

REMOÇÃO DE METRONIDAZOL EM SOLUÇÃO UTILIZANDO CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DE CASCAS DE SOJA

Lara Talita Schneider*, Júnior Staudt, Camila Vargas Neves, Fabiano Bisinella Scheufele, Aparecido Nivaldo Módenes

*Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Toledo, R. Faculdade, 645, Jardim La Salle, 85903-000, E-mail: laarats@gmail.com.

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi à avaliação da capacidade de adsorção (q) de carvões provenientes de cascas de soja, as quais foram submetidas a diferentes tratamentos químicos para subsequente obtenção dos carvões e aplicação na remoção do fármaco metronidazol em solução. Para isso as biomassas foram ativadas com tratamentos químicos ácido (H_3PO_4), básico (NaOH) e combinado ($H_3PO_4 + NaOH$) nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol L⁻¹, e em seguida expostas à pirólise em atmosfera inerte. Quanto à etapa de adsorção, os testes foram realizados em sistema fechado e batelada buscando-se identificar a variação de q dos materiais conforme o tratamento químico aplicado. Observou-se que a etapa de pirólise forneceu aos carvões o aumento da área específica superficial B.E.T, e ainda que as ativações químicas proporcionaram aumento de q dos sólidos, destacando o tratamento combinado que apresentou valores de até 49 mg g⁻¹, sem qualquer otimização das variáveis do processo de adsorção. Tendo em vista o caráter residual e de baixo custo das cascas de soja, o volume em que este resíduo é gerado no país e a necessidade de utilização de biomassas de modo a agregar valor econômico, seu emprego em processos de adsorção mostra-se como uma alternativa vantajosa e com possibilidade de exploração e maximização desse potencial.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, biomassa; carvão ativado; poluentes emergentes; fármacos.

ABSTRACT

The aim of the present study it was the evaluation of the activated carbons adsorption capacities (q) produced from soybean hulls, which were submitted to different chemical treatments for subsequent carbonization and application in the metronidazole removal in solution. For this the biomass were activated with chemical treatments acid (H_3PO_4), basic (NaOH) and combined ($H_3PO_4 + NaOH$) at concentrations of 0.1 and 0.5 mol L⁻¹, and then exposed to pyrolysis under an inert atmosphere. To the adsorption step, the tests were carried out in a closed and batch system, in order to identify the q variations of the materials according to the chemical treatment applied. It was observed that the pyrolysis step provided the B.E.T surface area increase to the biochars, and that the chemical activations caused the q increases of the solids,, especially the combined treatment with values of up to 49 mg g⁻¹, without any optimization of the adsorption process variables. Considering the residual and low-cost character of soybean hulls, the volume at which this residue is generated in the country and the need to use biomass in order to add economic value, its use in adsorption processes is shown as a an advantageous alternative and with the possibility of exploration and maximization of this potential.

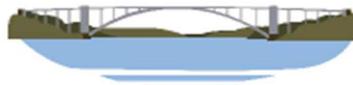
KEYWORDS: Adsorption, biomass, activated carbon, emerging pollutants, drugs.

INTRODUÇÃO

O acelerado crescimento populacional, econômico e industrial tem como consequência a geração de diversos tipos de efluentes que contêm poluentes orgânicos como fármacos, por exemplo, o que faz com que haja a contínua necessidade de estudos que viabilizem a remoção desses compostos de águas residuais, uma vez que podem causar a contaminação de corpos hídricos e impactos significativos na saúde humana (ZANIN et al., 2017).

Em meio às técnicas convencionais que visam à remoção de contaminantes em meio aquoso, a adsorção destaca-se como uma alternativa versátil especialmente no caso de micropoluentes em concentrações traço, porém, a especificidade do processo faz com que a escolha de um adsorvente dependa diretamente do tipo de adsorvato. Desta forma o desenvolvimento de adsorventes com características morfológico-texturais e químicas para fins específicos é essencial para a efetividade do método (SAYILGAN et al., 2016).

Apesar da extensa aplicabilidade e eficiência de adsorventes comerciais como carvões ativados, sílicas, zeólitas e argilas, estes são considerados relativamente caros e de difícil reciclagem e recuperação, tornando o método oneroso e minimizando sua viabilidade técnico-econômica (TANG et al., 2018). Diante disso, faz-se necessária a contínua investigação por materiais adsorventes sustentáveis, de alta eficiência de remoção, fácil separação e, sobretudo, de baixo custo.



Segundo Welfle (2017), o Brasil assume um papel importante no mercado global de biomassa em decorrência da vasta extensão territorial e ampla produção agrícola, com previsão de aumento de produção dessas matérias-primas por ainda possuir áreas que podem ser utilizadas para o acréscimo na produtividade.

Neste cenário pode-se destacar a casca de soja, um resíduo do processamento pós-colheita, removido mecanicamente e que representa de 5 a 8% do peso total do grão. Pela quantidade de proteínas e nutrientes uma das formas de aproveitamento dessa biomassa é como complemento em ração animal, porém, o elevado volume do resíduo dificulta seu transporte, e assim, a maior parte é descartada no ambiente ou incendiada no campo levando à liberação de gases e poluição ambiental, sendo necessário o estudo de formas de aproveitamento desse resíduo, sobretudo de forma sustentável (AHMED et al., 2015).

OBJETIVOS

O presente trabalho propôs como objetivo o emprego de cascas de soja quimicamente ativadas na produção de carvões e posterior avaliação do potencial de remoção do composto metronidazol (MTN) em solução, buscando identificar a influência dos tratamentos químicos na capacidade de adsorção (q) dos sólidos e investigar as possíveis modificações químicas e estruturais causadas nos materiais responsáveis pela interação adsorvato/adsorvente.

METODOLOGIA

A metodologia de produção e aplicação dos carvões baseou-se nas etapas descritas na Figura 1.

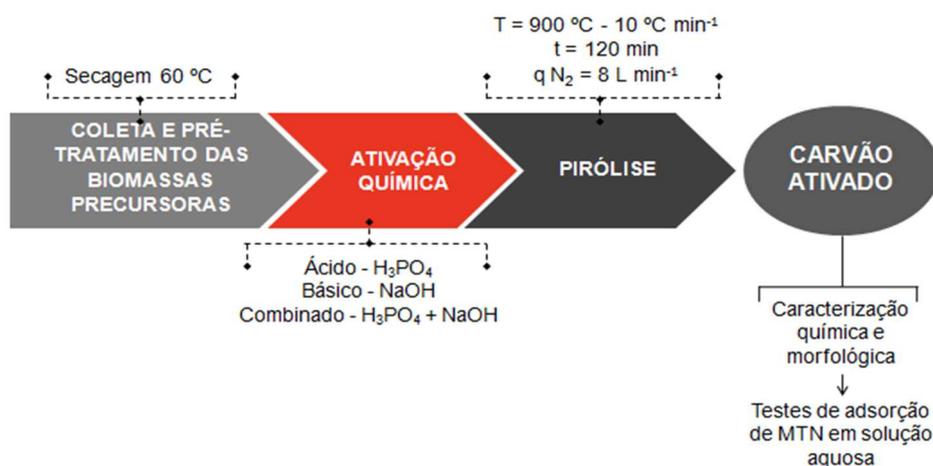


Figura 1: Fluxograma das etapas de produção e aplicação dos carvões.

Coleta e ativação das biomassa

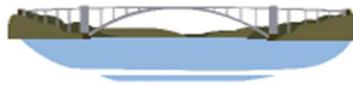
As cascas de soja foram fornecidas pela Sperfico Agroindustrial Ltda, e passaram apenas por secagem a 60 °C para retirada de possível umidade obtida durante o armazenamento no período dos experimentos. Previamente secas, foram encaminhadas à etapa de ativação química a partir de tratamento ácido, básico e combinado, com soluções de H_3PO_4 e NaOH nas concentrações de 0,1 e 0,5 mol L^{-1} conforme metodologia sugerida por Módenes et al. (2017). Os reagentes químicos empregados em todas as etapas são de grau de pureza analítico (PA).

Tratamento químico ácido

Em béquer, pesou-se a biomassa que foi colocada em contato com a solução de H_3PO_4 , em concentração previamente estipulada, na proporção 10/1. Ambos permaneceram sob agitação de 100 rpm a 80 °C por 30 min. Após este período, foram encaminhados à estufa a 105 °C por 24 h. Posteriormente, realizou-se a lavagem da biomassa com água corrente até pH neutro, visando a retirada de excesso do agente químico, para decorrente secagem em estufa a 105 °C até massa constante.

Tratamento químico básico

A ativação com agente químico básico (NaOH) segue o mesmo procedimento citado anteriormente, porém, o período de agitação ocorre sem aquecimento, em temperatura ambiente (25 °C), seguido de secagem em estufa, lavagem com H_2O e secagem novamente.



Tratamento químico combinado

O tratamento denominado “combinado” consiste em uma combinação entre os tratamentos ácido e básico, em que a biomassa é submetida ao processo de ativação com o agente químico ácido (H_3PO_4), passa pelo procedimento de secagem em estufa, lavagem com H_2O , e então é submetida ao tratamento básico ($NaOH$), com o mesmo procedimento citado até a obtenção da biomassa seca e que será encaminhada à etapa de produção do carvão.

Pirólise

Os carvões foram produzidos a partir da pirólise das biomassas em forno (FIVE PQ 10P – EDG – UNIOESTE – Campus Toledo) em condição de atmosfera inerte controlada com vazão de $N_2 = 8 \text{ L min}^{-1}$; temperatura = $900 \text{ }^\circ\text{C}$, taxa de aquecimento = $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e tempo de pirólise = 120 min.

Análise de Fisissorção de N_2

Os valores de área superficial específica (S_{BET}) das cascas de soja in natura e do carvão produzido a partir da biomassa sem tratamento químico (biochar) foram obtidos por meio do método de Fisissorção de N_2 , realizado em equipamento NOVA 2000e (Marca Quantachrome) no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina. Para a realização da análise as amostras foram secas em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e pré-tratadas termicamente a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h sob vácuo, para a retirada de umidade e de espécies adsorvidas nas superfícies dos materiais.

Testes de adsorção de MTN em solução aquosa

Os experimentos foram realizados em erlenmeyer de 125 mL, contendo 0,1 g do respectivo carvão e 50 mL de solução de MTN em concentração de 100 mg L^{-1} . Os ensaios foram conduzidos em equipamento *shaker*, mantidos em temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e sob agitação de 150 rpm, por um período de 24 h. Após este período as amostras eram retiradas do *shaker*, centrifugadas a 3000 rpm por 5 min e analisadas em espectrofotômetro UV-vis UV-1800 (Marca Shimadzu) no comprimento de máxima absorção de luz característica do fármaco (319 nm). Todos os testes foram realizados em duplicata.

Quanto ao pH da solução, manteve-se o pH da água destilada utilizada para o preparo da solução do composto como o pH inicial dos testes, o qual varia entre 6 e 7, conforme metodologia de Nasseh et al. (2019).

A quantidade de MTN adsorvida pelos carvões foi calculada por meio do balanço de massa da fase líquida, disposto na Equação 1:

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m_{ads}} \quad \text{equação (1)}$$

em que:

q - quantidade de soluto adsorvido pelo carvão (mg g^{-1}); C_0 - concentração inicial de MTN em solução (mg L^{-1}); C - concentração final de MTN em solução (mg L^{-1}); V - volume da solução (L) e m_{ads} - massa de adsorvente utilizada no experimento (g).

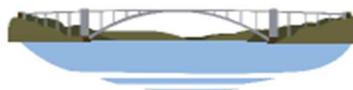
RESULTADOS

Análise de fisissorção de N_2

Por meio da análise de fisissorção de N_2 obtiveram-se os valores área superficial específica (método B.E.T) das cascas de soja *in natura* e do carvão de casca de soja sem tratamento químico (biochar) (Tabela 1).

Tabela 1. Valores de área superficial específica dos materiais.

	Área superficial específica (S_{BET}) ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
Casca de soja	8,538
Biochar de casca de soja	108,652



Observa-se na Tabela 1, que o valor referente à S_{BET} do biochar de cascas de soja é de $108,652 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, resultado similar ao obtido por Omar et al. (2013) em carvão produzido a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ($121,167 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), e superior ao identificado para a S_{BET} das cascas de soja *in natura*, que é de $8,538 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

De acordo com Rios et al. (2018) a composição macromolecular das biomassas influencia nas suas propriedades químicas e estruturais, uma vez que o teor de lignina tende a favorecer uma estrutura macroporosa e de baixa área superficial. Este fato explica a maior S_{BET} do carvão quando comparado à biomassa *in natura*, proporcionada pela decomposição térmica, volatilização da matéria orgânica e reorganização estrutural dos componentes restantes.

Testes de adsorção do fármaco MTN

Com o intuito de identificar o tratamento químico que proporcionasse modificações químicas e de superfície favoráveis para o aumento de q dos carvões produzidos, realizaram-se os testes de adsorção do composto MTN. Na Figura 2, observam-se os valores de q utilizando os carvões ativados como materiais adsorventes.

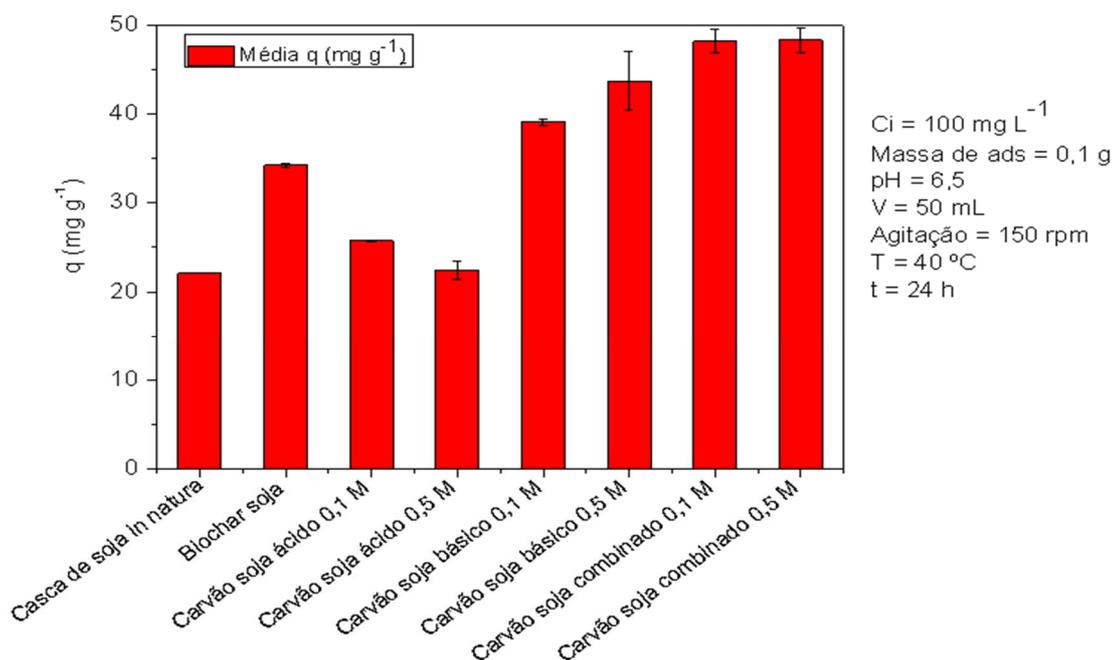


Figura 2: Capacidade de adsorção (q) de fármaco MTN dos carvões ativados.

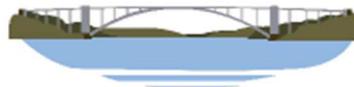
Conforme visualiza-se na Figura 2, os carvões apresentaram capacidade de adsorção de MTN superiores à casca de soja *in natura*, fato possivelmente relacionado à maior área específica superficial resultante da etapa de pirólise dos materiais, parâmetro que segundo De Souza et al. (2018), juntamente com a distribuição e volume de poros influencia na adsorção.

Os maiores valores de q , aproximadamente 50 mg g^{-1} , sem qualquer otimização das variáveis do processo, foram observados nos carvões que passaram pelo tratamento químico combinado em ambas molaridades avaliadas. Neste caso, tanto os parâmetros morfológicos (S_{BET}), quanto à ativação química resultaram no aumento de q dos sólidos, influenciando positivamente na carga superficial e grupos funcionais dos adsorventes e favorecendo a interação das moléculas de MTN com o material em questão.

Quanto ao tratamento químico combinado, supõe-se que na primeira etapa (lavagem ácida) ocorra à remoção de matéria orgânica da biomassa causando o aumento da porosidade do material, assim como o observado em trabalho de Módenes et al. (2017). Já a segunda etapa (lavagem com NaOH), seria responsável pela perda de elementos como C, H e O e formação de grupos óxidos, assim como o citado por Wu et al. (2005), que em estudo sobre a influência da ativação com NaOH proporcionou maiores capacidades de adsorção aos carvões, atribuída à formação de grupos óxidos de superfície, os quais podem representar sítios de adsorção e proporcionar a atração das moléculas de MTN.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos comprovam o potencial para remoção do fármaco metronidazol em solução dos carvões produzidos, verificando-se a possível maximização dos valores de q com o estudo de parâmetros do processo de adsorção.



Quanto à estrutura morfológica dos carvões, os valores de S_{BET} indicam alterações estruturais causadas durante a pirólise das cascas de soja, característica considerada favorável para o processo de adsorção e que pode ter auxiliado na remoção do composto avaliado.

Em relação a influência dos tratamentos químicos aplicados nas biomassas, não pode-se afirmar quais foram as modificações químicas causadas nas superfícies dos materiais, porém, as mesmas foram favoráveis para o aumento da capacidade de adsorção dos sólidos, sendo necessários a realização de análises complementares de caracterização para subseqüentes afirmações.

Tendo em vista que a aplicação de materiais de caráter residual como precursores para a produção de carvões visa à solução de problemas de destinação de resíduos e ainda a produção de adsorventes de alta eficiência e baixo custo, contribui para o aumento da eficiência do método de tratamento a partir de adsorção unindo benefícios financeiros à mitigação de problemas ambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMED, M. J. **Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review**. Journal of Environmental Management, v. 190, p. 274-282, 2017.
2. DE SOUZA, T. N. V.; CARVALHO, S. M. L.; VIEIRA, M. G. A.; DA SILVA, M. G. C.; BRASIL, D. S. B. **Adsorption of basic dyes onto activated carbon: Experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors**. Applied Surface Science, v. 448, p. 662-670, 2018.
3. MÓDENES, A. N.; DE OLIVEIRA, A. P.; ESPINOZA-QUIÑONE, F. R.; TRIGUEROS, D. E. G.; KROUMOV, A. D.; BERGAMASCO, R. **Study of the involved sorption mechanisms of Cr(VI) and Cr(III) species onto dried *Salvinia auriculata* biomass**. Chemosphere, v. 172, p. 373-383, 2017.
4. NASSEH, N.; BARIKBIN, B.; TAGHAVI, L.; NASSERI, M. A. **Adsorption of metronidazole antibiotic using a new magnetic nanocomposite from simulated wastewater (isotherm, kinetic and thermodynamic studies)**. Composites Part B: Engineering, v. 159, p. 146-156, 2019.
5. OMAR, S.; GIRGIS, B.; TAHA, F. **Carbonaceous materials from seed hulls for bleaching of vegetable oils**. Food Research International, v. 36, n. 1, p. 11-17, 2003.
6. RIOS, C. DEL. M. S. SIMONE, V.; SIMONIN, L.; MARTINET, S.; DUPONT, C. **Biochars from various biomass types as precursors for hard carbon anodes in sodium-ion batteries**. Biomass and Bioenergy, v. 117, p. 32-37, 2018.
7. SAYILGAN, S. Ç.; MOBEDI, M.; ÜLKÜ, S. **Effect of regeneration temperature on adsorption equilibria and mass diffusivity of zeolite 13x-water pair**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 224, p. 9-16, 2016.
8. storage. Bioresour. Technol., v. 227, p. 359-372, 2017.
9. TANG, L.; YU, J.; PANG, Y.; ZENG, G.; DENG, Y.; WANG, J.; REN, X.; YE, S.; PENG, B.; FENG, H. **Sustainable efficient adsorbent: Alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal**. Chemical Engineering Journal, v. 336, p. 160-169, 2018.
10. WELFLE, A. **Balancing growing global bioenergy resource demands - Brazil's biomass potential and the availability of resource for trade**. Biomass and Bioenergy, v. 105, p. 83-95, 2017.
11. WU, F.-C.; TSENG, R.-L.; JUANG, R.-S. **Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water**. Separation and Purification Technology, v. 47, n. 1-2, p. 10-19, 2005.
12. ZANIN, E.; SCAPINELLO, J.; DE OLIVEIRA, M.; RAMBO, C. L.; FRANSCESCON, F.; FREITAS, L.; DE MELLO, J. M. M.; FIORI, M. A.; OLIVEIRA, J. V. MAGRO, J. D. **Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent**. Process Safety and Environmental Protection, v. 105, p. 194-200, 2017.