos cromatogramas, Figuras 57-58, foi possível estimar as concentrações de CAF, dados também apresentados nas Tabelas 26-27.

Tabela 26. Adsorção de cafeína no CA BCJ-A.

alíquotas	tempo (h)	Concentração cafeína (mg.L ⁻¹)	remoção (%)	aplicação tecnológica
1	0	500	0	
2	8	86,2	82,76 ± 0,003	
3	16	72,5	85,50 ± 0,002	Sistema de adsorção
4	24	66,7	86,66 ± 0,003	
5	48	55,1	88,98 ± 0,006	

Conforme os resultados apresentados na Tabela 26 para adsorção do CE CAF, no período de 48 h, foi possível identificar que houve remoções potenciais do sistema de adsorção com uso do CA BCJ-A, chegando a remoções de 88,98 % ± 0,006.

O perfil cromatográfico da remoção de CAF por adsorção apresentou picos durante a corrida cromatográfica no tempo de 4,61 min ± 0,003 (Figura 57).

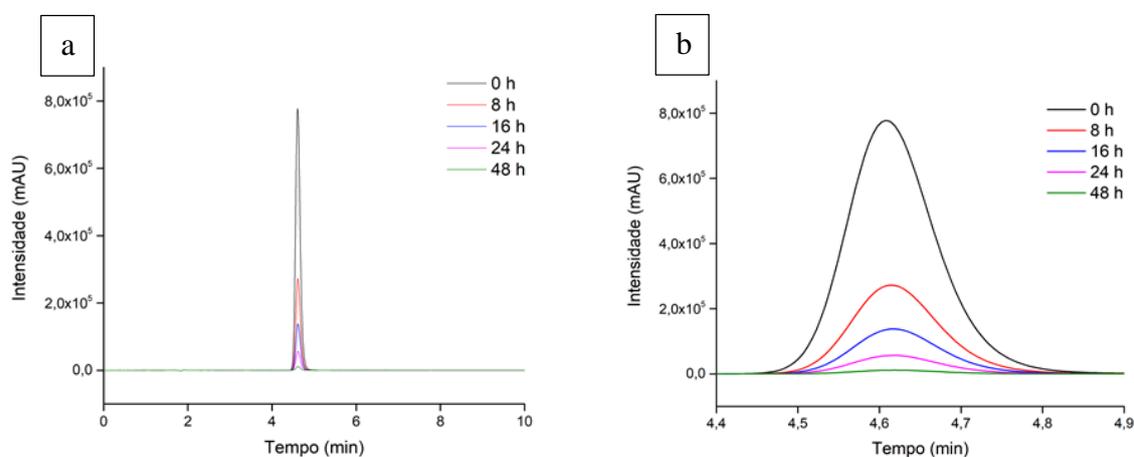


Figura 57. Cromatogramas em função do tempo para adsorção do CE CAF (500 mg.L⁻¹), por BCJ-A. a) intervalo de tempo de 0 a 10 min; b) intervalo de tempo de 4,4 a 4,9 min.

O comportamento da remoção do contaminante cafeína com uso do sistema CA-MO encontra-se na Figura 58 e por meio da Tabela 27 é possível identificar que houve maior remoção de cafeína, quando comparado com o sistema que se utilizou apenas adsorção como mecanismo de remoção.

O sistema CA-MO foi responsável por remover $99,65\% \pm 0,001$, apresentando-se como a melhor rota tecnológica para bioadsorver o CE CAF do meio (Tabela 27) e que diferentemente do sistema de adsorção, a associação do CA-MO no sistema combinado pode ser regenerada através da degradação do PMOL e CAF ao longo do tempo de tratamento biológico.

Tabela 27. Bioadsorção de cafeína no sistema combinando (CA-MO), produzido neste estudo.

alíquotas	tempo (h)	Concentração cafeína (mg.L ⁻¹)	remoção (%)	aplicação tecnológica
1	0	500	0	Sistema combinado CA-MO (adsorção + biodegradação)
2	8	65,3	$86,94 \pm 0,025$	
3	16	21,1	$95,78 \pm 0,003$	
4	24	4,49	$99,10 \pm 0,002$	
5	48	1,74	$99,65 \pm 0,001$	

Os cromatogramas da Figura 58, corroboram com os resultados apresentados na Tabela 27. Nos tempos de 0, 8, 16, 24 e 48 h, picos foram identificados na corrida cromatográfica no tempo 4,61 min. A Figura 58 (c), apresentou picos distintos nos tempos de 1,67 e 1,90 min de corrida cromatográfica os quais provavelmente estejam relacionados a moléculas oxidadas, um possível metabólito secundário, produto da biodegradação do CE CAF. Estes resultados indicaram capacidade de metabolização da cafeína pelo biofilme em estudo. De modo geral, o elevado decréscimo dos CE durante as 48 h de experimento possivelmente esteve associado à presença de comunidades de microrganismos que estariam utilizando esse composto como fonte de carbono e energia e formando como produto (s) metabólito (s) que se apresentam como molécula (s) mais oxidadas que o CE de origem, cafeína.

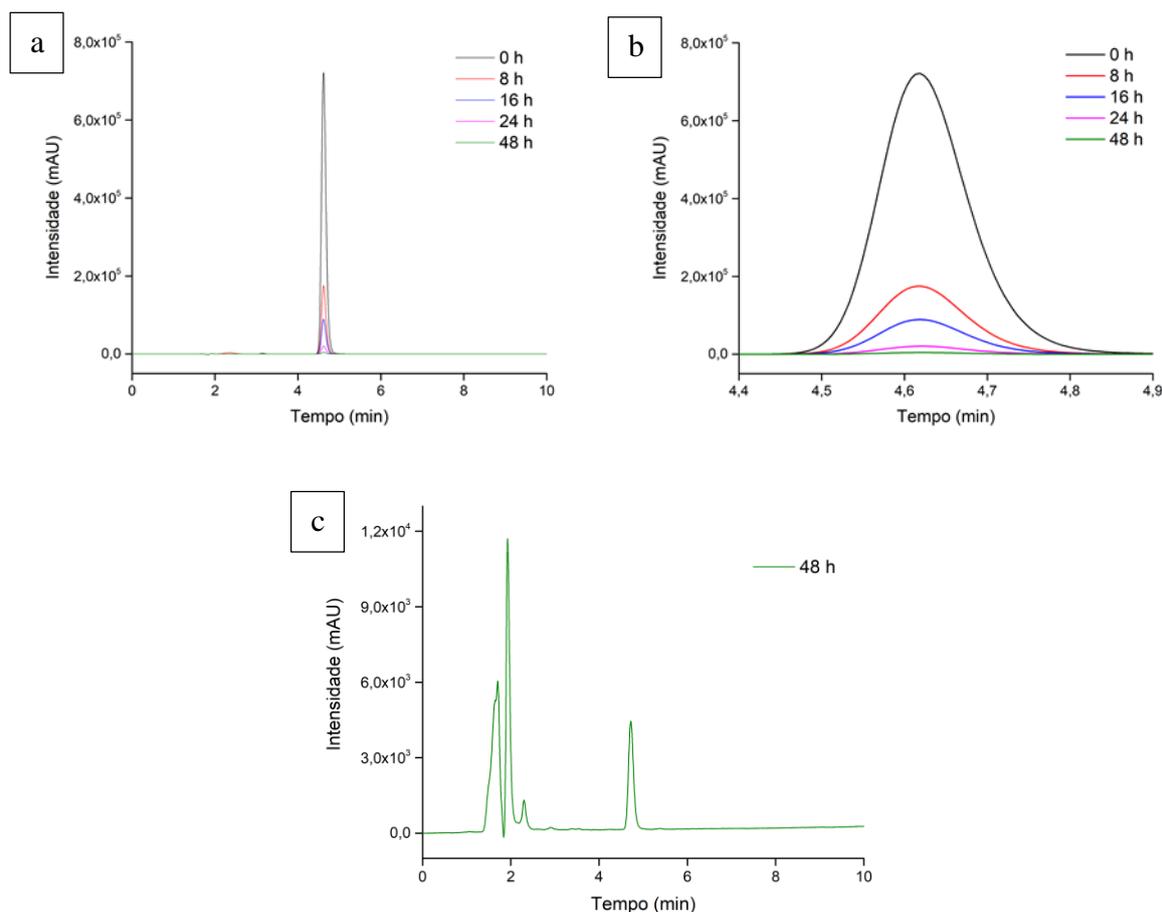


Figura 58. Cromatogramas em função do tempo para bioadsorção do CE CAF (500 mg.L⁻¹), no sistema combinado (CA-MO). a) intervalo de tempo de 0 a 10 min; b) intervalo de tempo de 4,4 a 4,9 min e c) cromatograma para tempo 48 h no intervalo de tempo de 0 a 10 min.

No estudo de Fernandes *et al.* (2018), na degradação do herbicida atrazina por microrganismos *Pseudomonas sp.* e *Achromobacter sp.*, isolados de solo agrícola brasileiro e analisados por CLAE, foi possível identificar que o sistema com *Pseudomonas sp.* diminuiu 64% da concentração de atrazina nas primeiras 6 h de incubação, já o isolado *Achromobacter sp.* mostrou perfil de degradação diferente. Uma diminuição significativa na atrazina ocorreu após 48 h de incubação (39 %) e ainda foi possível detectar a atrazina até 4 dias após o início do processo degradativo.

Erba *et al.* (2012), na remoção dos CE diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno e paracetamol em filtro ecológico seguido por filtro de carvão granular biologicamente ativado, conseguiram remoções acima de 80 % para todos os contaminantes analisados. Este estudo alerta para persistência destes compostos na água e apresenta os riscos associados à presença destes no meio ambiente, uma vez que são usados largamente pela população.

No trabalho de Vasques Mendonça *et al.* (2018) já citado anteriormente, a remoção do contaminante pelo sistema aplicado foi de 90 %.

No trabalho de Bó *et al.* (2018), também citado anteriormente, a remoção do contaminante utilizando sistema combinado foi 54 % mais eficiente que o sistema utilizando apenas a adsorção como mecanismo de remoção.

Comportamentos semelhantes foram também identificados em outros estudos de remoção de contaminantes emergentes, como descrito por Ferreira *et al.* (2015) com o anti-inflamatório paracetamol; Essandoh *et al.* (2015) para ácido salicílico; Franco *et al.* (2017) para amoxicilina e Wong *et al.* (2018), para o ácido acetilsalicílico.

Tanto o sistema de adsorção, que utilizou apenas o BCJ-A, quanto o sistema CA-MO, apresentaram eficiência na remoção do contaminante cafeína do meio. O contaminante aplicado e monitorado em ambos os sistemas, foi removido com média de 88,98 % no sistema de adsorção e 99,65 % no sistema CA-MO. O sistema CA-MO colaborou de forma positiva para a remoção do contaminante cafeína do meio, portanto uma viável e promissora alternativa em tratamento, além de apresentar inúmeras vantagens, pois aproveita a capacidade de adsorção do CA, com a capacidade de retenção e posterior biodegradação do contaminante por parte dos MO.

As aplicações dos sistemas no ambiente industrial são promissoras, uma vez que apresentam diversidade estrutural, possibilidade de produção em larga escala e a partir de fontes renováveis, são biodegradáveis, portanto sustentáveis.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6 Conclusões e perspectivas

Os compostos farmacológicos representam uma classe emergente de contaminantes ambientais utilizados intensivamente na medicina humana e veterinária. Esses compostos químicos são designados por terem uma especificidade de ação, além de sua capacidade de persistência no corpo humano. As grandes preocupações da presença desses fármacos residuais na água são os potenciais efeitos adversos para a saúde humana, animal e de organismos aquáticos de diferentes níveis tróficos. Nesse sentido, é importante o desenvolvimento de tecnologias viáveis e sustentáveis para mitigar as concentrações destes contaminantes presentes principalmente nos ambientes aquáticos.

Desta forma, a produção de novos materiais adsorventes a partir de resíduos agroindustriais desponta por se apresentarem abundantes na natureza, bem como apresentarem características físico-químicas e químicas promissoras. As cascas dos frutos do jatobá foram analisadas e possuem potencial utilização como matéria-prima precursora para a produção de novos materiais adsorventes. Entre seus principais constituintes, o teor de lignina se destaca com 49,2 %. Por intermédio da análise de TG foram identificadas fases distintas de decomposição, atribuídas à degradação dos principais constituintes: hemicelulose, celulose e lignina. Na DRX foi identificado um pico específico que corresponde à cristalinidade da celulose, constituinte das cascas do jatobá. Os espectros de FTIR da biomassa lignocelulósica, apresentaram grupos funcionais estruturais da celulose, hemicelulose, lignina e extrativos. Mediante as micrografias de MEV, foi possível observar uma superfície compacta, regular e a presença de sulcos celulósicos fibrosos.

Os processos de HTC e Py apresentaram resultados promissores na carbonização das cascas dos frutos do jatobá, bem como nos rendimentos do HCJ-A e BCJ-A. Por meio da análise elementar foi possível visualizar a fixação de C e a diminuição no teor de H, O e na razão H/C. As carbonizações aplicadas aprimoraram as propriedades dos materiais e mediante os espectros na região do infravermelho foi possível visualizar ausência de bandas identificadas no material precursor. O HCJ-A e BCJ-A foram ativados com uso de vapor d'água e apresentaram rendimentos em aproximadamente 40 % e áreas superficiais de 563,72 m².g⁻¹ e 702,67 m².g⁻¹ respectivamente e o CAC apresentou 608,65 m².g⁻¹. O BCJ-A apresentou área superficial superior ao CAC. Mesmo após aplicação de tratamento térmico nos CA, a aplicação de Boehm possibilitou identificar presença de grupos funcionais ácidos e básicos na superfície que podem participar na adsorção dos CE. Após a carbonização e ativação, os adsorventes apresentaram

superfícies irregulares, heterogêneas e com aberturas na superfície de diferentes tamanhos e formas, conforme micrografias de MEV. Os resultados obtidos para as cargas de superfície dos adsorventes na determinação do pH_{pcz}, evidenciam que os adsorventes são indicados para a remoção de compostos aniônicos.

A partir das curvas de cinética e isotermas de adsorção dos CE, os três CA removeram mais CAF que PMOL do meio. O HCJ-A e BCJ-A, apresentaram maior eficiência na remoção de PMOL e CAF quando comparado ao CAC. As cinéticas sugerem que as interações, adsorbato e adsorvente, foram rápidas e preferencialmente na superfície do material adsorvente, seguida de uma etapa mais lenta, adsorção intrapartícula. O modelo de *Langmuir* melhor ajustou os dados experimentais para os três adsorventes na adsorção de CAF e PMOL, portanto a aplicação dos novos materiais adsorventes em um sistema real é potencial, uma vez que as concentrações encontradas em sistemas reais se apresentam nas escalas de $\mu\text{g.L}^{-1}$ - ng.L^{-1} .

Avaliando o crescimento das cepas dos isolados ambientais V3, conclui-se que na presença dos CE, o meio é propício ao crescimento das colônias de bactérias, as quais estariam utilizando esses compostos como fonte de carbono e energia. As micrografias de MEV revelam a grande quantidade de MO aderidos na superfície do material adsorvente, utilizado como suporte para o crescimento e desenvolvimento de biofilme do isolado ambiental V3, bem como mudanças na morfologia dos MO, que se apresentam ora como *cocos*, ora como *bacilos*.

Pode-se concluir que os processos de adsorção, bem como de bioadsorção/biodegradação aplicados na remoção dos CE, PMOL e CAF, apresentaram resultados potencialmente satisfatórios, o que denota que o material adsorvente produzido é de aplicação eficiente e ótimo suporte para formação de biofilme e que a aplicação do sistema CA-MO despontou na remoção do contaminante cafeína do meio com 99,65 %. O sistema combinado CA-MO surge como ferramenta tecnológica viável e alternativa com a atuação de microrganismos que metabolizam tais CE, os quais são preocupantes por apresentarem-se de complexa remoção aos atuais processos convencionais de tratamentos. A utilização conjunta de um sistema combinado de carvão ativado com microrganismos, apresenta inúmeras vantagens, pois aproveita a capacidade de adsorção do CA, com a capacidade de retenção e posterior biorremediação do contaminante por parte dos MO, promovendo assim a capacidade de liberação de sítios ativos na superfície do CA a medida que os compostos orgânicos forem biodegradados via metabolismo microbiano. As aplicações dos sistemas no ambiente industrial são promissoras, uma vez que apresentam possibilidade de produção em larga escala, são de fontes renováveis, biodegradáveis, portanto sustentáveis.

A partir dos resultados e conclusões obtidas, novos estudos para a compreensão dos mecanismos de adsorção e biodegradação dos CE pelos MO aqui propostos constituem as perspectivas deste trabalho.

- Realizar o estudo cinético do processo de bioadsorção por meio de ajustes de modelos apresentados na literatura aos dados experimentais;
- Obter dados experimentais para a adsorção, bem como para bioadsorção dos contaminantes emergentes, PMOL e CAF, em uma coluna de leito fixo com fluxo contínuo, a partir dos novos materiais adsorventes;
- Identificação e quantificação dos metabolitos secundários formados pela biodegradação dos CE, bem como predizer as vias de biodegradação envolvidas no processo;
- Aprofundamento do estudo dos biofilmes, identificando-se os microrganismos presentes, em nível de espécie, a partir do sequenciamento genômico dos isolados ambientais V3 e desta forma, indicar quais os possíveis genes estariam envolvidos na biodegradação dos CE;
- Realizar ensaios de toxicidade do efluente tratado pelos sistemas de adsorção, bem como de bioadsorção, objetivando verificar se o lançamento do efluente tratado é nocivo ao ambiente receptor;
- Avaliar o potencial patogênico e identificar fatores de virulência associados as cepas dos isolados ambientais V3.

REFERÊNCIAS

7 Referências bibliográficas

- Adinata, D., Wan Daud, W. M. A., Aroua, M. K. Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbon by pore sizes modification with benzene for methane selective separation. *Fuel Process Technol*, 88 (2007), pp. 599-605.
- Alabadi A, Razzaque S, Yang Y, Chen S, Tan B (2015) Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high CO₂ capturing capacity. *Chem Eng J* 281:606–612.
- Alcala, A., Bridgwater, A. V. Upgrading fast pyrolysis liquids: Blends of biodiesel and pyrolysis oil. *Fuel*, v. 109, pp. 417-426, 2013.
- Ali, F.; Hu, H.; Wang, W.; Zhou, Z.; Shah, S. B.; Xu, P.; Tang, H. Characterization of a Dibenzofuran-degrading strain of *Pseudomonas aeruginosa*, FA-HZ1. *Environmental Pollution*. April 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.026>.
- Almeida, S. P. de; Proença, C. E. B.; Sano, S. M.; Ribeiro, J. F. Cerrado: espécies vegetais úteis. Planaltina (DF): Embrapa-CPAC, 1998. 464p.
- Andrade Junior, D. A. Estudo da ativação física e da capacidade de adsorção da fração sólida obtida a partir da pirólise de lodo de esgoto. 2012. 62f. Monografia (Bacharelado em Eng. Ambiental) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- Antero, R. V. P.; Alves, A. C. F.; Sales, P. de T. F.; Oliveira, S. B. de, Ojala, S. A.; Brum, S. S. A new approach to obtain mesoporous-activated carbon via hydrothermal carbonization of Brazilian Cerrado biomass combined with physical activation for bisphenol-A removal, *Chemical Engineering Communications*, 2019. DOI: 10.1080/00986445.2019.1601625.
- Antero, R.V.P.; Ribeiro, M.E.G.; Suzuki, L.L; Oliveira, S. B. de; Ojala, S. A.; Mendonça, A.R.V.; Brum, S.S. Obtaining hydrochar via hydrothermal carbonization of *Magonia pubescens* A. St. Hil. Sapindaceae fruit bark: Characterization and evaluation of its adsorptive properties. *Revista Matéria*, v.24, n.2, 2019. Doi: 10.1590/S1517-707620190002.0693.
- Araújo, K., Neves, M., Sá, M., Silva, L., Brito, N. Fármacos residuais: um problema de caráter ambiental. V Connepi. Maceió – Alagoas – 2010.
- Ashfaq, M., Khan, K. N., Rehman, M. S. U., Mustafa, G., Nazar, M.F. Ecological risk assessment of pharmaceuticals in the receiving environment of pharmaceutical wastewater in Pakistan. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 136 (2017), pp. 31-39.
- Astm e1755-01. Standard Test Method for Ash in Biomass, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org. DOI: 10.1520/E1755-01R15. Acesso em 24.10.2018.
- Astm e1756-08. Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass, ASTM International, West Conshohocken, PA. 2015. www.astm.org. DOI: 10.1520/E1756-08R15. Acesso em 24.10.2018.

- Astm e871-82. Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org. DOI: 10.1520 / E0871-82R19. Acesso em 24.2.2019.
- Atkinson, C. J. Estabelecendo culturas perenes de gramíneas no Reino Unido: uma revisão das opções atuais de propagação de *Miscanthus*. *Biomassa Bioenergia*, 33 (2009), pp. 752 – 759.
- Balat, M., Kirtay, E., Balat, H. Main routes for the thermos conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*. v. 50, p. 3147-3157. 2009.
- Bansal, R. C., Donnet, J. B., Stoeckli, F. A review of: “Active Carbon. In: Marcel Dekker. *Active Carbon*, 1988.
- Bansal, R. C.; Goyal, M. *Activated Carbon Adsorption*. Boca Raton: Taylor & Francis. 487p. 2005.
- Behera, S.; Arora, R.; Nandhagopal, N.; Kumar, S. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Renewable andustainable Energy Reviews*, v. 36, p. 91-106, 2014.
- Belisário, M., Borges, P. S., Galazzi, R. M., Piero, P. B. D., Zorzal, P. B., Ribeiro, A. V. F. N., Ribeiro, J. N. O emprego de resíduos naturais no tratamento de efluentes contaminados com fármacos poluentes. *Inter Science Place*, v. 10, p. 1–13, 2009.
- Bellur, S. R., Coronella, C. J., Vasquez, V. R. Analysis of biosolids equilibrium moisture and drying. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 28 (2) (2009), pp. 291-298.
- Bentsen, N. S, Felby, C., Thorsen B. J. Produção de resíduos agrícolas e potenciais para serviços de energia e materiais. *Prog Energy Combust Sci*, 40 (2014), pp. 59 – 73.
- Beretta, M.; Britto, V.; Tavares, T. M.; Silva, S. M. T. da; Pletsch, A. L. Occurrence of pharmaceutical and personal care products (ppcps) in marine sediments in the todos os santos bay and the north coast of salvador, bahia, brazil. *Journal of soils and sediments*, 2014. v. 14, n. 7, p. 1278–1286.
- Bernal, V.; Erto, A.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Effect of Solution pH on the Adsorption of Paracetamol on Chemically Modified Activated Carbons. *Molecules*. 2017. 22, 1032; doi:10.3390/molecules22071032.
- Bhadra, B. N.; Ahmed, I.; Kim, S.; Jhung, S. H. Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon. *Chem. Eng. J.*, 314 (2017), pp. 50-58, 10.1016/j.cej.2016.12.127.
- Bhadra, B. N.; Jhung, S. H. A remarkable adsorbent for removal of contaminants of emerging concern from water: porous carbon derived from metal azolate framework-6. *J. Hazard Mater.*, 340 (2017), pp. 179-188, 10.1016/j.jhazmat.2017.07.011.
- Bhadra, B. N.; Seo, P. W.; Jhung, S. H. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 301 (2016), pp. 27-34.

- Bó, L. B. Remoção de ácido acetilsalicílico com a utilização de carvão ativado com biofilme em uma coluna de leito fixo. 2016. 65 f. TCC. Universidade de Brasília, Brasília/DF.
- Bó, L. G., Almeida, R. M., Cardoso, C. M. M. Zavarize, D. G., Brum, S. S., Mendonça, A. R. V. Acetylsalicylic acid biosorption onto fungal-bacterial biofilm supported on activated carbons: an investigation via batch and fixed-bed experiments. *Environ Sci Pollut Res* (2019) 26: 28962. <https://doi-org.ez54.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s11356-019-06075-0>.
- Boehm, H. P. Chemical identification of surface groups. D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds.), *Adv. catal.*, Academic Press, New York (1966), pp. 179-274.
- Boniface, P.K., Baptista, F. S., Roland, K. C. Current state of knowledge on the traditional uses, phytochemistry, and pharmacology of the genus *Hymenaea*. *Journal of Ethnopharmacology*, v.206, 2017. p.193-223.
- Bosch, M.E., Sanchez, A.J.R., Ojeda F.S., Ojeda, C.B., Determination of paracetamol: Historical evolution. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2006, 42, (3), 291-321.
- Botelho, S. A.; Ferreira, R. A.; Malavasi, M. de M.; Davide, A. C. Aspectos morfológicos de frutos, sementes, plântulas e mudas de jatobá-do-cerrado (*Hymenaea stigonocarpa* Mart. ex Hayne) – Fabaceae. *Revista Brasileira de Sementes*, v.22, n.1, 2000 p.144-152.
- Brandt, A., Gräsvik, J., Hallett, J. P., Welton, T. Desconstrução da biomassa lignocelulósica com líquidos iônicos. *Green Chem*, 15 (2013), p. 550.
- Brasil. [Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010]. Política nacional de resíduos sólidos [recurso eletrônico]. – 2. ed. – Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 2012. 73 p. – (Série legislação; n. 81) acesso em 24.01.2019.
- Brasil. Ministério de Minas e Energia. Balanço energético nacional 2017: ano base 2016. Brasília, 2017. Disponível em: https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2017. Acesso:13 jun. 2018.
- Brenelli, E. C. S., Caffeine extraction from stimulating beverages: A new approach for a classic organic chemistry experiment. *Quim. Nova* 2003, 26, (1), 136-138.
- Bridgwater, T. “Biomass for energy”, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 86, n. 12, pp. 1755-1768, 2006.
- Brisse, S., Grimont, F. & Grimont, P. A. D. The Genus *Klebsiella*. in *Procarיות* 159–196 (2006).
- Brum, S. S.; Domingos, M. E. G. R.; Suzuki, L. L.; Lorrayne, S. L.; Antero, R. V. P. Síntese de Materiais Adsorventes a partir de Biomassa via Carbonização Hidrotermal. In: Anais do congresso brasileiro de engenharia química, 2016. Anais eletrônicos. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/sintese-de-materiais-adsorventes-a-partir-de-biomassa-via-carbonizacao-hidrotermal>> Acesso em: 07 mai. 2019.

- Brum, S. S.; Bianchi, M. L.; Silva, V. L.; Guerreiro, M. C.; Goncalves, M.; Oliveira, L. C. A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do CAFÉ. *Química Nova* (Impresso), v. 31, p. 1048-1052, 2008.
- Cai, J., Li, B., Chen, C., Wang, J., Zhao, M., Zhang, K. Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application. *Bioresource Technology*. 220 (2016), p. 305-311.
- Canevarolo Jr., S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2004. 445p.
- Cardoso, C. M. M. Obtenção de biodiesel a partir da biomassa pequi. 126f. Dissertação (Mestrado Agroenergia) - Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2014.
- Carmalin, S. A.; Lima, E. C. *Ecotox. Envir. Safety*. v. 150, p. 1-17. 2018.
- Carvalho, T. E. M. de; Magdalena, C. P.; Cunico, P.; Yamaura, M.; Fungaro, D. A. Remoção de corante reativo laranja 16 (RL 16) de solução aquosa usando cinzas leves de carvão mineral e zeólita sintética. *Anais In: 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. 25 a 27 de junho de 2008 / Campina Grande – PB.*
- Choi, Y. J., L.-H. Kim, K.-D. Zoh. Removal characteristics and mechanism of antibiotics using constructed wetlands. *Ecol. Eng.*, 91 (2016), pp. 85-92
- Coimbra, R. N.; Calisto, V.; Ferreira, C. I. A.; Esteves, V. I.; Otero, M. *Arabian J. Chem.* In Press: Corrected Proof. 2015.
- Coimbra, R. N.; Calisto, V.; Ferreira, C. I. A.; Esteves, V. I.; Otero, M. Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by adsorption onto pyrolyzed pulp mill sludge. *Arab. J Chem.* (2015).
- Collard, F. X., Blin, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignina. *Renew Sustain Energy Rev*, 38 (2014), pp. 594-608.
- Costa, P. D. de; Furmanski, L. M.; Dominguni, L. Production, Characterization and Application of Activated Carbon from Nutshell for Adsorption of Methylene Blue. *Rev. Virtual Química*, 2015, 7 (4), 1272-1285. Data de publicação na Web: 3 de março de 2015.
- Craig, D. G., Bates, C. M., Davidson, J. S., Martin, K. G., Hayes, P. C., Simpson, K. J. Staggered overdose pattern and delay to hospital presentation are associated with adverse outcomes following paracetamol-induced hepatotoxicity. *British journal of clinical pharmacology*, 2012. v. 73, n. 2, p. 285–294.
- Crini, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, v. 30, p. 38-70, jan. 2005. <https://doi.org/10.1016/j>.
- Daughton, C.; Ternes, T. Special report: pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental health perspectives*, 2008. v. 107, Suppl.

- Della Giustina, S. V. Avaliação respirométrica de reatores biológicos associados a membranas no tratamento de efluentes hospitalares sob condições de choque de fármacos. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- Demirbas, A. Instalações de recursos de biomassa e processamento de conversão de biomassa para combustíveis e produtos químicos. *Energy Convers Manage*, 42. (2001), pp. 1357 – 1378.
- Demirbas, A. Thermochemical conversion of biomass to liquid products in the aqueous médium. *Energy Sources*, 27 (2005), pp. 1235-1243.
- Deolin, M. H. S; Fagnani; H. M. C.; Arroyo, P. A.; Barros, M. A. S. D. de. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: VIII EPCC. 2013. Maringá-PR. P 1-4.
- Diakite, M., A. Paul, C. Jager, J. Pielert, J. Mumme. Chemical and morphological changes in hydrochars derived from microcrystalline cellulose and investigated by chromatographic, spectroscopic and adsorption techniques. *Bioresour. Technol.* 150 (2013), pp. 98-105.
- Dickerson, T.; Soria, J. Catalytic fast pyrolysis: review. *Energies*. v. 6, p. 514-538, 2013.
- Duclaux, L.; Guedidi, H.; Reinert, L.; Lèvêque, J.-M.; Soneda, Y., Bellakhal, N. The effects of the surface oxidation of activated carbon, solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen. *Carbon*, v.54, p.432-443, 2013.
- Ebadi, A.; Mohammadzadeh, J. S. S.; Khudiev, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?. *Adsorption*. v. 15, p. 65-73. 2009. DOI 10.1007/s10450-009-9151-3.
- Erba, C. M.; Tangerino, E. P.; Carvalho, S. L. de; Isique, W. D. Removal of diclofenac, ibuprofen, naproxen, and paracetamol in ecological filter followed by granular carbon filter biologically active. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*. (2012). vol. 17 n°2. Rio de Janeiro. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522012000200002>.
- Essandoh, M., Kunwar, B., Pittman, C. U., Mohan, D., Mlsna, T. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. *Chem Eng J.*, (2015), 265:219–227.
- Fagnani, H. M. C.; Deolin, M. H. S.; Barros, M. A. S. D.; Arroyo, P. A. Identificação dos mecanismos de sorção em zeólita NaY e sílica gel. *Materia-Rio de Janeiro*. v. 22, p. 1-17, 2017.
- Fang, J., Zhan, L., Sik, O.Y., Gao, B. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *Journal of industrial and Engineering Chemistry*. Volume 57. 2018, Pag 15-21. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.026>.
- Fent, K., Weston, A. A., Caminada, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*. v.76, p.122-159,2006.
- Ferguson, B. J., Stolz, D.B. Demonstration of biofilm in human bacterial chronic rhinosinusitis. *Am J Rhinol* 19(5):452-7, 2005.

- Fernandes, A. F. T. Braz, V. S., Bauermeister, A., Paschoal, J. A. R., Lopes, N. P., Stehling, E. G. Degradation of atrazine by *Pseudomonas* sp. and *Achromobacter* sp. isolated from Brazilian agricultural soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*. Volume 130, 2018, Pag 17-22. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.03.011>.
- Fernandes, F. L. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com $ZnCl_2$ e fisicamente com vapor d' água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química–UFPB, 2008.
- Ferreira, R. C., Couto Junior, O. M., de Carvalho, K. Q., Arroyo, P. A., Barros, M. A. S. D. Effect of solution pH on the removal of paracetamol by activated carbon of dende coconut mesocarp. *Chem Biochem Eng.* (2015), Q 29:47–53.
- Fonts, I.; Kuoppala, E.; Oasmaa, A. Physicochemical properties of product liquid from pyrolysis of sewage sludge. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 4121–4128, 2009.
- Fraga, A. do C., Quitete, C. P. B., Ximenes, V. L., Sousa-Aguiar, E. F., Fonseca, I. M., Rego, A. M. B. Biomass derived solid acids as effective hydrolysis catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Volume 422, 2016, Pag 248-257. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.12.005>.
- Franco, M. A. E., de Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., Soares, R. P., Féris, L. A. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. *J Clean Prod.* (2017), 161:947–956.
- Freitas, E. F. de. Reação de esterificação e de biginelli via catálise por polioxometalatos impregnados em zeólita y. Tese de doutorado. 2017. Universidade de Brasília (UnB). Brasília, DF.
- Funke, A., Ziegler, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* 4, 2010.160-177.
- Funke, A., Ziegler, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biocombustíveis Bioprod. Biorefin.* 2010, p. 160.
- Gai, C., Guo, Y., Peng, N., Liu, T., Liu, Z. N-Doped biochar derived from co-hydrothermal carbonization of rice husk and *Chlorella pyrenoidosa* for enhancing copper ion adsorption. *RSC Adv.*, 6 (2016), p. 53713-53722.
- Galhetas, M., Mestre, A. S., Pinto, M. L., Gulyurtlu, I., Lopes, H., Carvalho, A. P. Chars from gasification of coal and pine activated with K_2CO_3 : Acetaminophen and CAFFeine adsorption from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 433, 2014, Pag 94-103. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.043>.
- Gamgoum, R., Dutta, A., Santos, R.M., Chiang, Y.W. *Energias*. 9. 2016.
- Gao, P., Zhou, Y.Y., Meng, F., Zhang, Y. H., Liu, Z. H., Zhang, W.Q., Xue, G. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. *Energia*. 97. (2016). p. 238.

- Garcia, C. Dissertação de Mestrado. São Carlos. 2014.
- Garlapalli, R. K., Wirth, B., Reza, M. T. Pyrolysis of hydrochar from digestate: Effect of hydrothermal carbonization and pyrolysis temperatures on pyrochar formation. *Bioresource Technology*. Volume 220, November 2016, Pages 168-174. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.071>.
- Giles, C. H., Smith, D., Huitson, Alan. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 47, Edição 3, junho de 1974, páginas 755-765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5).
- Giles, C. H.; MacEwan, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D. Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* (1960), pp. 3973-3993.
- Girum, H., InMin, H., Jae, S. K., Joon, H. H., Young, S. H., Ji, Y. C., Eun, Y. N., Nargis, J., Naeem, K., Kyong, S. K. Elemental profiling and geographical differentiation of Ethiopian coffee samples through inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), ICP-mass spectrometry (ICP-MS) and direct mercury analyzer (DMA). *Food Chemistry*. Volume 212, 2016, Pag 512-520. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.178>.
- Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V. K., Chaminda, G. G. T., KyoungjinAn, A., Kumar, M. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development*. Volume 6, 2018, Pag 169-180. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>.
- Gokulakrishnan, S.; Chandraraj, K.; Gummadi, S. N. Microbial and enzymatic methods for the removal of CAFeine. *Enzyme and Microbial Technology*. Volume 37, Issue 2, 1 July 2005, Pages 225-232. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.03.004>.
- Gomes, J. R., Costa, R. M. Q.-F., Martins, R. C. Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. *Sci. Total Environ.*, 586 (2017), pp. 265-283.
- Gomes, M. B.; Faria, A. A.; Cerqueira, D. S.; Bailão, L. L.; Avaliação De Métodos Para A Superação De Dormência De Sementes De Jatobá. *Revista Eletrônica da Univar*, nº 9 V. 2, 2013.
- González, J. F., Román, S., Encinar, J. M., Martínez, G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *J Anal Appl Pyrolysis*, 85 (2009), pp. 134-141.
- González-García, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable andustainable Energy Reviews*. Volume 82, Part 1, 2018, Pag 1393-1414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>.
- Granberg, R. A.; Rasmuson, Å. C. Solubility of Paracetamol in Pure Solvents. *J. Chem. Eng. Data*, 1999, 44 (6), pp 1391–1395. DOI: 10.1021/je990124v.

- Greenhalfa, C. E.; Nowakowskia, D. J.; Bridgwater, A.V.; Titiloye, J., Yatesb, N., Richeb, A., Shield, I. Thermochemical characterisation of straws and high yielding perennial grasses. *Ind. Crops Prod.*, 36 (2012), pp. 449-459.
- Grembecka, M.; Malinowska, E.; Szefer, P. Differentiation of market coffee and its infusions in view of their mineral composition. *Science of the Total Environment*, 383 (1). (2007). pp. 59-69.
- Gueye, M., Richardson, Y., Kafack, F. T., Blin, J. High efficiency activated carbons from African biomass residues for the removal of chromium (VI) from wastewater. *J Environ Chem Eng*, 2 (2014), pp. 273-281.
- Guo, X-j., Wang, S-r., Wang, K-g., Liu, Luo, Q. Z-y. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. *J Fuel Chem Technol*, 38 (2010), pp. 42-46.
- Gurten, I.I., Ozmak, M., Yagmur, E., Aktas, Z. Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K₂CO₃. *Biomass Bioenergy*, 37 (2012), pp. 73-81.
- Gusseme, B. D.; Vanhaecke, L.; Verstraete, W.; Boon, N. Degradation of acetaminophen by *Delftia tsuruhatensis* and *Pseudomonas aeruginosa* in a membrane bioreactor. *Water Research*. Volume 45, Issue 4, February 2011, Pages 1829-1837. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.040>.
- Hameed, B.H.; Tan, I.A.W.; Ahmad, A. L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 144 (2) (2008), pp. 235-244. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.028>.
- Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, A.; Sluiter, J.; Templeton, D. Preparation of Samples for Compositional Analysis. 2008. In: NREL/TP-510-42620 - NREL - National Renewable Energy Laboratory. Technical Report. Laboratory Analytical Procedures (LAP). Disponível em <<http://www.nrel.gov/publications/>> Acesso em 12/11/2018.
- Hasan, Z.; Jhung, S. H. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions. *J. Hazard Mater.*, 283 (2015), pp. 329-339, [10.1016/j.jhazmat.2014.09.046](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.046).
- Hassan, A. F.; Elhadidy, H. Production of activated carbons from waste carpets and its application in methylene blue adsorption: Kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Volume 5, Issue 1, February 2017, Pages 955-963. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.003>.
- Hazard Mater, J., 189 (2011), pp. 397-403.
- Heberer, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology letters*, 2002. v. 131, p. 5-17. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11988354>>.
- Heredia, A., Jiménez, A., R. Guillén. Composição das paredes celulares das plantas. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 200. (1995), pp. 24 de - 31.

- Heredia, A.; Jiménez, A.; Guillén, R. Composition of plant cell walls. *Z. Lebensm Unters Forch* (1995) 200: 24. <https://doi.org/10.1007/BF01192903>.
- Hoadley, R. B. *Entendendo madeira: um guia de artesãos para a tecnologia da madeira*. Imprensa de Taunton. (2000).
- Homem, V.; Alves, A.; Santos, L. S. Alternative approaches for amoxicillin removal from waters – Fentons oxidation versus sorption by almond shell ashes. *Environ. Eng. Manag. J.*, 14 (2015), pp. 2399-2407.
- Huang, Y., Li, S., Chen, J., Zhang, X., Chen, Y. Adsorption of Pb (II) on mesoporous activated carbon fabricated from water hyacinth using H₃PO₄ activated: Adsorption capacity, kinetic and isotherm studies. *Appl. Surf. Sci.*, 293 (2014), pp. 160-168.
- Inyang, M.I., Gao B., Yao Y., Xue, Y. W., Zimmerman A., Mosa, A., Pullammanappallil, P., Ok, Y.S., Cao, X.D. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 46. (2016), p. 406.
- Jain, A., Balasubramanian, R., Srinivasan, M. P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal*. Volume 283, 2016, Pag 789-805. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.014>.
- Jain, A., Xu, C., Jayaraman, S., Balasubramanian, R., Lee, J. Y., Srinivasan, M. P. Mesoporous activated carbons with enhanced porosity by optimal hydrothermal pre-treatment of biomass for supercapacitor applications. *Microporous Mesoporous Mater*, 218 (2015), pp. 55-61.
- Jenkinsa, B. M., Baxterb, L. L., Miles Jr., T. R., Miles, T. R. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*. Volume 54, Issues 1–3, 1998, Pag 17-46. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00059-3).
- Jodeha, S.; Abdelwahaba, F.; Jaradatb, N.; Warada, I.; Jodehc, W. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using *Cyclamen persicum* tubers based activated carbon (CTAC). *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. Volume 20, June 2016, Pages 32-38. <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2014.11.002>.
- Jústiz-Smith, N. G., Virgo, G. J., Buchanan, V. E. Potential of Jamaican banana, coconut coir and bagasse fibres as composite materials. *Mater Charact*, 59 (2008), pp. 1273-127
- Kambo, H. S., Dutta, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renovar. Sustentar. Energia Ver.* 45. (2015). p. 359.
- Kang, S.; Li, X.; Fan, J.; Chang, J. (2012) Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, D-xylose, and wood meal. *Ind Eng Chem Res* 51:9023–9031.
- Kasnowski, M. C.; Mantilla, S. P. S.; Oliveira, L. A. T.; Franco, R. M. Formação de biofilme na indústria de alimentos e métodos de validação de superfícies. *Revista Científica Eletrônica de Medicina Veterinária*, v. 8, n. 15, p. 1 – 23, 2010.

- Kilic, M., Apaydin-Varol, E., Pütün, A. E. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: equilibrium, kinetics and thermodynamics.
- Kimura, L. M., Santos, L. C., Vieira, P. F., Parreira, P. M., & Henrique, H. M. (2010). Biomass Pyrolysis: Use of Some Agricultural Wastes for Alternative Fuel Production. *Materials Science Forum*, 660–661, 259–264. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.660-661.259>
- Kolpin, D. W., Furlong, E. T, Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D, Barber, L. B., Buxton, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: A national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 6, p. 1202–1211, 2002.
- Köseoğlu, E., Başar, C. A. Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Adv Powder Technol* (2015).
- Kuch, H. M.; Ballschimier, K.; *Environ. Sci. Tech.*, 2001, 35, 3201.
- Kümmerer, K. *Pharmaceuticals in the environment*. 2. ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. V. 53.
- Kümmerer, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. *Journal of environmental management*, 2009. v. 90, n. 8, p. 2354–2366.
- Kurissery, S.; Kanavillil, N.; Verenitch, S.; Mazumder, A.; *Ecol. Ind.*, 2012, 23, 501.
- Kyaw, C. M. *Biofilmes Microbianos*. 2008. Disponível em <www.unb.br/ib/cel/microbiologia/biofilme/biofilmehtm>. Acesso em 12 de outubro de 2019.
- Lafrance, P., Mazet, M., Villessot, D. Bacterial growth on granular activated carbon. An examination by scanning electron microscopy. *Water Res* 17(10):1467–1470. (1983).
- Lanfang, H., Kyoung, S. R., Ke, S., Haoran, S., Wang, Z., Judy, A. L., Baoshan, X. Novas evidências de alta capacidade de sorção de hidrocarbonetos para poluentes orgânicos hidrofóbicos. *Ciência e Tecnologia ambiental*. 2016. 50, 13274-13282 DOI: 10.1021 / acs.est.6b02401.
- Largitte, L., Brudey, T, Tant, T., Dumesnil, P. C., Lodewyckx, P. Comparison of the adsorption of lead by activated carbons from three lignocellulosic precursors. *Microporous Mesoporous Mater* (2015), pp. 1-11.
- Larous, S.; Meniai, A. H. Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. *Int. J. Hydrog. Energy*, 41 (24). (2016), pp. 10380-10390, 10.1016/j.ijhydene.2016.01.096.
- Lauri, P., Havlík, P., Kindermann, G., Forsell, N., Böttcher, H., Obersteiner, M. Potencial de energia de biomassa lenhosa em 2050. *Política Energética*, 66 (2014), pp. 19 – 31.
- Li, J.; Zhou, Q.; Campos, L. C. Removal of selected emerging PPCP compounds using greater duckweed (*Spirodela polyrhiza*) based lab-scale free water constructed wetland. *Water Research*. Volume 126, 1 December 2017, Pages 252-261. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.002>.

- Li, W.; Yue, Q.; Gao, B.; Ma, Z.; Li, Y.; Zhao, H. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, p. 320 – 327, 2011a.
- Lin, A. Y.-C.; Lin, C.-A.; Tung, H.-H.; Chary, N. S. Potential for biodegradation and sorption of acetaminophen, Caffeine, propranolol and acebutolol in lab-scale aqueous environments. *Journal of Hazardous Materials*. Volume 183, Issues 1–3, 15 November 2010, Pages 242-250. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.017>.
- Liu, T.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Fan, J.; Liu, Q. Preparation of cationic polymeric nanoparticles as an effective adsorbent for removing diclofenac sodium from water. *RSC Adv.*, 7 (2017), pp. 38279-38286. [10.1039/c7ra06730e](https://doi.org/10.1039/c7ra06730e).
- Liu, W.; Shen, X.; Han, Y.; Liu, Z.; Liu, W. D.; Dutta, A.; Kumar, A.; Liu, J. Selective adsorption and removal of drug contaminants by using an extremely stable Cu (II)-based 3D metal-organic framework. *Chemosphere*, 215 (2019), pp. 524-31, [10.1016/j.chemosphere.2018.10.075](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.075).
- López, F. A., Centeno, T. A., García-Díaz, I., Alguacil, F. J. Textural and fuel characteristics of the chars produced by the pyrolysis of waste wood, and the properties of activated carbons prepared from them. *J Anal Appl Pyrolysis*. 104 (2013), pp. 551-558.
- Loredo-Cancino, M., Soto-Regalado, E., Cerino-Córdova, F. J., García-Reyes, R.B., García-León, A. M., Garza-González, M. T. Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization. *J Environ Manag*, 125 (2013), pp. 117-125.
- Lowell, S.; Shields, J. E. Powder Surface Area and Porosity. In: Chapman and Hall.; 1984.
- Lu, M.C., Y.Y. Chen, M.-R. Chiou, M.Y. Chen, H.-J. Fan. Occurrence and treatment efficiency of pharmaceuticals in landfill leachates. *Waste Manag.*, 55 (2016), pp. 257-264
- Ma, X.; Zhang, F.; Zhu, J.; Yu, L.; Liu, X. Preparation of highly developed mesoporous activated carbon fiber from liquefied wood using wood charcoal as additive and its adsorption of methylene blue from solution. *Bioresource Technology*. Volume 164, July 2014, Pag 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.050>.
- Macedo, J. A. B. Biofilmes Bacterianos: Uma preocupação para a Indústria de Alimentos. 18 de julho de 2006. Disponível em <www.milknet.com.br>. Acesso em 4 de setembro de 2019.
- Madigan, M. T.; Martinko, J. M.; Stahl, D. A.; Clark, D. P. Brock Biology of Microorganisms. 13. ed. São Francisco: Editora Benjamin Cummings, 2012.
- Mahajan, O.; Moreno-Castilla, C.; Walker, P. Surface-treated activated carbon for removal of phenol from water. *Sep. Sci. Technol*. 15 (1980), pp. 1733-1752.
- Maia, C. M. B. de F. Produção de biocarvões por pirólise lenta: potencial agrícola e ambiental. In: Encontro brasileiro de substâncias húmicas. 2013, Santo Antônio de Goiás. Matéria orgânica e qualidade ambiental: anais. Brasília, DF: Embrapa, 2013. p. 283-285.
- Maia, G. S. Dissertação de Mestrado. Campinas. 2017.

- Margot, J.; Rossi, L.; Barry, D. A.; Holliger, C. A Review of the Fate of Micropollutants in Wastewater Treatment Plants. *WIREs Water*, 2, 2015, 457-487. <https://doi.org/10.1002/wat2.1090>.
- Marques, S. C. R., Marcuzzo, J. M., Baldan, M. R., Mestre, A. S., Carvalho, A. P. Pharmaceuticals removal by activated carbons: role of morphology on cyclic thermal regeneration. *Chem. Eng. J.*, 321 (2017), pp. 233-244.
- Marsh, H., Reinoso, F. R. Activated Carbon. In: Elsevier science. 2006. doi:10.1016/B978-008044463-5/50015-7.
- Marshall, S. J. & White, G. F. Complete Denitration of Nitroglycerin by Bacteria Isolated from a Washwater Soakaway. *Applied and Environmental Microbiology* 67, 2622–2626 (2001).
- Mata, P.T.G.; Abegg, M.A. Descrição de caso de resistência a antibióticos por *Pseudomonas aeruginosa*. *Arq Mudi*. 2007. 11(2). 20-25.
- Mello, J. Biodegradação dos compostos BTEX em um reator com Biofilme. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.
- Mendonça, A.R.V., Zanardi, G. B, Brum, S. S., Campos, T. A. de, Cardoso, C. M. M., Zavarise, D. G. *Environ Sci Pollut Res* (2018). <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3786-0>.
- Mestre, A. S., Hesse, F., Freire, C., Ania, C. O., Carvalho, A. P. Chemically activated high grade nanoporous carbons from low density renewable biomass (*Agave sisalana*) for the removal of pharmaceuticals. *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 536, 2019, Pag 681-693. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.10.081>.
- Mestre, A. S.; Marques, S. C. R.; Carvalho, A. P. Effect of the Alcohol Cosolvent in the Removal of Caffeine by Activated Carbons. *Pesquisa de Química Industrial e Engenharia*. 2012. 51 (29), 9850-9857. DOI: 10.1021 / ie300695a.
- Mestre, A. S.; Pires, Nogueira, J. M. F.; Carvalho, A.P. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*. Volume 45, Issue 10, September 2007, Pages 1979-1988. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.06.005>.
- Michalak, I; Chojnacka, K; Witek-Krowiak, A. State of the Art for the Biosorption Process - a Review. *Appl Biochem Biotechnol*, v. 170, p. 1389-1416, 2013.
- Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F., Yerushalmi, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes- A review. *Chemosphere*, 174 (2017), pp. 665-688.
- Moreira, R. F. P. M.; José, H. J.; Yamanaka, L. Y.; Tambosi, J. L.; Schroder, H. F. Recent Research data on the removal of pharmaceutical from sewage treatment plants (STP). *Química Nova*, v.33, p.411-420,2010.
- Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *carbon*, 42, 83-94, 2004.
- Moro, T.R., F.R. Henrique, L.C. Malucelli, C.M.R. de Oliveira. Adsorption of pharmaceuticals in water through lignocellulosic fibers synergism. *Chemosphere*, 171 (2017), pp. 57-65.

- Müller, E. A.; Gubbins, K. E. Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behaviour of activated carbon surfaces. *Carbon*, 36 (1998), pp. 1433-1438.
- Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakite, M., Rupp, F., Kern, J. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresour. Technol.* 102. (2011). p. 9255.
- Muter, O., Perkons, I., Selga, T., Berzins, A., Gudra, D. Removal of pharmaceuticals from municipal wastewaters at laboratory scale by treatment with activated sludge and biostimulation. *Sci. Total Environ.*, 584–585 (2017), pp. 402-413.
- Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., Jacobson, K., Dalai, A. K. Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. *Renew. Energy*, 35 (2010), pp. 1624-1631.
- Nariyan, E., Aghababaei, A., Sillanpää, M. Removal of pharmaceutical from water with an electrocoagulation process; effect of various parameters and studies of isotherm and kinetic. *Sep. Purif. Technol.*, 188 (2017), pp. 266-281
- Nascimento, J. M. do; Silva, B. S. da; Chaves, M. D.; Oliveira, J. D. de. Biossorção dos íons Cd²⁺ e Pb²⁺ utilizando a biomassa casca de pequi (*Caryocar brasiliense Camb*) modificada com ácido cítrico. *Revista de ciências ambientais – RCA*. (2014). Canoas. Vol. 8, n° 1. <http://www.revistas.unilasalle.edu.br/index.php/Rbca>. Acesso em jan. 2019.
- Nascimento, J. M.; Oliveira, J. D. Caracterização das Biomassas Casca de Pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*) e Serragem de Madeira Teca (*Tectona grandis*) in natura e Modificadas com Ácido Cítrico Segundo a Metodologia de Determinação de Grupos Básicos e Ácidos de Boehm. *Rev. Virtual Quim.*, 2017, 9 (3), no prelo. Data de publicação na Web: 17 de março de 2017.
- Nascimento, R. F. do; Lima, A. C. A. de L.; Vidal, C. B.; Melo, D. de Q. M.; Raulino, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.: il.; 21 cm. (Estudos da Pós-Graduação).
- Nizamuddin, S., Siddiqui, M.T.H., Baloch, H.A. et al. Upgradation of chemical, fuel, thermal, and structural properties of rice husk through microwave-assisted hydrothermal carbonization. *Environ Sci Pollut Res* (2018) 25: 17529. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1876-7>.
- Obernberger, I.; Theka, G. Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. *Biomass and Bioenergy*. Volume 27, Issue 6, December 2004, Pages 653-669. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.07.006>.
- Oliveira, F. C. da C.; Suarez, P. A. Z.; Santos, W. L. P. dos. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. In: Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <<http://qnint.s bq.org.br/qni/visualizarTema.php?idTema=30>>. Acesso em: 20 out. 2018.
- Oliveira, S. C. Estudo da funcionalização da superfície de carbonos ativados com grupos básicos nitrogenados visando à separação de CO₂ a partir de misturas gasosas. (Universidade de Brasília, 2017).

- Oliveira, I., Blohse, D., Ramke, H.G. A tool for mental workload evaluation and adaptation. *Bioresour. Technol.*, 142. (2013), p. 138.
- Ozdemir, I., Şahin, M.; Orhan, R., Erdem, M. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel Process Technol*, 125 (2014), pp. 200-206.
- Park, K.Y., Lee, K., Kim, D. Characterized hydrochar of algal biomass for producing solid fuel through hydrothermal carbonization. *Bioresour. Technol.* Volume 258, 2018, Pag 119-124. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.003>.
- Park, S., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A., Johnson, D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for Biofuels*. 2010. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>.
- Paz, E. da C. S. Padronização das condições de degradação termogravimétrica da fibra de coco em reator de leito fixo na produção de carvão. Dissertação/Mestrado-Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental, Ribeirão Preto. 2017. 348p.
- Pedroza, M. M. Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo. 2011. 114f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- Pedroza, M. M., Sousa, J. F., Vieira, G. E. G., Bezerra, M. B. D. Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1 kg/h rotating cylinder reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 105, p. 108-115, 2014.
- Pedroza, M. M.; Gomes, M. C. F. de A.; Paz, E. C. da S.; Pedrosa, A. L., Vieira, G. E. G.; Soares, J. E. M. Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos em processo de pirólise. *Revista Brasileira de Energia Renováveis*, v. 6, p. 184, 2017.
- Peltzer, P. M., Lajmanovich, R. C., Attademo, A. M., Junges, C. M., Teglia, C. M. Ecotoxicity of veterinary enrofloxacin and ciprofloxacin antibiotics on anuran amphibian larvae. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 51 (2017), pp. 114-123.
- Pendleton, P.; Wong, S. H.; Schumann, R.; Levay, G.; Denoyel, R.; Rouquerol, J. Properties of activated carbon controlling 2-methylisoborneol adsorption. *Carbon*, 35 (1997), pp. 1141-1149.
- Pereira, E., Oliveira, L. C. A., Vallone, A., Sapag, K., Pereira, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de CAFÉ: utilização de FeCl₃ como agente ativante. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 6, 1296-1300, 2008
- Pereira, R. G., Veloso, C. M., Silva, N. M. da, Sousa, Bonomo, L. F. de. Bonomo, R. C. F., Souza, A. O. de. Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H₃PO₄ and ZnCl₂ as activating agents for BSA and α-lactalbumin adsorption. *Fuel Process Technol*, 126 (2014), pp. 476-486.
- Perrich JR (2018) Activated carbon adsorption for wastewater treatment. CRC Press, USA.
- Pettersen, R. C. A composição química da madeira. *Chem madeira maciça*, 207 (1984), pp. 57 – 126.

- Pimenta, A. C., Silva, P. S. da R. e, Ribas, K. C. Z., Koehler, H. S. Caracterização de plantas e de frutos de araticunzeiro (*Annona crassiflora* Mart.) nativos no Cerrado Matogrossense. *Rev. Bras. Frutic.* vol. 36 n.4 Jaboticabal Dec. 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/0100-2945-416/13>.
- Poletto, M.; Dettenborn, J.; Pistor, V.; Zeni, M.; Zattera, A. J. Materials Produced from Plant Biomass. Part I: Evaluation of Thermal Stability and Pyrolysis of Wood. *Materials Research*, v. 13, p. 375-379, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392010000300016>.
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization. *Chem Eng J*, 140 (2008), pp. 32-42.
- Prauchner, M. J. & Rodríguez-Reinoso, F. Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. *Microporous Mesoporous Mater.* 152, 163–171 (2012).
- Puga, I. T. Obtenção de produtos naturais a partir da casca do fruto do jatobá (*Hymenaea Courbaril*). 2015. 55 f., il. Monografia (Bacharelado em Química Tecnológica) - Universidade de Brasília, Brasília, 2015.
- Qu, T., Guo, W.; Shen, L.; Xiao, J.; Zhao, K. Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignina. *Ind Eng Chem Res*, 50 (2011), p. 10424-10433.
- Quintelas, C. Implementação e desenvolvimento de sistemas de biossorção para fixação de metais pesados. Tese de Doutorado, Braga, 2007.
- Quintelas, C; Tavares, T. Removal of chromium (VI) and cádmium (II) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon. *Biotechnology Letters*, v. 23 p.1349-1353, 2001.
- Rabemanolontsoa, H., Saka, S. Comparative study on chemical composition of various biomass species. *Rsc Adv*, 3 (2013), pp. 3946-3956.
- Rajapaksha, A. U., Chen, S. S., Tsang, D. C. W., MingVithanage, Z., M., Mandal, S., Gao, B., Bolan, N. S., Yong, S. O. *Chemosphere*, 148. (2016), p. 276.
- Randles, D., Kam, J. W. Y., Heine, S. J., Inzlicht, M., Handy, T. C. Acetaminophen attenuates error evaluation in cortex. *Social cognitive and affective neuroscience*, jun. 2016. v. 11, n. 6, p. 899–906. Disponível em: <<http://scan.oxfordjournals.org/lookup/doi/10.1093/scan/nsw023>>.
- Regalbuto, J. R.; Robles, J. *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*, University of Illionis: Chicago, 2004.
- Reza, M. T., Andert, J., Wirth, B., Busch, D., Pielert, J., Lynam, J. G., Mumme, J., 2014a. Hydrothermal carbonization of biomass for energy and crop production. *Appl. Bioenergy* 1, 11-29.
- Reza, M. T., Janet, A., Benjamin, W., Busch, D., Pielert, J., Lynam, J. G., Mumme, J. Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production. *Appl. Bioenergy* 2014; Volume 1: 11–29. DOI: 10.2478/apbi-2014-0001.

- Reza, M. T., Rottler, E., Tölle, R., Werner, M., Ramm, P., Mumme, J. Production, characterization, and biogas application of magnetic hydrochar from cellulose. *Bioresource Technology*. Volume 186, June 2015, Pag 34-43. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.044>.
- Ro, K. S., Novak, J. M., Johnson, M. G., Szogi, A. A., Libra, J. A., Spokas, K. A., Bae, S. Leachate water quality of soils amended with different swine manure-based amendments. *Chemosphere*, 142 (2016), pp. 92-99.
- Roberts, E.; Delgado, N. V.; Buckner, S.; Latchem, S.; Constanti, M.; Miller, P.; Doherty, M.; Zhang, W.; Birrell, F.; Porcheret, M.; Dziedzic, K.; Bernstein, I.; Wise, E.; Conaghan, P.G. Paracetamol: not as safe as we thought? A systematic literature review of observational studies. *Annals of the rheumatic diseases*, 2015. p. 1–8. Disponível em: <<http://ard.bmj.com/cgi/doi/10.1136/annrheumdis-2014-206914>>.
- Rocha, L. S., Santiago, R. de A. Implicações nutricionais e sensoriais da polpa e casca de baru (*Dipterix Alata vog.*) na elaboração de pães. *C. Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 29(4): 820-825, 2009.
- Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M.; González, M. T. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons, *Carbon*, 33 (1995) 15-23.
- Romero-Anaya, A.J., Molina, A., Garcia, P., Ruiz-Colorado, A. A., Linares-Solano, A., Salinas-Martínez de L. C. Phosphoric acid activation of recalcitrant biomass originated in ethanol production from banana plants. *Biomass Bioenergy*, 35 (2011), pp. 1196-1204.
- Rovani, S.; Censi, M. T.; Pedrotti Jr, S. L.; Lima, É. C.; Cataluña, R.; Fernandes, A. N. Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. *J. Hazard. Mater.*, 271 (2014), pp. 311-320. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.004>.
- Rowell, R. M., R.; Pettersen, J. S.; Han, R. J. S., Tshabalala, M. A. *Cell Wall Chem*, 3 (2005).
- Ruthven, D. M. *Principle of Adsorption and Adsorption Processes*. Chap. 2-3, John Wiley & Sons, New York. (1984).
- Sevilla, M., Fuertes, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*. Volume 47, Issue 9, 2009, Pag 2281-2289. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>.
- Sevilla, M.; Maciá-Agulló, J. A.; Fuertes, A. B. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: Chemical and structural properties of the carbonized products. *Biomass and Bioenergy*. Volume 35, Issue 7, 2011, Pag 3152-3159. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.032>.
- Shafeeyan, M.S., Daud, W.M.A.W., Houshmand, A., Shamiri, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide, *Adsorption, J. Anal. Appl. Pyrol* 89 (2010) 143-151.

- Sheng, C., Agwu Nnanna, A. G., Liu, Y., Vargo, J. D. Removal of trace pharmaceuticals from water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system. *Sci. Total Environ.*, 550 (2016), pp. 1075-1083.
- Shimp, R. J.; Pfaender, F. K. Effects of surface area and flow rate on marine bacterial growth in activated carbon columns. *Appl Environ Microbiol.* (1982). 44(2):471–477.
- Silva, C. P.; Jaria, G.; Otero, M.; Esteves, V. I.; Calisto, V. Waste-based alternative adsorbents for the remediation of pharmaceutical contaminated waters: Has a step forward already been taken? *Bioresource Technology*. Volume 250, February 2018, Pages 888-901. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.102>.
- Silva, W. C. da; Pereira P. F.; Marra, M. C.; Gimenes, D. T.; Cunha, R. R.; Silva, R. B. A.; Munoz, R. A. A.; Richter, E. M. A simple strategy for simultaneous determination of paracetamol and caffeine using flow injection analysis with multiple pulse amperometric detection. *Electroanalysis* (New York, N.Y.), v. 23, p. 2764-2770, 2011. <https://doi.org/10.1002/elan.201100512>.
- Silveira, I. S.; Vieira, G. E. G. Pirólise de pequi (*Caryocar brasiliense*): avaliação do rendimento e da caracterização química da fração orgânica. 2012. 71f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2012.
- Singh, R. N. Equilibrium moisture content of biomass briquetes. *Biomass and Bioenergy*, 26 (2004), pp. 251-253.
- Singh, Y. D., Mahanta, P., Bora, U. Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production. *Renewable Energy*. Volume 103, April 2017, Pag 490-500. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.11.039>
- Slopieka, K.; Bartocci, P.; Fantozzi, F. Thermogravimetric analysis and Kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Third International Conference on Applied Energy*. p. 1687-1898, 2011.
- Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D.; Crocker, D. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. 2012. In: NREL/TP-510-42618 - NREL - National Renewable Energy Laboratory. Technical Report. Laboratory Analytical Procedures (LAP). Disponível em <<http://www.nrel.gov/publications/>> Acesso em 12/11/2018.
- Smets, K., Schreurs, S., Carleer, R., *et al.*, “Valorization of raspberry seed cake by flash and slow pyrolysis: Product yield and characterization of the liquid and solid fraction”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 107, pp. 289-297, 2014.
- Sobrinho, O. P. L.; Silva, L. F. B. da; Pereira, Á. I. S.; Cantanhede, E. de K. P.; Cantanhede, M. da A. S.; Silva, J. R. da; Siqueira, L. F. S. A proposal for a trial lesson using babassu mesocarp (*orbignya speciosa*) in the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Educación Química*. Volume 26, Issue 4, October 2015, Pages 314-318. <https://doi.org/10.1016/j.eq.2014.12.001>.

- Soler, M. P., Vitali, A. de A., Muto, E. F. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 27(4): 717-722. 2007.
- Sousa, C. G., Ribeiro, A. R., Barbosa, M. O., Pereira, M. F. R. & Silva, M. T. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *Journal of Hazardous Materials* (2017). doi:10.1016/j.jhazmat.2017.09.058.
- Souza, I. M.; Funcha, L. S.; Queiroz, L. P. de. Flora da Bahia: Leguminosae – Hymenaea (Caesalpinioideae: Detarieae). *Sitientibus série Ciências Biológicas*, 2016. v.6, p-18.
- Spataru, N., Sarada, B.V., Tryk, D.A., Fujishima, A., Anodic voltammetry of xanthine, theophylline, theobromine and CAffeine at conductive diamond electrodes and its analytical application. *Electroanalysis* 2002, 14, (11), 721-728.
- Sposito, G.; *The chemistry of soils*. Oxford University Press, New York, 2008.
- Stemann, J., Putschew, A., Ziegler, F. Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation. *Bioresour. Technol.*, 143. (2013), p. 139.
- Summers, R. M., Mohanty, S. K. & Subramanian, M. Minireview Genetic characterization of caffeine degradation by bacteria and its potential applications. *Microbial Biotechnology* (2015). doi:10.1111/1751-7915.12262
- Sun, J., Q. Luo, D. Wang, Z. Wang. Occurrences of pharmaceuticals in drinking water sources of major River watersheds, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 117 (2015), pp. 132-140.
- Swierkosz, T. A., Jordan, L., McBride, M., McGough, K., Devlin, J., Botting R.M., Actions of paracetamol on cyclooxygenases in tissue and cell homogenates of mouse and rabbit. *Med. Sci. Monit.* 2002, 8, (12), 496-503.
- Taarning, E., Osmundsen, C.M., Yang, X. B., B. Voss, S.I. Andersen, Christensen, C.H. Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals. *Energy Environ Sci*, 4 (2011), pp. 793-804.
- Tagliari, M. P.; Granada, A.; Kuminek, G.; Stulzer, H. K.; Silva, M. A. S. Desenvolvimento e validação de métodos analíticos para determinação de ácido glicirrízico, ácido salicílico e cafeína em nanopartículas de quitosana e alginato. *Quim. Nova*. 2012. Vol. 35, No. 6, 1228-1232.
- 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*. Volume 74, 2017, Pags 25-48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>.
- Tanaïke, O., Inagaki, M. Ternary intercalation compounds of carbon materials having a low graphitization degree with alkali metals. *Carbon*. 35 (1997), pp. 831-836.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051-1069.

- Tijani, J. O.; Fatoba, O. O.; Babajide, O. O.; Petrik, L. F. Pharmaceuticals, endocrine disruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: a review. *Env. Chem Lett* 2016, 14, 27.
- Tiryaki, B., E. Yagmur, A. Banford, Z. Aktas. Comparison of activated carbon produced from natural biomass and equivalent chemical compositions. *J Anal Appl Pyrolysis*, 105 (2014), pp. 276-283.
- Titirici, M. M., Antonietti, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010), pp. 103-116.
- Toles, C.A., Marshall, W. E., Johns, M. M. Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds. *Carbon N Y*, 35 (1997), pp. 1407-1414.
- Torrellas, S. Á.; Lovera, R. G.; Escalona, N.; Sepúlveda, C.; Sotelo, J. L.; García, J. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. Volume 279, 2015, Pag 788-798. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.104>.
- Tryk, D.A., Tsunozaki, K., Rao, T. N., Fujishima, A., Relationships between surface character and electrochemical processes on diamond electrodes: dual roles of surface termination and near-surface hydrogen. *Diamond Relat. Mater.* 2001, 10, (9-10), 1804-1809.
- Tsuji, A.; Kaneko, Y.; Takahashi, K.; Ogawa, M.; Goto, S. The Effects of Temperature and pH on the Growth of Eight Enteric and Nine Glucose Non-Fermenting Species of Gram-Negative Rods. *Microbiology and Immunology*. 1982. Vol. 26 (I), 15-24. <https://doi.org/10.1111/j.1348-0421.1982.tb00149>.
- Usepa. United States Environmental Protection Agency – <http://www.epa.gov/esd/bios/pdf/contaminants-biosolids2.pdf>, acessada em outubro de 2018.
- Uzun, B.B.; Apaydin-Varol, E.; Ateş, F.; Özbay, N.; Pütün, A.E. (2010) Synthetic fuel production from tea waste: characterisation of bio-oil and bio-char. *Fuel* 89:176–184.
- Valencia, C. A. V. Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola. Dissertação (Mestrado em Engenharia metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2007.
- Vasques, A. R. Caracterização de adsorventes obtidos por combustão e pirólise de lodo residual e aplicação no tratamento de efluentes têxteis. Tese de Doutorado. Florianópolis, 2012.
- Vasques, A. R. Caracterização e aplicação de adsorvente para a remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
- Vasques, A. R.; Souza, S. M. A. G. U.; Weissenberg, L.; Souza, A. A. U.; Valle, J. A. B. *Eng. Sanit. Ambient.* v. 16, p. 245-252. 2011.

- Vasquez, V. R., Coronella, C. J. A simple model for vapor-moisture equilibrium in biomass substrates. *AIChE Journal*, 55 (2009), pp. 1595-1603.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*. v. 89, p. 913-933. 2010.
- Veses, A., Puertolas, B., J.M. Lopez, M.S. Callen, B. Solsona, T. Garcia. Promoting deoxygenation of bio-oil by metal-loaded hierarchical ZSM-5 zeolites. *Acs Sustainable Chem Eng*, 4 (2016), pp. 1653-1660.
- Viana, M. M. Obtenção e utilização de produtos de pirólise do lodo de esgoto para adsorção de poluentes em meio aquoso. 2013. 219 f. Tese de Doutorado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- Vieira, G. E. G.; Alexandre, G. P. Tratamento, caracterização e obtenção de bio-óleo combustível a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico– uma revisão. *Revista Liberato, Novo Hamburgo*, v. 15, n. 23, p. 01-104, jan. /jun. 2014.
- Vieira, G. E., Rêgo, F., & Teixeira, L. F. (2017). Green bio-oil obtained from digested sewage sludge: new substitute bio-fuel to diesel oil in thermoelectric plants. *Energy Procedia*, 136, 463–467.
- Vieira, R.F.; Camillo, J.; Coradin, L. Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial: plantas para o futuro – Região Centro-Oeste. Brasília: Ministério do Meio Ambiente. 2016. p. 247-256.
- Villaescusa, I.; Fiol, N.; Poch, J.; Bianchi, A.; Bazzicalupi, C. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination*, 270 (2011), pp. 135-142.
- Viotti, P. V.; Moreira, W. M., Santos, O. A. A. dos; Bergamasco, R.; Vieira, A. M. S.; Vieira, M. F. Diclofenac removal from water by adsorption on *Moringa oleifera* pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study. *Journal of Cleaner Production*. Volume 219, 2019. Pag 809-817. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.129>.
- Vithanage, M., Herath, I., Joseph, S., Bundschuh, J., Bolan, N., Ok, Y. S., Kirkham, M., Rinklebe, J. Interaction of arsenic with biochar in soil and water: A critical review. in *Carbon* 113 · November 2016 with 1,111 Reads. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.11.032.
- Vorwerk, S., Somerville, S., Somerville, C. O papel da composição polissacarídica da parede celular da planta na resistência a doenças. *Trends Plant Sci*, 9. (2004), págs. 203 – 209.
- Wang, C.; Shi, H.; Adams C. D.; Gamagedara, S.; Stayton, I.; Timmons, T.; Ma, Y.; *Water Res.*, 2011, 45, 1818.
- Wang, L., Guo, Y., Zou, B., Rong, C., Ma, X., Qu, Y., Li, Y., Wang, Z. High surface area porous carbons prepared from hydrochars by phosphoric acid activation. *Bioresource Technology*. Volume 102, Issue 2, 2011, Pag 1947-1950. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.100>.

- Wang, Q.; Li, H.; Chen, L.; Huang, X. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. *Carbon*, 39 (14) (2001), pp. 2211-2214.
- Wang, S., Luo, Z. *Pyrolysis of biomass*. Berlin, Boston: De Gruyter. (2016).
- Wang, S., Lin, H., Zhang, L., Dai, G., Zhao, Y., Wang, X. Caracterização estrutural e comportamento de pirólise de celulose e hemicelulose isoladas de madeira mole *Pinus armandii* Franch. *Combustíveis Energéticos*, 30. (2016), pp. 5721 – 5728.
- Wang, T. P., Dong, X.C., Jin, Z. X., Su, W. J., Ye, X. N., Dong, C. Q. Pyrolytic characteristics of sweet potato vine. *Bioresour Technol*, 192 (2015), pp. 799-801.
- Wang, W.; Liu Y.; Chen, X.; Song, S. Facile Synthesis of NaOH-modified Fishbone Charcoal (FBC) with Remarkable Adsorption towards Methylene Blue. *Procedia Engineering*. V. 211, 2018, Pag 495-505. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.12.041>.
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., Luo, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*. Volume 62, 2017, Pages 33-86
- Weigel, S.; Kuhlmann, J.; Huhnerfuss, H; *Sci. Total Environ*. 2002, 295, 131.
- Williams, P. T., Reed, A. R. Pre-formed activated carbon matting derived from the pyrolysis of biomass natural fibre textile waste. *J Anal Appl Pyrolysis*, 70 (2003), pp. 563-577.
- Wong, S., Lee, L., Ngadi, N., Inuwa, I. M., Mohamed, N. B. Synthesis of activated carbon from spent tea leaves for aspirin removal. *Chin J Chem Eng*. (2018), 26:1003–1011.
- Xu, X., Jiang, E. Treatment of urban sludge by hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*. 238 (2017), pp. 182-187.
- Yakout, S. M.; El-Deen, G. S. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*. Volume 9, Supplement 2, 2016, Pag S1155-S1162. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>.
- Zaidi, J.H., Fatima, I., Arif, M., Qureshi, I. H. Determination of trace elements in coffee beans and instant coffee of various origins by INAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 267 (1). (2006), pp. 109-112.
- Zhang, S, Y. Dong, Z. Yang, W. Yang, J. Wu, C. Dong. Adsorption of pharmaceuticals on chitosan-based magnetic composite particles with core-brush topology. *Chem. Eng. J.*, 304 (2016), pp. 325-334
- Zhao, Y.; Liu, F.; Qin, X. Adsorption of diclofenaco onto goethite: adsorption kinetics and effects of pH. *Chemosphere*. (2017), pp. 373-378. [10.1016/j.chemosphere.2017.04.007](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.007).
- Zhao, Y.; Liu, F.; Qin, X. Adsorption of diclofenac onto goethite: adsorption kinetics and effects of pH. *Chemosphere*, 180 (2017), pp. 373-378, [10.1016/j.chemosphere.2017.04.007](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.007).

- Zheng, X.; Wang, J.; Xue, X.; Liu, W.; Kong, Y.; Cheng, R.; Yuan, D. Facile synthesis of Fe₃O₄@MOF-100(Fe) magnetic microspheres for the adsorption of diclofenac sodium in aqueous solution. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25 (2018), pp. 31705-31717, 10.1007/s11356-018-3134-4.
- Zheng, Y., Zhao, J., F. Xu, Y. Li. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 42 (2014), pp. 35-53.
- Zhou, H.; Zhang, Z.; Wang, M.; Hu, T.; Wang, Z. Enhancement with physicochemical and biological treatments in the removal of pharmaceutically active compounds during sewage sludge anaerobic digestion processes. *Chem. Eng. J.*, 316 (2017), pp. 361-369.
- Zur, J. *et al.* Organic micropollutants paracetamol and ibuprofen — toxicity, biodegradation and genetic background of their utilization by bacteria. *Environmental Science and Pollution Research* 21498–21524 (2018).
- Żur, J.; Wojcieszńska, D.; Kocurek, K. H.; Marchlewicz, A.; Guzik, U. Paracetamol – toxicity and microbial utilization. *Pseudomonas moorei* KB4 as a case study for exploring degradation pathway. *Chemosphere*. Volume 206, September 2018, Pages 192-202. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.179>.