**PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÕES DE RESÍDUO DE FECULARIA NA
REMOÇÃO DE METRONIDAZOL EM SOLUÇÃO**

Lara Talita Schneider*, Júnior Staudt, Carlos Eduardo Borba, 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 foco do trabalho foi o estudo da capacidade de adsorção (q) de carvões ativados produzidos a partir de resíduo de fecularia de mandioca, onde o composto adsorvido foi o fármaco metronidazol. O resíduo precursor passou por diferentes tipos de ativações químicas, e então foi submetido à pirólise em atmosfera inerte para obtenção dos carvões e aplicação nos testes de remoção, buscando-se identificar o procedimento de ativação que proporcionasse ao material os melhores resultados de adsorção. Com base nos resultados, os carvões com tratamento químico combinado demonstraram as maiores capacidades de adsorção de MTN observadas ($q = 45$ e 44 mg g^{-1}). Este fato pode estar relacionado tanto às modificações químicas de superfície ocasionadas pela etapa de ativação, quanto às alterações morfológicas provocadas durante a etapa de pirólise, uma vez que a partir da análise se fisissorção de N_2 do resíduo de fecularia in natura e do biochar de fecularia (carvão sem tratamento químico), verificou-se a influência da pirólise no aumento da área superficial específica (S_{BET}) do material, parâmetro que pode influenciar positivamente na interação entre adsorvente/adsorvato e na remoção do composto avaliado. Considerando a produção de um adsorvente a partir da reutilização de um resíduo agroindustrial, a aplicação deste na remoção de poluentes em meio aquoso contribui para a viabilidade do método em virtude da redução de custos, além de gerar benefícios ambientais relacionados à correta destinação do montante de resíduos gerados diariamente.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo agroindustrial, adsorção, adsorvente, carvão ativado, fármacos.

ABSTRACT

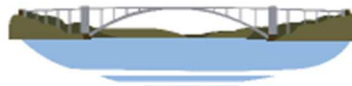
The present work had as objective the study of the adsorption capacities (q) of activated carbons produced by cassava waste, in which the compound adsorbed was the drug metronidazole. The precursor residue underwent to different types of chemical activations, it was submitted to pyrolysis in an inert atmosphere and then the obtained materials were applied in the removal tests, looking for identify the activation procedure which would provided the material with the best adsorption results. Based on the results, the coals that were submitted to combined chemical treatment showed the highest adsorption capacities of MTN observed ($q = 45$ and 44 mg g^{-1}). This fact can be related both to the chemical modifications of the surface caused by the activation step and to the morphological changes caused during the pyrolysis step, given that the N_2 fisissorption analysis of the cassava residue in natura and the biochar of cassava waste (coal without chemical treatment), it was verified the influence of the pyrolysis in the increase of the specific surface area (S_{BET}) of the material, a parameter that can influence positively the interaction between adsorbent/adsorbate and the removal of the evaluated compound. Considering the production of an adsorbent from the reuse of an agroindustrial residue, its application in the removal of pollutants in aqueous medium contributes to the viability of the method due to the reduction of costs, besides generating environmental benefits related to the correct allocation of the amount of waste generated daily.

KEYWORDS: Agroindustrial waste, adsorption, activated carbon, drugs.

INTRODUÇÃO

A presença de elevadas dosagens de compostos químicos em ecossistemas aquáticos tem se tornado uma preocupação ambiental cada vez maior com os crescentes níveis de poluição, visto que a disponibilidade de água doce e potável é requisito fundamental para a saúde humana e a remediação de águas contaminadas é um grande desafio (OLU-OWOLABI et al., 2017).

Os métodos para a remoção desses compostos poluentes de águas residuais podem ser divididos em três categorias: físicos, químicos e biológicos, e suas aplicações são definidas com base no tipo de resíduo, disponibilidade de equipamentos, eficiência requerida e custos de operação. Em meio às tecnologias disponíveis, a adsorção é considerada promissora uma vez que quando comparada às demais técnicas, geralmente apresenta vantagens do ponto de vista



econômico em termos de custo inicial, simplicidade e facilidade operacional, além da insensibilidade a substâncias nocivas e de não resultar na formação de componentes tóxicos (ANASTOPOULOS; KYZASB, 2016).

O carvão ativado é o adsorvente comercial mais antigo e de utilização amplamente difundida, porém, a viabilidade da sua aplicação em grande escala é reduzida quando o mesmo é obtido a partir de precursores caros e não renováveis (YAHYA et al., 2015). Dessa forma, estudos estão sendo direcionados para opções de baixo custo em comparação aos materiais tradicionais e de alta capacidade de adsorção, cenário que estimula a atenção a resíduos oriundos de processos agrícolas e agroindustriais.

Em meio aos resíduos agroindustriais, o resíduo de fecularia de mandioca destaca-se pela sua geração em grande escala, uma vez que o processamento industrial de 300 ton de mandioca gera cerca de 1,6 ton de cascas e 280 ton de resíduos sólidos, que em termos de composição contém de 40-60% de amido, 15-50% de fibras naturais (celulose, hemicelulose e lignina) e até 85 % de umidade. Este resíduo possui uma estrutura densa e de alta resistência, e ao ser disposto incorretamente no ambiente causa impacto negativo em virtude da elevada carga orgânica (PANDEY et al., 2000).

OBJETIVOS

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo a utilização de resíduo de fecularia de mandioca como matéria-prima para a produção de carvões e 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.

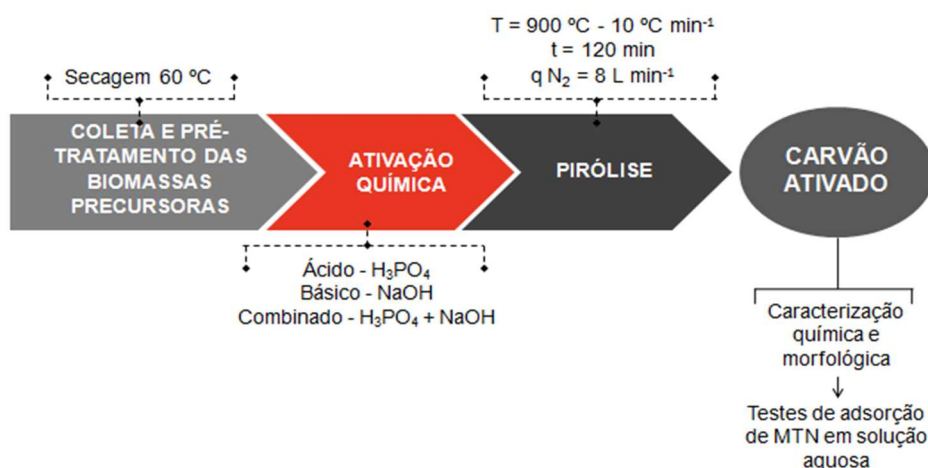


Figura 1: Fluxograma das etapas de produção e aplicação dos carvões.

Coleta e ativação

O resíduo de fecularia de mandioca foi cedido pela Indústria de Fécula e Amido do Grupo Horizonte Ltda, MCR-PR. Por possuir elevado teor de umidade, o pré-tratamento do mesmo consistiu em secagem ao sol e posterior secagem em estufa a 60 °C até massa constante. Previamente seco, foi encaminhado à etapa de ativação química com soluções de H_3PO_4 , NaOH e uma combinação de ambas 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, o resíduo foi pesado e colocado 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. Em seguida, realizou-se a lavagem do resíduo com água corrente até pH neutro para a retirada de excesso do agente químico, e posterior 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 H₂O e secagem novamente.

Tratamento químico combinado

O tratamento denominado “combinado” consiste em uma combinação entre os tratamentos ácido e básico, em que o resíduo é submetido ao processo de ativação com o agente químico ácido (H₃PO₄), passa pelo procedimento de secagem em estufa, lavagem com H₂O, e então é submetido ao tratamento básico (NaOH), com o mesmo procedimento citado até a obtenção do resíduo seco e que será encaminhado à etapa de produção do carvão.

Pirólise

Os carvões foram produzidos a partir da pirólise dos resíduos previamente ativados, em forno (FIVE PQ 10P – EDG – UNIOESTE – Campus Toledo) em condição de atmosfera inerte controlada com vazão de N₂ = 8 L min⁻¹; temperatura = 900 °C, taxa de aquecimento = 10 °C min⁻¹ e tempo de pirólise = 120 min.

Análise de Fisissorção de N₂

As amostras do resíduo de fecularia in natura e do carvão produzido a partir do mesmo sem tratamento químico (biochar) foram submetidas à análise de Fisissorção de N₂ pelo método BET para obtenção de valores de área superficial específica (S_{BET}). A análise foi realizada em equipamento NOVA 2000e (Marca Quantachrome) no Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná – Setor Palotina, onde as amostras foram secas em estufa a 110 °C por 24 h e pré-tratadas termicamente a 150 °C por 3 h sob vácuo, com a finalidade de 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 °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 N₂

Com a análise de fisissorção de N₂ obtiveram-se os valores área superficial específica (método B.E.T) do resíduo de fecularia de mandioca *in natura* e do biochar de fecularia, carvão produzido sem aplicação de tratamento químico (Tabela 1).

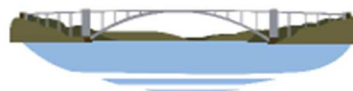


Tabela 1. Área superficial específica (S_{BET}) do resíduo de fecularia de mandioca in natura e do biochar obtido a partir do mesmo

	Área superficial específica (S_{BET}) ($m^2 g^{-1}$)
Resíduo de fecularia	4,281
Biochar de fecularia	294,488

Observa-se na Tabela 1, que o valor de S_{BET} do resíduo de fecularia é de $4,281 m^2 g^{-1}$. Quanto ao carvão produzido a partir do mesmo, este possui S_{BET} de $294,488 m^2 g^{-1}$, valor inferior ao observado em trabalho de Li et al. (2016), que foi de $430,37 m^2 g^{-1}$ para um carvão produzido com o mesmo precursor a $750 ^\circ C$.

De acordo com os autores citados acima, as condições de pirólise influenciam na S_{BET} e nos parâmetros morfológicos dos carvões em virtude da volatilização de umidade, decomposição térmica da matéria orgânica e reorganização estrutural dos componentes remanescentes. Diante disso, esperam-se divergências em resultados consultados na literatura, além de estruturas macroporosas das biomassas *in natura*, uma vez que o teor de lignina tende a favorecer uma estrutura macroporosa e de baixa área superficial (RIOS et al., 2018).

Testes de adsorção do fármaco MTN

Conforme algumas características relacionadas à composição e estrutura, alguns adsorventes possuem baixa capacidade de adsorção de determinados compostos, diante disso, modificações químicas e físicas têm sido estudadas com o intuito de proporcionar alterações estruturais e de superfície, aumentando a seletividade e afinidade com as moléculas de soluto.

Com a finalidade de identificar a ativação química que fornece o aumento da capacidade de adsorção (q) de MTN, realizaram-se os testes de remoção do composto com os carvões produzidos. Na Figura 2, observa-se os resultados de capacidade adsorção (q) utilizando os carvões ativados como materiais adsorventes.

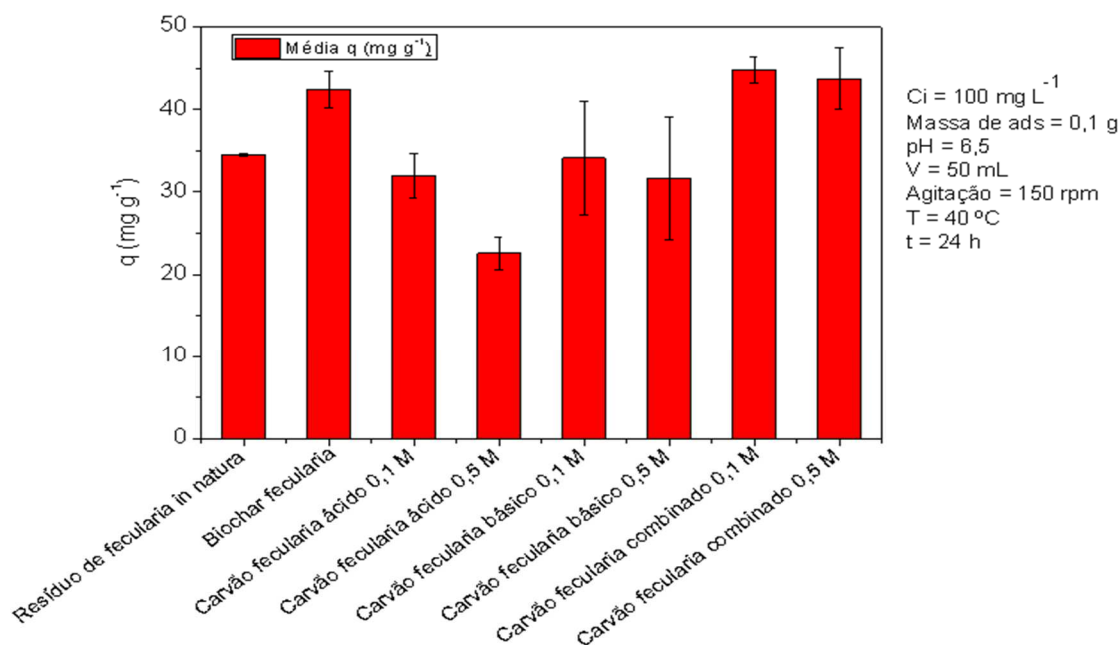
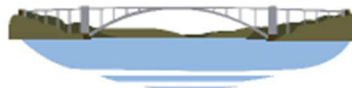


Figura 2: Capacidade de adsorção (q) de fármaco MTN dos carvões ativados

De acordo com a Figura 2, o biochar de fecularia e os carvões provenientes do resíduo que foi submetido aos tratamentos combinados (0,1 e 0,5 M) demonstraram médias de $q = 43, 45$ e $44 mg g^{-1}$, respectivamente. O aumento de q dos carvões em relação ao resíduo *in natura* possivelmente está relacionado ao aumento da S_{BET} , além da influência dos tratamentos químicos na carga superficial e grupos funcionais dos adsorventes, favorecendo a interação das moléculas do composto fármaco com o material em questão.



Karadire e Okkay (2018), em trabalho sobre a produção de carvões com resíduo de cogumelo, concluíram que o tratamento químico com H_3PO_4 forneceu ao material o desenvolvimento de porosidade, e ainda que o aumento da proporção do agente ativante foi um dos fatores de maior influência na capacidade de adsorção do sólido. Já Wu et al. (2005), em estudo sobre a influência da ativação com KOH e NaOH em resíduos de madeira, verificaram que o NaOH proporcionou maiores capacidades de adsorção aos carvões, a qual foi atribuída à formação de grupos óxidos de superfície (grupos quinina, hidroxila e carbonila), os quais variam conforme a temperatura de pirólise do material ativado e proporção do agente ativante.

A partir disso, considera-se que na primeira etapa do tratamento combinado (lavagem ácida), tenha ocorrido a remoção de moléculas de água e de matéria orgânica do resíduo, propiciando o incremento de porosidade, e em seguida, na exposição ao agente químico básico (NaOH), houve a perda de elementos como C, H e O, e a formação de grupos óxidos, os quais podem representar sítios de adsorção e proporcionar a atração das moléculas de MTN.

Porém, para afirmar as modificações que ocorreram no material durante os procedimentos e que são responsáveis pelo aumento dessa capacidade, é necessário a realização de análises elementares e de testes de pH_{pzc} dos carvões, por exemplo, obtendo-se informações sobre a carga superficial e possíveis sítios de adsorção.

CONCLUSÕES

Os resultados de adsorção indicaram o aumento do potencial de remoção do fármaco metronidazol dos carvões produzidos a partir de resíduo de fecularia de mandioca, e a possibilidade de maximização desses resultados por meio do estudo do método de ativação e de parâmetros de adsorção. Visualizou-se que de fato houve modificação química ou de superfície em virtude das etapas de tratamento químico e físico (pirólise) aplicados ao material, porém, não se pode afirmar quais foram as modificações responsáveis pelo aumento da interação adsorvente/adsorvato antes da realização de análises complementares de caracterização.

Diante da necessidade de destinação da grande quantidade de materiais de caráter residual gerados em inúmeros processos agrícolas e agroindústrias, a utilização destes para este fim visa o uso de tecnologias que unem benefícios financeiros à mitigação de problemas ambientais, e a produção de adsorventes de alta eficiência e baixo custo para aplicação na remoção de compostos poluentes presentes em corpos hídricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. **Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?** Journal of Molecular Liquids, v. 218, p. 174–185, 2016.
2. KARADIREK, S.; OKKAY, H. **Statistical modeling of activated carbon production from spent mushroom compost.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 63, p. 340-347, 2018.
3. LI, F.; FENG, D.; DENG, H.; YU, H.; GE, C. **Effects of biochars prepared from cassava dregs on sorption behavior of ciprofloxacin.** Procedia Environmental Sciences, v. 31, p.795 – 803, 2016.
4. 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.
5. 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.
6. OLU-OWOLABI, B. I.; ALABI, A. H.; DIAGBOYA, P. N.; UNUABONAH, E. I. DÜRING, R-A. **Adsorptive removal of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solution using calcined kaolinite-biomass composites.** Journal of Environmental Management, v. 192, p. 94-99, 2017.
7. PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T.; VANDENBERGHE, L. P. S.; MOHAN, R. **Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: Cassava bagasse.** Bioresour. Technol., v. 74, p. 81-87, 2000.
8. 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.
9. 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.
10. YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, Z. **Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 2015, p. 218–235, 2015.