



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

IVIS DE MELO AGRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HIDROCARVÃO/SIMONKOLLEITE
E SEUS PRECURSORES PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO ADSORTIVA DO
ANTIBIÓTICO RIFAMPACINA EM SOLUÇÃO AQUOSA

Maceió – AL

2021

IVIS DE MELO AGRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HIDROCARVÃO/SIMONKOLLEITE
E SEUS PRECURSORES PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO ADSORTIVA DO
ANTIBIÓTICO RIFAMPACINA EM SOLUÇÃO AQUOSA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Coorientador: Prof. Dr. José Leandro da Silva Duarte

Maceió – AL

2021

**Catálogo na fonte Universidade Federal
de Alagoas Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto –CRB-4 – 1767

A277s Agra, Ivis de Melo.

Síntese e caracterização de compósitos hidrocarvão/*simonkolleite* e seus precursores para aplicação na remoção adsorptiva do antibiótico Rifampicina em solução aquosa / Ivis de Melo Agra. – 2021.

101 f. : il. color.

Orientadora: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Coorientador: José Leandro da Silva Duarte.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 79-101.

1. Hidrocarvão - Carbonização. 2. *Simonkolleite*. 3. Poluentes emergentes. 4. Adsorção. 5. Materiais compósitos. I. Título.

CDU: 661.183:615.33


Ivis de Melo Agra

Síntese e caracterização de compósitos hidrocarvão/simonkolleite e seus precursores para aplicação na remoção adsorptiva do antibiótico rifampicina em solução aquosa.


Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 30 de setembro de 2021.

BANCA EXAMINADORA


Documento assinado digitalmente
 Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta
Data: 01/10/2021 09:36:07-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof^{ra}. Dr^a. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta (Orientadora -

Documento assinado digitalmente
 Jose Leandro da Silva Duarte
Data: 02/10/2021 15:32:10-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

PPGEQ/UFAL)

Prof. Dr. José Leandro da Silva Duarte (Coorientadora - PPGEQ/UFAL)

Documento assinado digitalmente
 Leonardo Mendonca Tenorio de Magalhaes Oliv
Data: 02/10/2021 15:09:38-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira
(PPGEQ/UFAL)



Firmado eletronicamente por:

JOAN

MANUEL
RODRIGUEZ DIAZ

Prof. Dr. Joan Manuel Rodríguez Díaz (Universidad Técnica de Manabí, Ecuador)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus, por sempre olhar por mim durante essa jornada.

Dedico esse trabalho minha mãe, Gildete, cujo os ensinamentos e a força de vontade me fizeram chegar até aqui.

A minha tia, Geny, por me centrar no caminho correto e ser um exemplo de superação.

A minha família, por sempre ser o meu motivo de superação.

Aos meus colegas de laboratório, por toda a paciência e conhecimento compartilhado, em especial Ícaro e Kleber, que me ajudaram nos momentos mais difíceis.

A minha orientadora, Professora Carmem, cujo exemplo me deu motivos para continuar, mesmo nos momentos mais difíceis, ela sempre estendeu a minha a mão e sempre acreditou no meu potencial, nunca poderei agradecer à altura e a senhora sempre será a minha referência.

Ao meu coorientador, Leandro, cujo o empenho e o trabalho árduo me fizeram amadurecer como pesquisador.

Agradeço a UFAL e o programa de pós-graduação em engenharia química, por tornarem tudo possível.

Foi a melhor jornada que um aluno poderia ter, obrigado a todos que viabilizaram esse grande sonho.

RESUMO

O Brasil é um dos maiores produtores de cana-de-açúcar do mundo, e Alagoas é o estado da região Nordeste que apresenta a maior contribuição em toneladas produzidas. Após o processo de extração do caldo para produção de açúcar e álcool, é gerado um subproduto, o bagaço de cana, um resíduo que apresenta um viés para diversas aplicações, como a queima para geração de energia elétrica, e mais recente tem sido estudada a sua aplicação como agente adsorvente. Uma alternativa para aprimorar as características da biomassa, é converter o resíduo em hidrocarvão (HC), pois a conversão garante uma matriz mais estável e mais eficiente para o processo de adsorção. O hidrocarvão também pode ser utilizado como suporte para materiais com propriedades catalíticas e no caso deste estudo o simonkolleite (SK). Nesse contexto, foram sintetizados três compósitos e seus precursores, visando a deposição do simonkolleite sobre o hidrocarvão de bagaço de cana. Em seguida foi avaliada a eficiência dos materiais para a remoção da rifampicina de um efluente aquoso. A rifampicina é um fármaco utilizado para o tratamento de tuberculose e hanseníase, e faz parte da classe de poluentes emergentes (PE). A associação do SK ao hidrocarvão pode acarretar uma maior eficiência, para o tratamento de efluentes contendo os PE. Nesse estudo, foram investigadas três rotas de síntese dos compósitos, por coprecipitação, misturação manual e adição de SK na etapa de preparação do HC. Os materiais sintetizados foram caracterizados por técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raio X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA e DrTGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Óptica (MO) e Ponto de Carga Zero (PCZ). Para os testes adsorptivos, em água destilada, em pH igual a 9, foi obtido um percentual de remoção da rifampicina, dos Compósitos Coprecipitado e Manual, iguais a 72,1 e 71,3 %, respectivamente, enquanto para o Hidrocarvão, SK e Compósito ZnO, em pH igual a 5, apresentaram uma redução de 70,4, 37,23 e 72,4 %, respectivamente. Os modelos que se adequaram para cinética de adsorção e isoterma de adsorção, foram o de pseudo-segunda ordem e o de Sips, por essa ordem. Os testes em matrizes reais, relataram similaridade com os realizados na matriz modelo, indicando a possibilidade de aplicação em diferentes matrizes aquosas, quando comparados à matriz modelo (água destilada). Os resultados mostraram que os métodos de coprecipitação e misturação manual foram eficientes para a deposição e ancoragem do SK sobre o hidrocarvão.

Palavras-chaves: Hidrocarvão, Simonkolleite, Poluentes Emergentes, Adsorção, Compósitos.

ABSTRACT

Brazil is one of the largest sugarcane producers in the world, and Alagoas is the state in the Northeast region which presents the largest contribution in produced tons. After the process of extracting the juice for production of sugar and alcohol, a by-product is generated, sugarcane bagasse, this residue has a bias for various applications, such as burning to generate electricity, and more recently has been studied its application as an adsorbent agent. An alternative to improve the characteristics of biomass is to convert the residue into hydrochar (HC), as the conversion ensures a more stable and more efficient matrix for the adsorption process. Hydrochar can also be used as a support for materials with catalytic properties, in the case of this study simonkollite (SK). In this context, three composites and their precursors were synthesized, aiming at the deposition of simonkollite on sugarcane bagasse hydrochar. Then, the efficiency of the materials for the removal of rifampicin from an aqueous effluent was evaluated. Rifampicin is a drug used to treat tuberculosis and leprosy and is part of the class of emerging pollutants (EP). The association of SK with hydrochar can lead to greater efficiency for the treatment of effluents containing EP. In this study, three synthesis routes of the composites were investigated, by co-precipitation, manual mixturation and addition of SK in the HC preparation step. The synthesized materials were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA and DrTGA), Scanning Electron Microscopy (SEM), Optical Microscopy (OM) and Spot Zero Charge System (PCZ). For the adsorptive tests, in distilled water, at pH equal to 9, a percentage of removal of rifampicin, Coprecipitate and Manual Composites, equal to 72.1 and 71.3%, respectively, was obtained, while for Hydrocarbon, SK and ZnO composite, at pH equal to 5, showed a reduction of 70.4, 37.23 and 72.4%, respectively. The models that were suitable for adsorption kinetics and adsorption isotherm were the pseudo-second order and the Sips, in that order. The tests in real matrices reported similarity with those performed in the model matrix, indicating the possibility of application in different aqueous matrices, when compared to the model matrix (distilled water). The results showed that the methods of co-precipitation and manual mixing were efficient for the deposition and anchorage of SK on the hydrochar.

Keywords: Hydrochar, Simonkollite, Emerging Pollutants, Adsorption, Composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fontes de biomassa.	16
Figura 2 - Evolução da produtividade média de cana-de-açúcar.....	17
Figura 3- Representação de uma estrutura lamelar.	21
Figura 4 - Representação genérica para HDL.	23
Figura 5 – Estrutura do Hidroxinitrato de Zinco.	24
Figura 6 – Estrutura do SK.	25
Figura 7 - Estrutura molecular da rifampicina.....	30
Figura 8 – Esquema da metodologia.	36
Figura 9 - Esquema da metodologia empregada para obter o hidrocarvão.	37
Figura 10 - Esquema da síntese do SK.	38
Figura 11 – Esquema de obtenção do Compósito Coprecipitação.	38
Figura 12 - Compósito Manual obtido da mistura do hidrocarvão e SK.....	39
Figura 13 – Síntese do compósito a partir da carbonização do hidrocarvão em presença de SK.	39
Figura 14 - Resultados de FTIR para os compósitos e os precursores.	45
Figura 15 - Difratoograma dos materiais precursores e compósitos.	46
Figura 16 - Curvas termogravimétricas para os materiais precursores e compósitos.	47
Figura 17 - Microscopia Óptica: A - hidrocarvão; B - SK; C - Compósito Coprecipitação; D - Compósito Manual; e E - Compósito ZnO.....	49
Figura 18 - MEV referente ao hidrocarvão (A, B e C) e ao SK (D, E e F).	49
Figura 19 - MEV do Compósito Coprecipitação.....	50
Figura 20 - Representação do MEV a partir da síntese do Compósito Manual.	51
Figura 21 - Representa o MEV a partir da síntese do compósito com óxido e zinco em sua superfície.	52
Figura 22 – Ponto de Carga Zero para os materiais precursores e Compósitos.	53
Figura 23 - Gráfico referente ao efeito do pH em todos os materiais.	55
Figura 24 - Representação dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem para o hidrocarvão.	56
Figura 25 - Representação dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem para o SK.	57
Figura 26 - Cinética de adsorção do Compósito Coprecipitação com rifampicina 50 mg L ⁻¹	58
Figura 27 - Representação dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem para o Compósito Manual.	59

Figura 28 - Representação dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem para o compósito ZnO.....	60
Figura 29 - Isoterma de adsorção do hidrocarvão com a rifampicina a 30 °C.	62
Figura 30 - Isoterma de adsorção do hidrocarvão com a rifampicina a 45 °C.	62
Figura 31 - Isoterma de adsorção do hidrocarvão com a rifampicina a 60 °C.	63
Figura 32- Isoterma de adsorção do SK com a rifampicina a 30 °C.	64
Figura 33 - Isoterma de adsorção do SK com a rifampicina a 45 °C.	65
Figura 34 - Isoterma de adsorção do SK com a rifampicina a 60 °C.	65
Figura 35 - Isoterma de adsorção do Compósito Coprecipitação com a rifampicina a 30 °C.	67
Figura 36 - Isoterma de adsorção do Compósito Coprecipitação com a rifampicina a 45 °C.	67
Figura 37 - Isoterma de adsorção do Compósito Coprecipitação com a rifampicina a 60 °C.	68
Figura 38 - Isoterma de adsorção do Compósito Manual com a rifampicina 30 °C.	69
Figura 39 - Isoterma de adsorção do Compósito Manual com a rifampicina 45 °C.	70
Figura 40 - Isoterma de adsorção do Compósito Manual com a rifampicina a 60 °C.	70
Figura 41 - Isoterma de adsorção do Compósito ZnO com a rifampicina a 30 °C.	72
Figura 42 - Isoterma de adsorção do Compósito ZnO com a rifampicina a 45 °C.	72
Figura 43 - Isoterma de adsorção do Compósito ZnO com a rifampicina a 60 °C.	73
Figura 44 - Percentual de remoção do poluente rifampicina preparada em diferentes matrizes: AM- Água Mineral; AT – água da torneira; MM - matriz modelo (água destilada).....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estimativas de Plantio de cana-de-açúcar no Nordeste.....	18
Tabela 2 - Percentual de redução do poluente rifampicina.	54
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos da adsorção da rifampicina no hidrocarvão.	57
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos da adsorção da rifampicina no SK.	58
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos da adsorção da rifampicina no Compósito por coprecipitação.	58
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos da adsorção da rifampicina no Compósito Manual.....	59
Tabela 7- Parâmetros cinéticos da adsorção da rifampicina no Compósito com Óxido zinco na superfície.	60
Tabela 8 - Parâmetros das isotermas de adsorção do hidrocarvão.	64
Tabela 9 - Parâmetros das isotermas de adsorção do SK.	66
Tabela 10 - Parâmetros das isotermas de adsorção do compósito por coprecipitação.	68
Tabela 11 - Parâmetros das isotermas de adsorção do compósito por manual.....	71
Tabela 12 - Parâmetros das isotermas de adsorção do compósito com óxido de zinco em sua superfície.	73

LISTA DE ABREVIATURAS

POPs	Poluentes Emergentes
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
SK	Simonkolleite
HSL	Hidroxissais
MO	Microscopia Óptica
FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCZ	Potencial de Carga Zero
pH	Potencial Hidrogeniônico
DRX	Difração de Raio X
TGA	Análise Termogravimétrica
DrTGA	Análise Termogravimétrica com Derivada
AM	Água Mineral
AT	Água da Torneira
ETE	Estações de Tratamento de Efluente
CONAB	Conselho Nacional de Abastecimento
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
EFX	Espectroscopia de Fotoelétrons de raios-X
BET	Brunauer-Emmett-Teller
MAV	Magnetômetro de Amostra Vibratória
XANES	Raios-X de Estrutura de Absorção Próxima à Borda
EXAFS	Estrutura Fina de Absorção Estendida de Raios-X
μ -XRF	Fluorescência Confocal de Micro Raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	GERAL.....	15
2.2	ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	BIOMASSA.....	16
3.2	HIDROCARVÃO	18
3.2.1	COMPÓSITOS	19
3.3	COMPOSTOS LAMELARES	21
3.3.1	APLICAÇÕES.....	27
3.4	POLUENTES EMERGENTES.....	28
3.4.1	RIFAMPICINA.....	29
3.4.2	MÉTODOS DE TRATAMENTO	30
3.5	ADSORÇÃO	31
3.5.1	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	32
3.5.2	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	33
4	METODOLOGIAS.....	36
4.1	SÍNTESE DO HIDROCARVÃO	36
4.2	SÍNTESE DO SIMONKOLLEITE (SK).....	37
4.3	SÍNTESE DOS COMPÓSITOS.....	38
4.3.1	COPRECIPITAÇÃO.....	38
4.3.2	COMPÓSITO MISTURA MANUAL.....	39
4.3.3	COMPÓSITO COM ÓXIDO DE ZINCO NA SUPERFÍCIE	39
4.3	CARACTERIZAÇÕES	40
4.3.1	FTIR.....	40
4.3.2	DRX.....	40
4.3.3	TGA E DRTGA.....	40

4.3.4	MO	41
4.3.5	MEV	41
4.3.6	PCZ	41
4.4	TESTE PRELIMINAR	41
4.5	TESTES ADSORTIVOS	42
4.6	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH	42
4.7	TESTE EM ÁGUA REAL	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1	CARACTERIZAÇÕES	44
5.1.1	ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	44
5.1.2	DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX).....	46
5.1.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA E DRTGA)	47
5.1.4	MICROSCOPIA ÓPTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	48
5.1.5	PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).....	53
5.2	TESTE DE APLICABILIDADE.....	53
5.3	INFLUÊNCIA DO pH	54
5.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	56
5.5	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	61
5.6	TESTE EM ÁGUA REAL	74
6	CONCLUSÕES	77
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	79
	REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o crescimento populacional vem trazendo uma série de consequências para o meio ambiente. Devido ao aumento das atividades industriais e agrícolas, a poluição começou a crescer, muitas vezes, os poluentes oriundos de ambas as atividades, não são tratados e dispostos de maneira devida. Em meio a dispersão de poluentes no ambiente, uma nova categoria de compostos vem preocupando, e são denominados Poluentes Emergentes (PEs). Os métodos de tratamentos convencionais não conseguem degradar esses compostos em sua totalidade, persistindo no meio ambiente por um tempo prolongado (DURIGAN et al., 2012). Entre os PEs, uma classe que está causando grande preocupação no meio científico são os fármacos, uma vez que tem aumentado a detecção deste poluente no meio ambiente e pela pouca informação sobre a influência destes no ecossistema aquático.

Em função desta preocupação ambiental, vários estudos têm sido realizados buscando desenvolver novas tecnologias que reduzam a presença dos fármacos no meio ambiente.

A cana-de-açúcar apresenta um papel importante, ao que remete o contexto econômico brasileiro, pois os produtos obtidos a partir dessa matéria-prima englobam a produção de etanol; açúcar; papel, entre outros. A partir do processo de extração da sacarose, na cana-de-açúcar, é gerado um subproduto, o bagaço de cana. Essa biomassa pode ser aproveitada em diversas áreas, tais como: a produção de biocombustíveis, indústrias de cosméticos e utilização como fonte de energia pela queima (VENCESLAU 2018 e CONAB 2020).

Os processos de conversão térmica de biomassa apresentam uma solução viável, pois a partir de subprodutos, como o bagaço de cana, a geração de sólidos com propriedades pertinentes que podem ser utilizados na remediação dos corpos hídricos. As propriedades são: alta área superficial específica, alta capacidade de adsorção, microporosidade e capacidade de troca iônica (BOREL et al., OLIVEIRA et al., 2017).

Entre os tratamentos térmicos de decomposição da biomassa, o processo hidrotérmico vem se destacando, devido ao método ser de simples aplicação. O processo hidrotérmico ocorre em temperaturas inferiores a 280 °C, originando produtos denominados Hidrocarvões, nos quais exibem grupos funcionais, em sua superfície, que apresentam compatibilidade com certos tipos de poluentes. Sendo assim, os Hidrocarvões são regularmente desenvolvidos para estudos envolvendo o processo de adsorção (WANG et al., 2005; HU et al., 2010; GEÇGEL, ÖZCAN, GÜRPINAR, 2013; REZA et al., 2014).

A adsorção é um método que compreende fenômenos de superfície, o processo ocorre a partir de um material com propriedades adsorventes (sólido), em exposição a um fluido,

denominado adsorvato. Deste modo, ao longo de um intervalo de tempo, é possível constatar a redução da concentração do fluido ou gás, indicando que as moléculas presentes no adsorvente, por sua vez, foram adsorvidas pela superfície do adsorvato (GUSAIN; BUX 2021).

O processo adsortivo apresenta vantagens, tais como: baixo custo, eficiência na remediação de poluentes e fácil reprodutibilidade. Contudo, a geração de compósitos é capaz de originar um material adsortivo mais versátil, no qual pode-se explorar as vantagens individuais de cada componente, formando um novo material a partir dos precursores, aumentando assim a eficiência do processo de adsorção (LEE et al., 2018)

Dentre os materiais disponíveis para a formação de compósitos, as argilas são uma opção viável, pois apresentam reações de troca iônica capazes de alterar a superfície do material, tornando-o adaptável para diferentes aplicações (SIDDQUEE, HONG, RAHMAN 2020).

O simonkolleite (SK), cuja fórmula estrutural é $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, é uma argila que faz parte da família dos hidroxissais, os quais, apresentam características pertinentes à formação de compósitos, tais como: sua grande estabilidade, elevada área de superfície e capacidade aprimorada para transferência de carga (SPASSOV et al., 2020).

Neste contexto, o presente trabalho visa sintetizar hidrocarvão a partir do bagaço de cana, simonkolleite (SK) e compósitos, fundamentado nos dois primeiros, por rotas três rotas divergentes, com o intuito de avaliar a capacidade adsortiva do poluente rifampicina. Para melhor compreender o processo de adsorção foi realizada avaliação da cinética, determinação das isotermas, testes com diferentes matrizes aquosas e regeneração do material adsortivo, além da caracterização morfológica dos materiais, observando a influência das diferentes sínteses no processo adsortivo.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Sintetizar compósitos de hidrocarvão/simonkolleite (SK) por diferentes rotas, objetificando aplicá-los como agentes adsorventes na remediação do poluente Rifampicina em solução aquosa.

2.2 ESPECÍFICOS

- Produzir o Hidrocarvão e SK e a partir deles, os compósitos através do método de coprecipitação, mistura manual e co-carbonização;
- Caracterizar os compósitos e seus precursores produzidos através de Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA e DrTGA), Potencial de Carga Zero (PCZ), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Realizar estudos cinéticos e avaliá-los por meio de modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem;
- Realizar os estudos isotérmicos de adsorção segundo os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips;
- Realizar estudos adsortivos em matrizes aquosas reais;
- Realizar Regeneração do material com o melhor aproveitamento adsortivo.

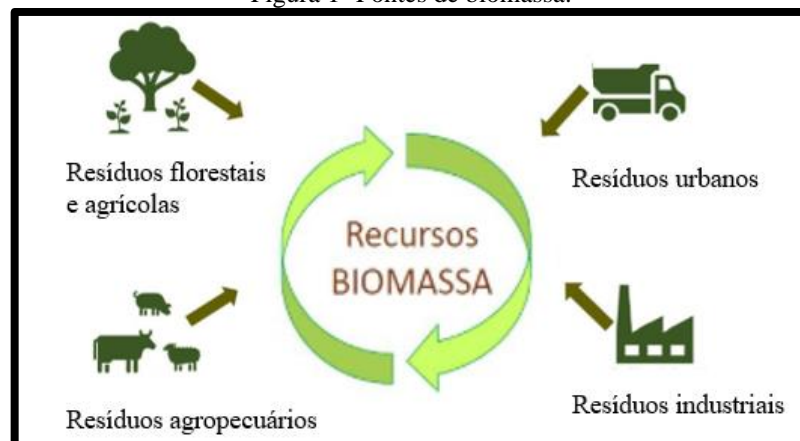
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este tópico está dividido na seguinte ordem: Biomassa, Hidrocarvão, Simonkolleite (SK), Poluentes Emergentes e Adsorção.

3.1 BIOMASSA

A biomassa engloba qualquer matéria orgânica oriunda de derivados agrícolas, animais, vegetais e alguns subprodutos de setores industriais, como evidenciado na Figura 1 (BRIDGWATER 2006; OLSON et al., 2012; RAWAT 2016).

Figura 1- Fontes de biomassa.



Fonte: CONAB, 2020.

A biomassa residual do processo de produção de açúcar e álcool é uma alternativa sustentável, uma vez que são segregados 250 kg de biomassa residual a cada tonelada de cana-de-açúcar processada, a qual é usualmente empregada no processo de geração de energia termoelétrica, onde seu excedente pode ser comercializado (KEMAUSUOR et al., 2014, BONASSA et al., 2015 e OLIVEIRA 2012, SANTOS et al., 2016).

Com o aumento da demanda por novas tecnologias, a utilização da biomassa de cana de açúcar foi expandida para vários segmentos do conhecimento. A exemplo, o estudo realizado por Mello (2019), que verificou a influência térmica de diferentes concretos autoadensáveis, com diferentes teores de biomassa de cana-de-açúcar. Outro emprego, a ser mencionado, foi a utilização das cinzas de biomassa vegetal, para a correção de acidez do solo e recuperação das

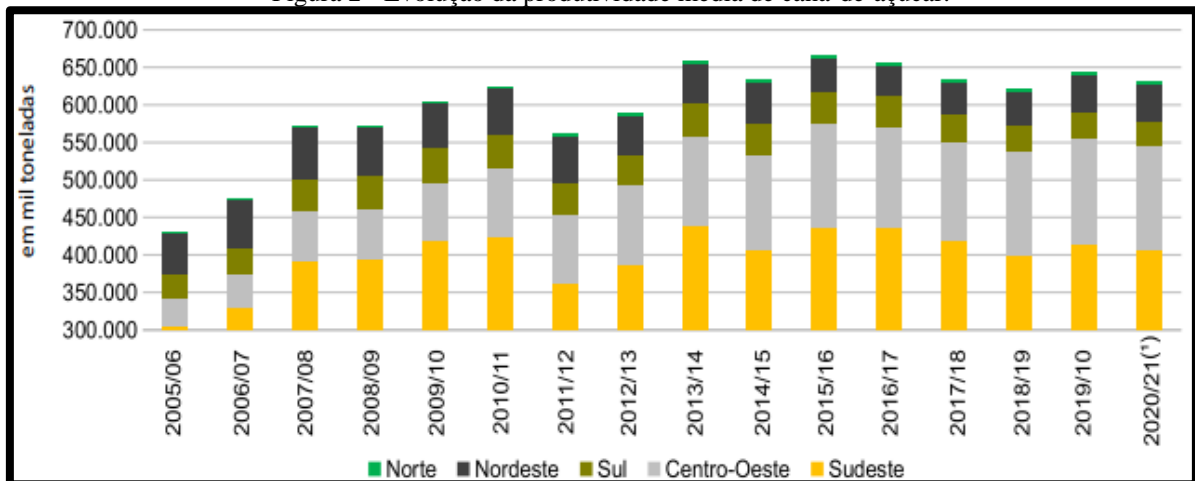
áreas degradadas, por ação antropológica (BORSZOWSKI et al., 2011 e OLIVEIRA et al., 2019).

A biomassa tem potencial de utilização em processos adsorptivos, sendo essa uma característica sugestiva para remediar os possíveis impactos, que os poluentes trazem para o meio ambiente (PIMENTEL et al., 2018).

Pimentel e colaboradores avaliaram a capacidade de adsorção, do bagaço da cana de açúcar para remediar efluentes contendo corantes. Esses compostos trazem sérios problemas para o meio ambiente, pois em contato com a água, eles dificultam a penetração dos raios solares e assim atrapalham o metabolismo fotossintético de algumas espécies e em adição a isso apresentam um potencial recalcitrante, carcinogênico e mutagênico (PIMENTEL et al., 2018).

O Brasil é o um dos maiores produtores de cana-de-açúcar, esse cultivo representa uma parcela significativa à economia nacional. A cana-de-açúcar é uma opção no mercado de biocombustíveis, devido ao seu potencial de conversão em etanol. Segundo estimativas do Conselho Nacional de Abastecimento (CONAB), o Brasil produziu cerca de 630.710,9 mil toneladas de cana-de-açúcar no biênio 2020/2021, como pode ser observado na Figura 2 (CONAB, 2020).

Figura 2 - Evolução da produtividade média de cana-de-açúcar.



Fonte: CONAB, 2020.

Dos estados presentes na Região Nordeste, Alagoas apresenta a maior contribuição na produção de cana-de-açúcar, tendo a maior área total plantada nas safras de 2019 e 2020/2021 (Tabela 1). Estima-se a produção de aproximadamente 17,5 milhões de toneladas de cana-de-açúcar para a safra 2020/2021 (CONAB 2020).

Tabela 1 - Estimativas de Plantio de cana-de-açúcar no Nordeste.

Região/UF	Área de mudas (em mil há)			Área de plantio (em mil há)			Área colhida (em mil há)			Área total (em mil há)		
	Safra 2019/20	Safra 2020/21	VAR. %	Safra 2019/20	Safra 2020/21	VAR. %	Safra 2019/20	Safra 2020/21	VAR. %	Safra 2019/20	Safra 2020/21	VAR. %
Nordeste	15,1	16,2	7,4	82,6	86,4	4,6	844,4	861,4	2,0	942,0	963,9	2,3
MA	1,3	0,8	(42)	6,1	3,9	(36,8)	34,1	35,1	3,0	41,5	39,7	(4,3)
PI	0,7	0,7	(3,9)	3,1	3,4	10,0	19,2	20,1	4,4	23,0	24,1	4,9
RN	0,9	1,6	77,9	5,0	8,2	63,8	55,2	59,2	7,2	61,1	69,0	12,9
PB	1,3	1,4	1,4	10,5	10,5	-	122,8	126,0	2,6	134,7	137,9	2,4
PE	2,9	2,8	(4,1)	15,9	14,8	(7,0)	237,3	234,4	(1,2)	256,1	252,0	(1,6)
AL	5,6	5,3	(5,3)	27,2	26,7	(2,0)	292,0	295,2	1,1	324,9	327,2	0,7
SE	1,1	1,4	24,8	5,9	7,6	29,0	36,7	39,5	7,5	43,7	48,4	10,8
BA	1,2	2,3	92,9	8,9	11,4	28,2	47,0	51,8	10,3	57,1	65,6	14,9

Fonte: Adaptado de CONAB, 2020

Após o processo de extração do caldo é segregado o bagaço, subproduto da indústria sucroenergética e pode ter várias aplicações: combustíveis, biomassa para ração animal, fabricação de papel, material alternativo para construção civil e na produção de biomassa microbiana. Ademais, estudos têm sido realizados utilizando o bagaço de cana como biomassa adsorvente de contaminantes orgânicos (SILVA et al 2007, JORGE et al 2021 e XAVIER 2021 et al).

A conversão deste resíduo em hidrocarvão, muda suas propriedades morfológicas tornando-o atrativo do ponto de vista adsorativo. (THANGARAJAN 2013; FAGNANI 2019 et al JAIS et al., 2021).

3.2 HIDROCARVÃO

Os hidrocarvões são caracterizados por apresentarem um teor de carbono elevado e podem ser obtidos por decomposição termoquímica, na ausência, ou em condições limitadas de oxigênio e a partir de diferentes biomassas (PALANSOORIYA et al., 2019; SHAHEEN et al., 2019; AZARGOHAR 2008).

Na síntese hidrotérmica, são utilizadas temperaturas na faixa de 170 – 340 °C (SCHMOLKE 2009). Utilizando uma abordagem mais simplificada, o método simula a coalificação natural, formando materiais com alto teor de carbonáceo, onde, o tempo necessário à síntese do material é de horas, todavia, o processo natural ocorre em centenas de milhares de anos (TITIRICI, ANTONIETTI, 2010; WOHLGEMUTH, 2012).

A síntese consiste em adicionar o material precursor, a biomassa, em um recipiente fechado (autoclave), à temperatura e tempo pré-estabelecidos, tendo como solvente a água (LU, FLORA e BERGE, 2014).

A carbonização hidrotérmica é uma opção, pois nela ocorre um processo termoquímico e este material é tratado termicamente e transformado em três frações: sólida (hidrocarvão), gás e líquido (líquidos condensáveis ou óleos) (MÉNDEZ et al., 2018).

O hidrocarvão possui aplicações em diversos segmentos, tais como: biossorventes capazes de remover produtos tóxicos, como fosfatos e alguns contaminantes emergentes, como antibióticos da água e solos. Também pode ser empregado como materiais suporte para fotocatalisadores (TITIRICI et al., 2020; FANG et al., 2020).

A exemplo da aplicação do hidrocarvão na remediação de poluentes por adsorção, Prasannamedha et al (2021) desenvolveram um material carbonáceo, a partir do bagaço de cana, com o objetivo de remover sulfametoxazol em meio aquoso. Outro exemplo foi Rattanachueskul et al (2017), no qual desenvolveu um hidrocarvão a base de bagaço de cana, com o intuito de adsorver tetraciclina.

A sulfadimidina é um fármaco com um potencial risco de poluição para os corpos hídricos, com o objetivo de degradar o poluente NA et al, (2017) produziram um hidrocarvão, o material carbonáceo apresentou uma taxa de degradação, sob a luz do sol, de 72%

Um dos problemas referentes ao processo de adsorção é resíduo gerado. O carvão adsorvido precisa ser devidamente tratado e descartado para não gerar outro problema ambiental. A regeneração para reutilização tem sido estudada visando minimizar esse problema.

A regeneração do hidrocarvão é uma opção para o uso em mais ciclos de adsorção, Ghanim et al, (2020) realizaram a restauração de um hidrocarvão, o material manteve estabilidade por três ciclos de reuso

3.2.1 COMPÓSITOS

Materiais carbonáceos, após o procedimento térmico, apresentam um potencial como suporte para catalisadores e nanomateriais, por conta da atividade superficial, área superficial específica e capacidade de troca iônica (Premarathna et al., 2019, Wang et al., 2019 e Thines et al., 2017).

Nanomateriais são materiais em forma de partículas com dimensão nanométrica, que apresentam uma reatividade significativa, elevada energia e área superficial. Por conta da sua

agregação e passivação, esses materiais perdem as propriedades físico-químicas. Já ao ancorar tais materiais, por exemplo em hidrocarvão, o suporte irá atuar como um estabilizador implicando na redução da lixiviação, agregação e passivação da superfície dos nanomateriais. Eles desenvolvem uma atmosfera de estabilidade facilitando reações catalíticas/redox na interface, além de aumentar a estabilidade térmica, e melhorar o rendimento. A ancoragem destes materiais gera compósitos que proporcionam uma promissora alternativa na aplicação ambiental (LIU et al., 2020).

Os métodos mais comuns para a preparação dos compósitos suportados, incluem pré-tratamento da biomassa com o sal de interesse antes do tratamento térmico, realizar o processo térmico da biomassa enriquecida com o material e a precipitação das nanopartículas, após tratamento inicial. (TAN et al., 2016; LI et al., 2018; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2019).

Utilizar o pré-tratamento da biomassa com um sal acontece em dois passos, o primeiro passo engloba a impregnação da biomassa com um sal, como exemplo AlCl_3 , ZnCl_2 , CaCl_2 , FeNO_3 etc, onde a deposição dos íons da solução ocorre na superfície ou no interior do hidrocarvão. O segundo passo consiste no procedimento térmico do material tratado, em um intervalo de temperatura que irá variar dependendo do processo, em um espaço com limitação de oxigênio ou ausência deste. No fim do processo os íons metálicos são transformados em nanopartículas de óxido de metal, como exemplo Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO , CaO , MgO (LIU et al., 2020).

A síntese com pré-tratamento de um sal também pode ser aplicada no hidrocarvão, onde a exemplo de LI et al. (2020), a biomassa foi tratada para gerar a impregnação de bambu com ZnCl_2 ou AlCl_3 , sintetizado por co-carbonização hidrotérmica e utilizado na remoção de Cr(VI) em efluente aquoso.

O método de co-precipitação é uma alternativa viável para a obtenção de compósitos. Thawornchaisit et al. (2021) criaram um material oriundo de um hidrocarvão de bagaço-decana e Ferro seguido pelo método de coprecipitação e observaram que o hidrocarvão modificado com Fe apresentou maior eficiência de remoção de fosfato do que os hidrocarvões modificados com Ca e Mg.

Para tentar elucidar as características dos materiais formados, é necessário empregar técnicas de caracterização que consigam definir suas interações e suas propriedades. Algumas técnicas já estão bem estabelecidas na literatura, tais como microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de transmissão (MET), transformada de Fourier espectrometria de infravermelho (FTIR),

espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (EFX), espectroscopia de raios-X (EDS), método Brunauer-Emmett-Teller (BET), magnetômetro de amostra vibratória (MAV), raios-X de estrutura de absorção próxima à borda (XANES), estrutura fina de absorção estendida de raios-X (EXAFS) e fluorescência confocal de micro raios-X (μ -XRF) (SHEN 2015 e MU et al., 2017).

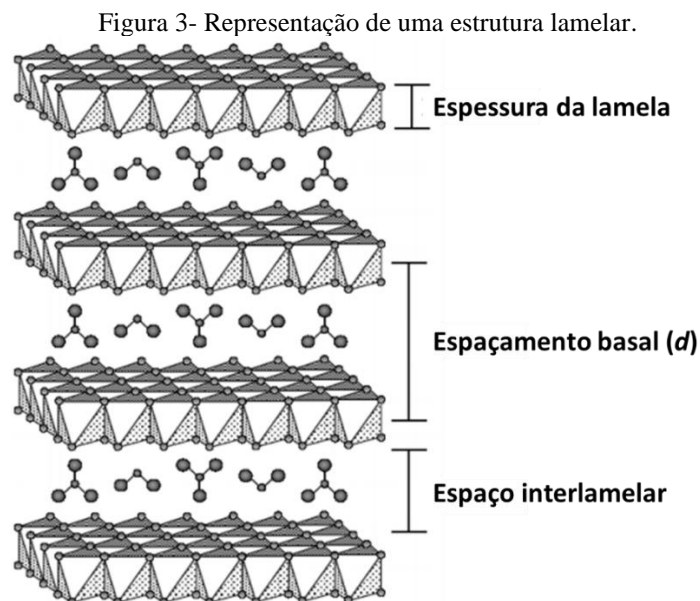
Além dessas técnicas existem mais algumas que podem determinar algumas características dos materiais como a carga do ponto zero, pH, estrutura poli-aromática, e conteúdo de C, N, H e O podem ser medidos para caracterizar o hidrocarvão (LIU et al., 2020).

3.3 COMPOSTOS LAMELARES

Os compostos lamelares são materiais formados a partir do empilhamento de unidades, essas unidades são denominadas de lamelas, elas são ligadas através de forças fracas e interações eletrostáticas entre os íons interlamelares (ARIZAGA et al 2007., LERF 2004).

Considerando a distribuição de cargas, na estrutura lamelar, existem três casos, elas podem assumir uma configuração de carga negativa, positiva e neutra. Com carga a negativa são denominadas argilas catiônicas (silicatos lamelares), neutras (grafite) e positivas são conhecidas como argilas aniônicas (mineral hidrocalcita) (MARANGONI 2009).

Para o composto lamelar obter a neutralidade estrutural, são necessários íons com carga contrária. As espécies que ocupam a região interlamelar são denominados íons de compensação. A Figura 3 representa uma estrutura lamelar (PERGER et al., 1999).

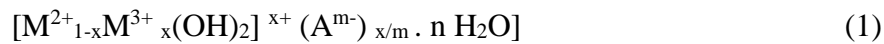


Fonte: Adaptado de MARANGONI, 2009.

A distância basal é definida como o intervalo entre os centros de duas lamelas sequentes, a distância lamelar é dita como a distância interlamelar ou espaçamento interlamelar (MARANGON, 2008).

Alguns exemplos simples de materiais lamelares são os hidróxidos de metais alcalinos-terrosos ou de transição. Existem estruturas lamelares com uma maior complexidade, são denominadas Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) e Hidroxissais Lamelares (HSLs).

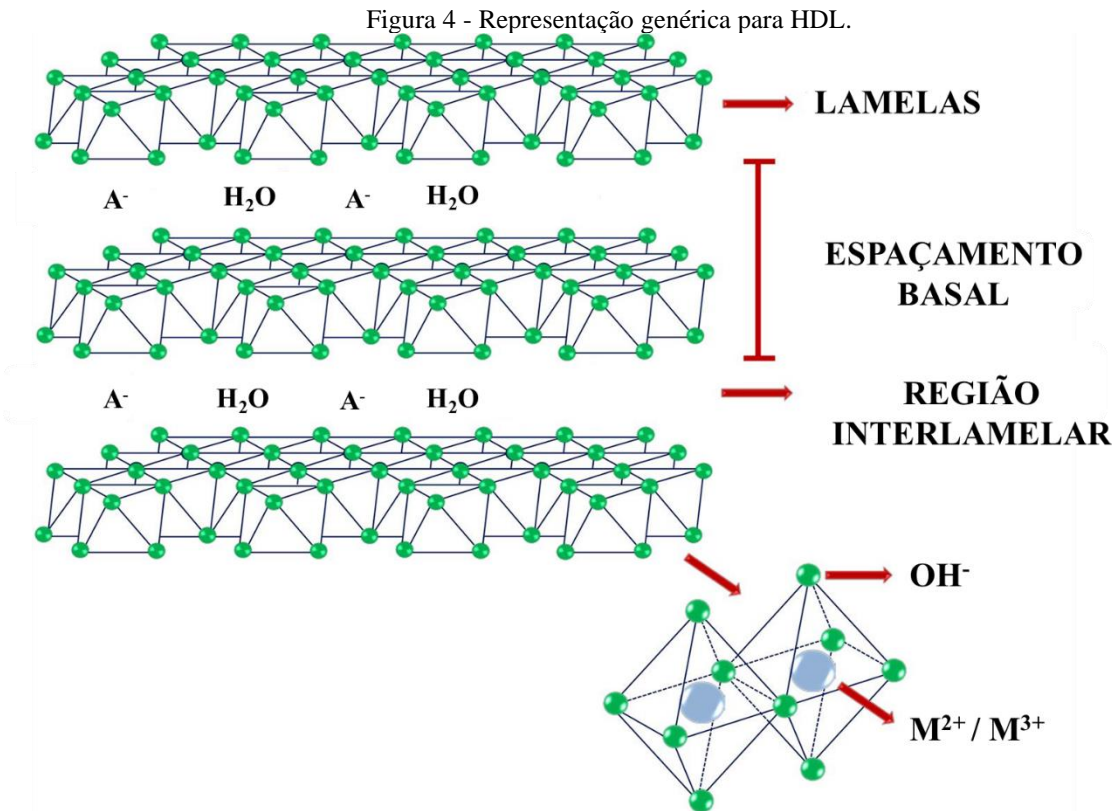
O HDL é constituído de uma estrutura química característica, sendo representada pela equação 1.



Onde M^{2+} M^{3+} são cátions metálicos, respectivamente, divalentes e trivalentes, A^{m-} é um contraíon e n o número de moléculas de água (SABU; SAJU 2020).

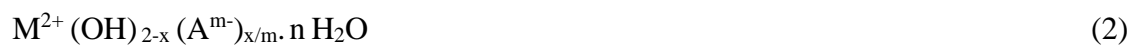
A sua estrutura é uma variação da brucita (hidróxido de magnésio), ela apresenta camadas individuais de octaedros centrados em Mg^{2+} com hidróxidos localizados em seus vértices (ARIZAGA et al., 2007; LEAL et al., 2020).

No momento em que ocorre a substituição isomórfica de cátions bivalentes por cátions trivalentes, a troca irá gerar uma carga residual positiva. Sendo assim, é necessária a presença de íons entre as lamelas e estes aníons, junto com as moléculas de água, são responsáveis por promover o empilhamento das moléculas de HDL, isso ocorre por meio de ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas (CREPALDI 1998; SUAREZ, MOZO E OYAMA 2004 CONCEIÇÃO et al 2007). A estrutura do HDL está representada na Figura 4.



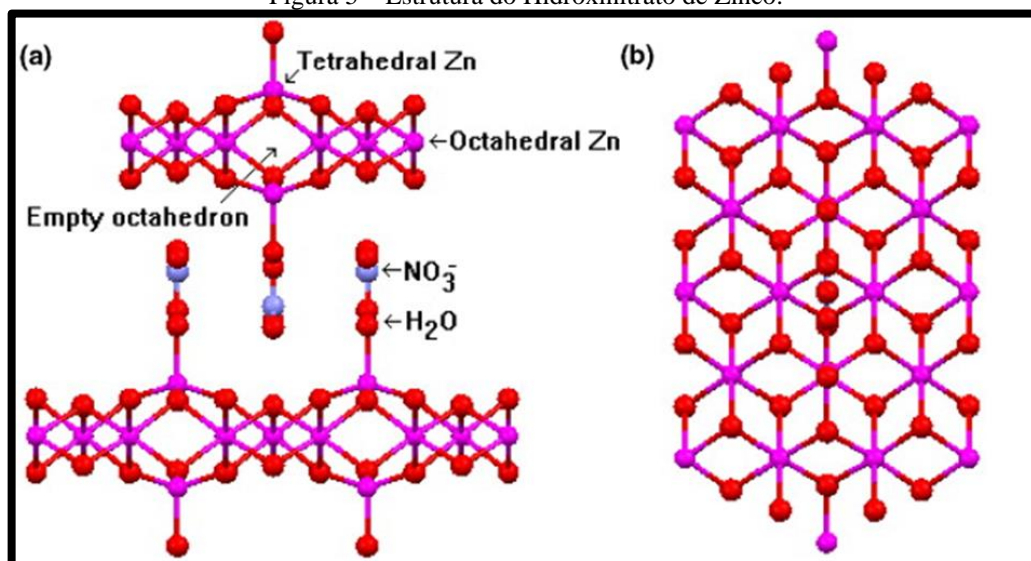
Fonte: Adaptado de Benício et al (2015).

As substituições podem ocorrer e gerar novos materiais, ocorrendo transferências de cátions, ânions e moléculas de água, os ânions devem estar presentes para equilibrar as cargas das camadas, levando aos compostos (HSLs). A fórmula geral é descrita pela equação 2.



Onde M^{2+} é representado pelo cátion metálico e A^{m-} é o contraíon, essas substituições, por exemplo, podem ser feitas por Mg^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , e Zn^{2+} (SABU; SAJU 2020). Uma possível substituição com Zn^{2+} , é representada pela Figura 5.

Figura 5 – Estrutura do Hidroxinitrato de Zinco.



Fonte: ARIZAGA et al., 2007.

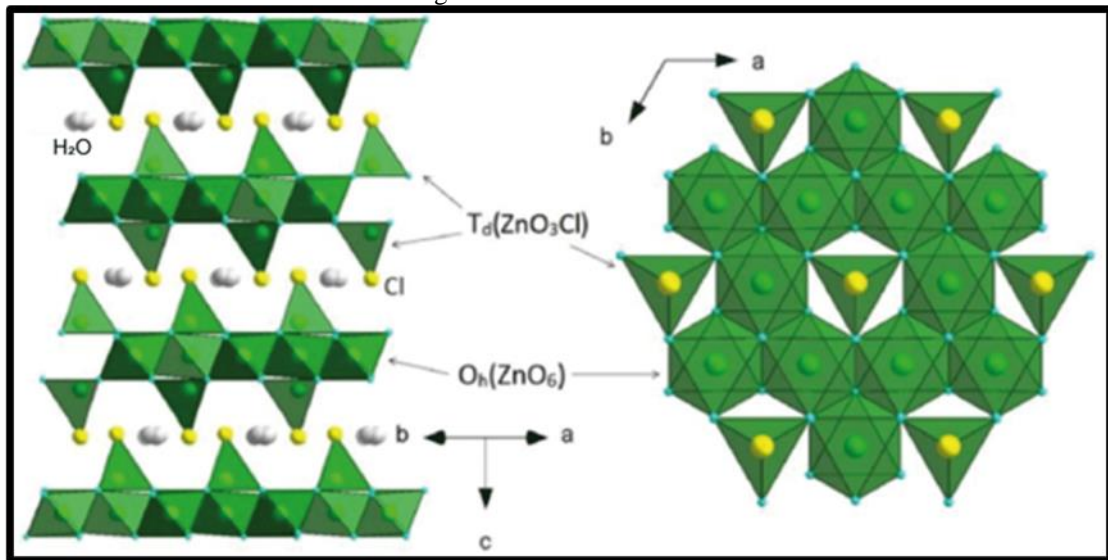
Os HSLs, podem ser considerados nanomateriais em camadas, e apresentam propriedades notáveis, como: métodos de síntese simples, biocompatibilidade, atividade eletroquímica, atividade catalítica, adsortiva, entre outros (FERRER 2016).

O Simonkolleite (SK) é um mineral com origem natural, formado a partir da corrosão de cristais de zinco, e é também conhecido como hidróxido de cloreto de zinco monohidratado, cloreto de zinco tetrabásico, e hidróxido de zinco em camadas. SK foi descoberto em 1855 por dois mineralogistas, Werner Simon e Kurt Kollé, e o nome do material foi uma homenagem prestada a eles. (SILVA et al., 2021; SCHMETZER et al., 1985).

O SK faz parte do grupo dos Hidroxissais Lamelares (HSLs), correspondendo a uma classe de materiais semelhantes aos Hidróxido Duplos Lamelares (HDL), em relação a algumas propriedades.

Quando se têm o cátion divalente de zinco e cloreto na região interlamelar o SK é formado, sua estrutura é representada em camadas hexagonais por octaedros de ZnO_6 e são ligadas com tetraedro de ZnO_3Cl que se alinham ao longo do eixo c na estrutura 3D. Essa estrutura está descrita na Figura 6 a seguir:

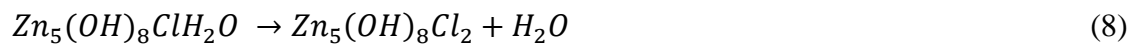
Figura 6 – Estrutura do SK.



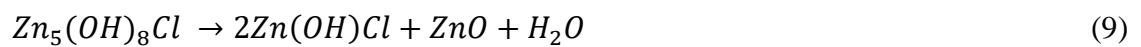
Fonte: COUSY, 2017.

Com os processos térmicos apropriados é, ainda, possível transformar SK em óxido de zinco, utilizando tratamentos térmicos, ilustrados pelas reações químicas abaixo (GARCIA-MARTINEZ et al., 1994).

Reações de conversão de SK em ZnO.



A primeira reação (8) ocorre em um intervalo de temperatura entre 110 e 165 °C e a espécie do lado esquerdo é o SK.



Nessa etapa da reação (9) ocorre a formação do óxido de zinco em um intervalo de temperatura entre 165 e 210 °C.



Por fim a reação (10) indica a formação do cloreto de zinco em um intervalo de temperatura em 210 e 300 °C.

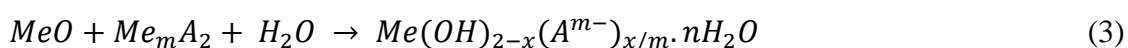
O óxido de zinco apresenta características de semicondutor, com aplicações diversas, como: em cosméticos, eletrônica, farmácia e apresenta propriedades antitumorais e bactericidas.

Dentre os métodos de síntese de HSLs, tem-se: o tratamento hidrotérmico, hidrólise de sais e óxidos, hidrólise da ureia, precipitação controlada em meio básico. A síntese utilizando a via hidrotérmica baseia-se na dissolução do sal com os íons desejados em água destilada, o pH da solução resultante deve ser ajustado com auxílio de uma base forte. No próximo passo a solução é aquecida até um ponto de ebulição superior ao da água, e após esfriar lentamente, regulasse o pH do meio, onde tem-se a formação de um precipitado branco. A temperatura do meio é bastante relevante, por isso é importante um controle rigoroso desta (LI et al., 2011).

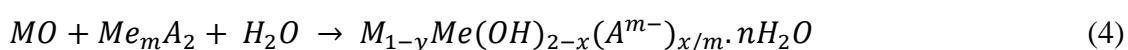
No método de síntese hidrotérmica tem-se um processo de cristalização e recristalização, implicando em uma melhora na qualidade dos cristais. A taxa de resfriamento também influencia na formação dos cristais, pois quanto mais lento o resfriamento, maior serão os cristais formados. O pH também influencia, pois quanto maior a basicidade da solução de síntese, mais largo será o cristal (ZHANG et al., 2007).

A hidrólise de sais e óxidos consiste na dissolução em meio aquoso de um sal e de um óxido de cátion desejado, o ânion do sal também é desejado para o produto, a solução obtida é envelhecida sem agitação e os produtos da precipitação são lavados e filtrados.

Síntese de um sal simples:



Síntese de um sal duplo:



A produção de um hidroxissal simples, ilustrado na equação (4), contendo um cátion, óxido utilizado na síntese deve conter o mesmo cátion Me^{2+} do sal utilizado, já para o duplo, ilustrado na equação (5), os cátions Me^{2+} devem ser diferentes (TANAKA et al., 2007).

A síntese a partir da ureia ocorre de forma que a ureia é hidrolisada e hidroxilas são liberadas no meio reacional para a formação do hidroxissal. Contudo, durante o processo pode ocorrer a liberação de dióxido de carbono o qual reage com as moléculas de água formando carbonato e essa espécie pode competir com o ânion de interesse, acarretando uma fonte de

contaminação para o produto desejado. As equações químicas que representam o processo são representadas a seguir (SHISHIDO et al., 2006).



A síntese pelo método de precipitação controlada com solução alcalina se dá a partir do aumento de pH do meio reacional contendo um sal do cátion e do ânion de interesse, o precipitado formado equivale ao hidroxissal, entretanto, excessos de hidroxilas no meio podem hidrolisar o hidroxissal e até mesmo dificultar a precipitação deste (FILHO 2013).

3.3.1 APLICAÇÕES

O perclorato de amônio é uma substância química comumente utilizada em formulações de combustíveis, contudo a sua decomposição térmica, a depender do processo e meio, pode acarretar problemas para sua utilização e confecção. A fim de oferecer uma possível alternativa para sanar esse problema SPASSVO et al, (2020) sintetizaram partículas esféricas nanométricas de SK (n-SK), resultando em uma redução da temperatura de decomposição de 145,2 °C.

Uma alternativa para a utilização de materiais derivados de óxido de zinco seria a fotodegradação. A rodamina B é um corante solúvel, utilizado na indústria de alimentos e têxteis, como traçador de água. Malanova et al, (2018) desenvolveram materiais mesoporosos de zinco, a fim de fotodegrada a rodamina B, através da radiação ultravioleta (UV).

A ocorrência de metais pesados em corpos hídricos apresenta-se como um problema complexo, pois podem causar impactos ambientais e à saúde devido a sua toxicidade. Dentre os metais pesados presentes em corpos hídricos o cromo hexavalente é um dos mais preocupantes devido a elevada toxicidade. O Cr(VI) é uma substância solúvel e tóxica, cuja origem é proveniente de processos industriais, como fabricação de tintas, galvanoplastia, curtimento de couro, pigmentos etc. (KEBIR et al., 2011, IDRIS et al., 2010 e LITTER 1999).

Existem técnicas que já são utilizadas para o tratamento de efluente contendo Cr(VI), tais como: oxidação, adsorção, osmose e redução eletroquímica, porém algumas dessas tecnologias são caras e apresentam uma baixa eficiência em pequenas concentrações (KEBIR et al., 2011, WU et al., 2009 e GUPTA 2009). No entanto, estudos realizados pelos pesquisadores (KEBIR et al., 2011, IDRIS et al., 2010 e LITTER 1999, WU et al., 2009 e GUPTA 2009, SHIMAA et al., 2015) comprovam relevância da eficiência dos compósitos na remoção deste poluente do efluente aquoso.

Os supercapacitores estão despertando interesses com relação ao armazenamento de energia em aparelhos eletrônicos portáteis, os SKs apresentam uma alternativa a se explorar em termos de capacitância. Na busca de um material que consiga atender as essas expectativas, foi realizada a síntese do SK em nanoplacas com espuma-grafeno de níquel. (KHAMLICH et al., 2016).

Uma das características do SK é possuir pseudocapacitância, que permite o armazenamento de energia baixa, apresentando uma menor condutividade frente a outros óxidos e hidróxidos metálicos. Foi desenvolvido por Momodu e colaboradores (2014) um material híbrido entre SK e grafeno, esse sistema híbrido apresentou uma maior taxa de transporte de elétrons, alta área de contato de eletrólitos para acessibilidade de íons e o compósito apresentou uma maior quantidade de poros frente aos precursores.

3.4 POLUENTES EMERGENTES

A utilização de fármacos no tratamento de doenças, e para prolongar a expectativa de vida, foi um grande marco para a humanidade, pois além de salvar vidas melhorou a qualidade de vida de uma grande parte da população.

No entanto, esses compostos após serem parcialmente consumidos ou metabolizados pelo organismo, são excretados nas fezes e na urina, sendo, portanto, descartados nos esgotos sanitários. Adicionalmente ainda se tem o descarte inadequado dos efluentes gerados pelas indústrias farmacêuticas e também dos remédios vencidos descartados no esgoto pelos consumidores.

É notoriamente conhecido que o tratamento convencional nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE), não é eficaz para remoção completa destes fármacos, fazendo com que estes se acumulem no meio ambiente, denotando uma classe de poluentes, denominada de

Poluentes Emergentes (PE). Apesar de não apresentarem durabilidade no meio ambiente, a contaminação contínua, mesmo em pequenas quantidades e de fontes diferentes, resulta em um maior tempo de permanência (BOTTONI et al., 2018; MILLER et al., 2018).

O efeito dos fármacos no meio ambiente, a curto e longo prazo, não é bem estabelecido na literatura. Porém, há trabalhos que enfatizam a necessidade de um controle e fiscalização mais efetivos, visando à preservação dos corpos hídricos. O que também sugere, a carência de criação de leis específicas à regulação de atividades potencialmente degenerativas ao meio ambiente (BARTRONS et al., 2017; SEHONOVA et al., 2018).

Os primeiros casos relatados da presença dos fármacos em corpos hídricos datam da década de 70 e perduram até os dias atuais, a exemplos: a cafeína encontrada em águas residuais e superficiais nos EUA; no Reino Unido, a teofilina e a tetraciclina, encontradas na concentração de aproximadamente $1\mu\text{g L}^{-1}$ nos rios; ibuprofeno e naproxeno, em esgotos canadenses; probamato, pentobarbital, fensuximida, sulfonamidas, ácido salicílico e ácido clofibrico nos Estados Unidos; sulfonamidas e barbitúricos em águas subterrâneas, nas proximidades de um aterro sanitário na Dinamarca; agentes reguladores de lipídios e de NSAIDs, β -bloqueadores e antibióticos (até $6\mu\text{g L}^{-1}$) na Alemanha, entre outros fármacos encontrados no meio ambiente (SIEVERS et al., 1977, WAGGOTT 1981, ROGERS et al., 1986, ECKEL et al., 1993, HOLM et al., 1995, STUMPF et al., 1996 e HIRSCH et al., 1999, CHATURVEDI et al. 2021, KEERTHANAN et al. 2021). Além disso, foram relatados casos da presença de fármacos em pepino, repolho, alface, cebola, milho, entre outros (TIJANI et al., 2016, SHENKER et al., 2011).

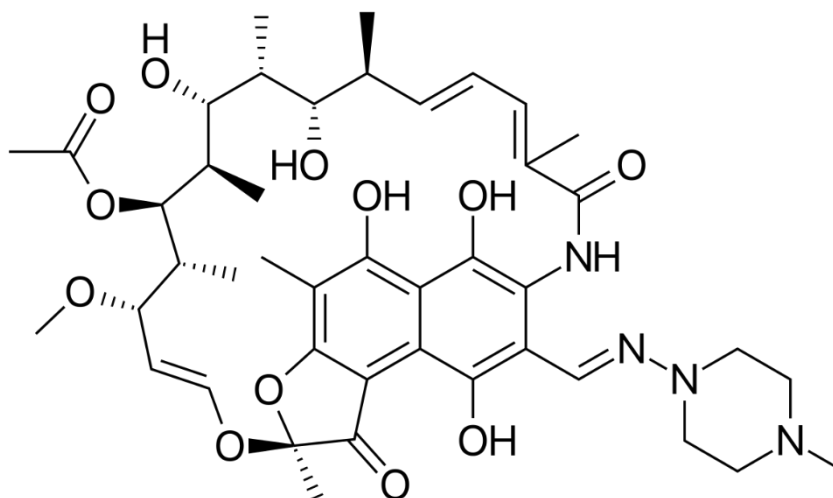
As Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs), não foram idealizadas para remoção de fármacos com eficiência. Há relatos, que o rendimento operacional do tratamento dessas espécies, são inferiores a 10 %, em estudos envolvendo os contaminantes: carbamazepina, atenolol, ácido acetilsalicílico, diclofenaco, ácido mefenâmico, propranolol, atenolol, ácido clofibric e lincomicina (PATEL et al., 2019).

3.4.1 RIFAMPICINA

A rifampicina é um antibiótico que age sobre as microbactérias e bactérias gram-positivas e negativas, inibindo a biossíntese do RNA e o início da sua transcrição. A rifampicina é utilizada no tratamento de tuberculose e hanseníase. (DE ALMEIDA et al., 2020)

A sua estrutura molecular é representada pela Figura 7 e sua fórmula molecular é $C_{43}H_{58}N_4O_{12}$ (DUARTE et al., 2018).

Figura 7 - Estrutura molecular da rifampicina.



Fonte: Duarte et al 2018.

A rifampicina é um pó cristalino e alaranjado, é pouco solúvel em água, etanol e acetona, solúvel em metanol, tetrahidrofurano (THF) e acetato de etila, muito solúvel em clorofórmio e dimetilsulfoxido (DMSO). Ela apresenta dois valores referentes ao pKa, o primeiro é igual a 1,7 devido ao grupamento 4-hidroxila e o segundo 7,9 relacionado ao nitrogênio do grupo piperazina. A rifampicina apresenta uma característica de ser mais solúvel em meio ácido do que básico, onde em pH igual a 2 a sua solubilidade é de 100 mg/mL e para pH igual a 7,5 ela é reduzida a 2,8 mg/mL (BELEZA, 2017).

Existem relatos na literatura da detecção da rifampicina em rios e lagos, demonstrando a necessidade de se desenvolver tecnologias eficientes para a remoção deste fármaco em matrizes aquosas LENART-BORONÍ et al. 2020; ZAIN et al. 2020; HÁSSAN et al. 2020).

3.4.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO

Grande parte dos produtos farmacêuticos apresentam uma persistência ambiental, pois a sua estabilidade é de suma importância para o consumo dos seres humanos. No meio ambiente a sua permanência se dá pelo seu fluxo contínuo e de sua resistência, pois possuem estruturas contendo funções cloro, nitro e fluoro ligadas a anéis aromáticos e essas estruturas resistem a oxidação devido à retirada de elétrons que estabilizam o anel aromático (KHETAN et al., 2007).

Isso reflete em um cenário ambiental carregado dessas espécies de difícil de degradação, onde existem antibióticos, por exemplo, como ciprofloxacina que apresentam flúor em sua composição e são encontrados em altas concentrações pelo mundo. Com isso, são necessários mais estudos, envolvendo materiais e tecnologias que sejam capazes de remediar os corpos hídricos afetados por PEs (METCALFE et al., 2004, PATROLECCO et al. 2018).

Os métodos mais comuns de tratamento de águas e efluentes são os físicos, químicos, térmicos e biológicos. Os tratamentos físicos englobam adsorção, eletrodialise, evaporação, diálise, filtração, floculação, osmose reversa, sedimentação e extração de corrente; os químicos englobam troca iônica, neutralização, redução, precipitação e calcinação; para os térmicos são a incineração e a pirólise; e por fim os biológicos englobam lodo ativado, lagoas gaseificadas, digestão anaeróbica, filtros de gotejamento e estabilização de resíduos. Os métodos biológicos são os mais usados. Grande parte dos métodos físicos transferem os poluentes da fase líquida para uma fase sólida, já para o tratamento químicos e biológico os poluentes são expostos a reações de degradação e mineralização (HOMEM et al., 2011, ONESIOS et al., 2009, SIRES et al., 2009 e POSEIDON 2005).

3.5 ADSORÇÃO

Dentre as metodologias, descritas no item anterior, a adsorção é uma das mais difundidas, como processo de separação e purificação, além disso apresenta uma importância biotecnológica, em aplicações ambientais e industriais. (COONEY, 1999; MCKAY, 1996; DABROWSKI, 2001; CRINI, 2005).

A adsorção é um fenômeno de superfície, no qual ocorre a transferência de massa, em meio líquido ou gasoso, de um soluto (adsorvato ou adsorbato) para a superfície de um sólido (adsorvente ou adsorbente), possibilitando a separação de uma espécie do meio fluido (RUTHVEN, 1984; SWENSON STADIE 2019).

O processo de adsorção é dividido em três mecanismos: o mecanismo estérico, mecanismos cinéticos e mecanismos de equilíbrio. O mecanismo estérico leva em consideração os poros do material, permitindo a passagem de moléculas. Já o mecanismo cinético, relaciona diferentes difusividades entre o adsorvato e o adsorvente. Por fim, o mecanismo de equilíbrio, apresenta diferentes meios para a adsorção, frente a diferentes adsorvatos (DO, 1998).

Adsorção é representada por duas categorias, a química (quimissorção) e a física (fisissorção), estas relacionadas ao tipo de interação que entre o adsorvente e adsorvato. Assim,

se a interação for física, estará relacionada com as forças de van der Waals, interações fracas e forças de coesão molecular. Já para a interação química, tem-se a formação de ligação covalente (NASCIMENTO, 2020).

O fenômeno adsortivo, ocorre por meio de um arranjo entre os tipos de forças envolvidas, quimissorção e fisissorção. Para mais, o processo adsortivo é influenciado diretamente pela composição do adsorvente e o adsorvato, e das condições do meio operacional, tais como a temperatura, pH e natureza do solvente. Assim, para o adsorvente as principais características que influenciam a processo adsortivo, são: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Já em relação ao adsorvato: a polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez/basicidade. (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984).

3.5.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. No qual, envolve três etapas, a primeira envolve a difusão do adsorvato na superfície do adsorvente, já a segunda engloba o processo adsortivo do fluido, em presença do sólido, e por fim, a terceira etapa, remete a difusão soluto nos interstícios do material adsorvente (NASCIMENTO et al., 2020).

De forma geral, os equilíbrios de adsorção não são estabelecidos de forma instantânea, desse modo, investigações acerca da cinética de adsorção são necessárias, para esclarecer os mecanismos de transferência de massa e assim avaliar os parâmetros característicos (WORCH, 2012).

Dessa forma, o comportamento da cinética de adsorção pode ser elucidado através de modelos matemáticos. Assim, os modelos cinéticos mais empregados, são: o de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, contudo, existem casos em que as cinéticas de adsorção não são bem representadas pelos modelos supracitados. Diante disso, se faz necessário o uso de outros modelos, como por exemplo, o modelo de difusão intrapartícula (LARGITTE; PASQUIER, 2016; ROCHA et al., 2012).

O modelo para pseudo-primeira ordem, prevê que a taxa de ocupação dos sítios ativos de adsorção é proporcional a quantidade disponível (LAGERGREN, 1898; HO; MCKAY, 2000). O modelo proposto por Lagergren (1898) é representado na equação 11 abaixo:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 * t)] \quad (11)$$

Sendo q_t e q_e a capacidade de adsorção no tempo t e no equilíbrio, respectivamente (mg g^{-1}), k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}) e t é o tempo de contato (min).

O modelo de pseudo-segunda ordem é descrito como a taxa de ocupação sendo proporcional ao quadrado dos sítios vagos (GANJI; KHOSRAVI, 2006). A equação foi difundida por Ho e McKay (1999), está expressa na equação 12 abaixo:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (12)$$

Sendo q_t e q_e a capacidade de adsorção no tempo t e no equilíbrio, respectivamente (mg g^{-1}), k_2 é a constante de velocidade de adsorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e t é o tempo de contato (min).

O modelo de difusão intrapartícula remete que a remoção do adsorvato varia com o tempo (WEBER; MORRIS, 1963). O modelo é exposto abaixo na equação 13:

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (13)$$

Sendo q_t a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}) em um tempo t (min), k_d é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) e C é uma constante que é relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

3.5.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção apresentam relações de equilíbrio, entre a concentração nas partículas adsorventes em uma dada temperatura. Elas são fundamentais para entender o comportamento do processo adsorvativo, bem como o tipo de interação que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente. (DHILLON; KUMAR, 2017; FERNÁNDEZ-LÓPEZ et al., 2019).

A relação matemática que descreve, a quantidade adsorvida no equilíbrio, q_e (mg g^{-1}) pode ser calculada através da equação 14:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \quad (1)$$

Sendo C_0 a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}), V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente (g).

Muitas equações são utilizadas com a finalidade de elucidar o tipo de interação que ocorrem entre adsorvente e adsorvato, com base nos ajustes dos modelos, perante os valores de q_e versus C_e experimentais. Dentre as várias equações, destacam-se as isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips (MCKAY, 1996; ALI; HULYA, 2010; NETO et al., 2011).

A equação do modelo de Langmuir, é uma das mais utilizadas e apresenta os seguintes pressupostos: existe um número definido de sítios; os sítios têm energia equivalente; as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; a adsorção é em monocamada e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (WORCH 2012). A equação 15 representa a isoterma de Langmuir (LANGMUIR 1918):

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (15)$$

Onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_{max} é a capacidade máxima de cobertura em monocamada (mg g^{-1}), k_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1}) e C_e concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

O modelo proposto por Freundlich (1906), considera que a superfície do sólido é heterogênea, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. Esse modelo empírico pode ser aplicado em sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e a adsorção ocorre em multicamada (MCKAY, 1996; CIOLA, 1981). A equação 16 de Freundlich está descrita a seguir:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (16)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), k_F é a constante de isoterma de Freundlich (mg L^{-1}) (L g^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}) e $1/n$ é a constante relacionada a heterogeneidade da superfície.

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n , mais forte será a interação entre o adsorvato e o adsorvente, por outro lado, quando o valor de $1/n$ for igual a 1, isso indica adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Com o valor de $1/n$ maior que a unidade, o adsorvente é linear, ou

seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (DELLE-SITE, 2001 e FEBRIANTO et al., 2009)

A equação empírica de Redlich-Paterson reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, em um único modelo e não segue adsorção em monocamada ideal. Dessa forma, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando β tende a 1, e assumindo a forma da segunda em sistemas sob concentrações elevadas, quando β tende a zero (FOO; HAMMED, 2010; FEBRIANTO et al., 2009). A equação 17 de Redlich-Paterson está descrita a seguir:

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (17)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}), K_R (L g^{-1}), a_R (mg L^{-1}) e β (de 0 a 1) são os parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson.

O modelo para a isoterma de Sips (1948) é uma combinação dos modelos matemáticos propostos por Langmuir e Freundlich, no qual sugere uma superfície heterogênea. O adsorvato estando em baixas concentrações, o modelo de Sips assemelha-se a isoterma de Freundlich, já para altas concentrações se aproxima ao modelo de Langmuir (AHMED; DHEDAN, 2012 e COLOMBO, 2013). A equação 18 representa o modelo de Sips:

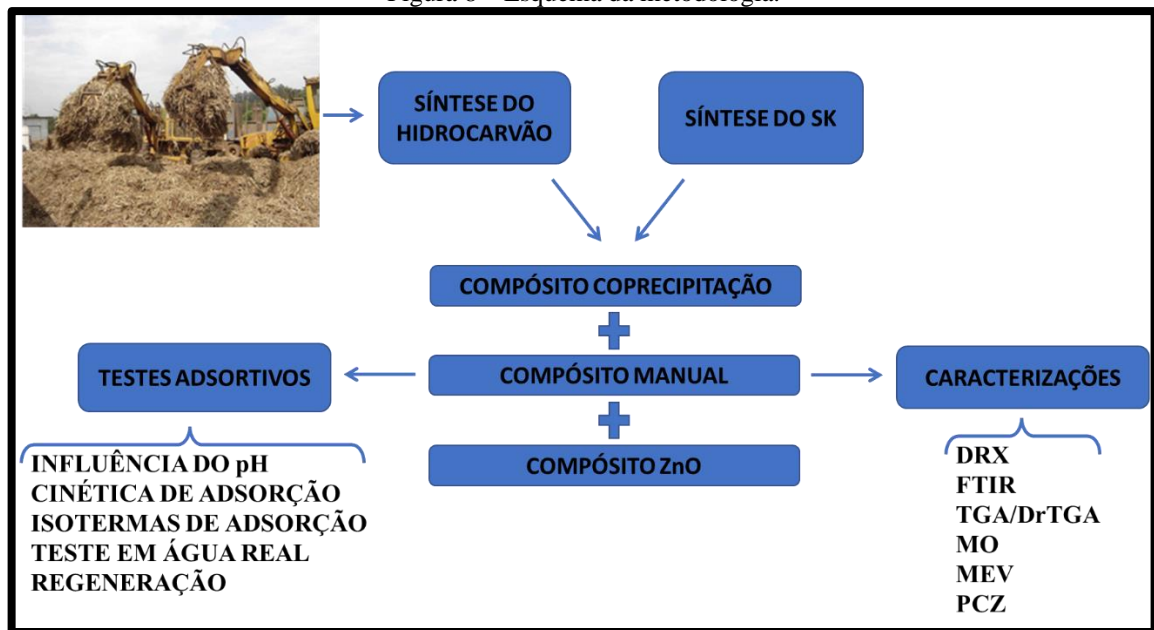
$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} k_S C_e^{m_s}}{1 + k_S C_e^{m_s}} \quad (18)$$

Sendo q_e (mg g^{-1}) a quantidade adsorvida no equilíbrio, $q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1}) é a quantidade máxima de adsorção, k_S (L mg^{-1}) é a constante de equilíbrio, m_s é o grau de heterogeneidade do sistema. Dessa forma, m_s pode variar de 0 à 1, se igual a 1, o sistema irá apresentar comportamento similar ao de Langmuir, se menor que 1, o sistema irá tender ao comportamento de Freundlich.

4 METODOLOGIAS

A Figura 8 representa o esquema da metodologia empregada neste trabalho, no qual é dividido em: síntese do hidrocarvão, síntese do SK e seus compósitos por três diferentes metodologias, caracterização dos materiais, e teste de adsorção em presença do poluente rifampicina.

Figura 8 – Esquema da metodologia.

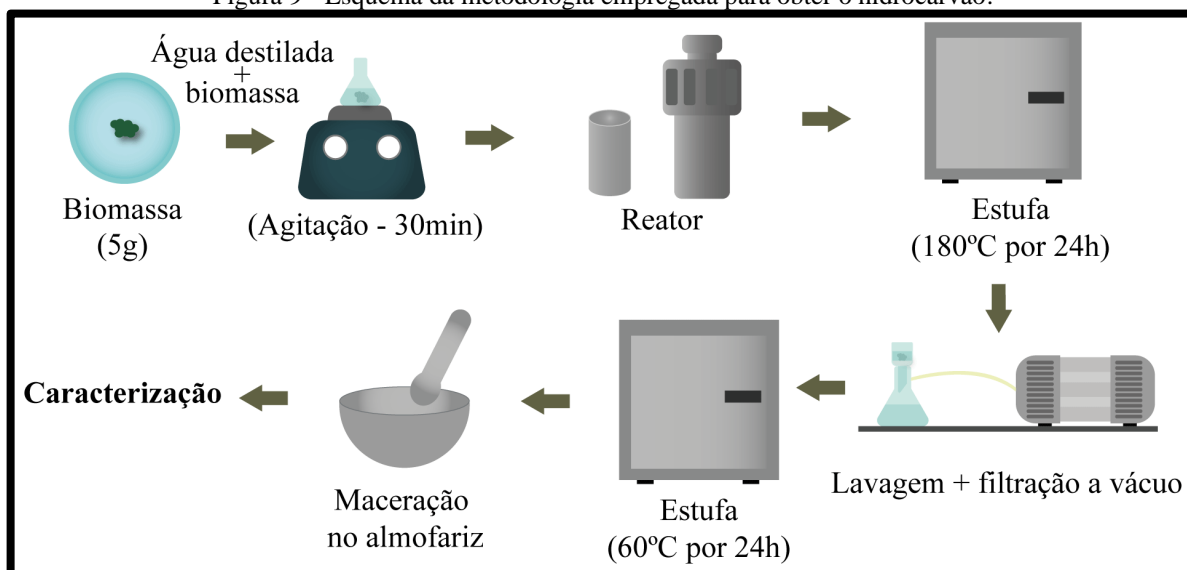


Fonte: Autor (2021).

4.1 SÍNTESE DO HIDROCARVÃO

Foram utilizados 5 gramas da biomassa de cana-de-açúcar e misturadas com 50 mL de água destilada em agitação durante 30 minutos, após a essa etapa, o material foi transferido para um reator e mantido em uma estufa durante 24 horas a uma temperatura 180 °C. Em seguida, foram realizadas lavagens do hidrocarvão com água destilada, em sistema de filtração a vácuo até que a água residual não apresentasse coloração. Após a etapa de lavagem foi realizada a etapa de secagem que durou 24 horas em uma temperatura de 60 °C. Por fim a amostra foi macerada em um almofariz, e este material foi encaminhado para o teste de adsorção e caracterização. (JUNG et al., 2018). A Figura 9 representa o esquema da síntese do hidrocarvão.

Figura 9 - Esquema da metodologia empregada para obter o hidrocarbvão.

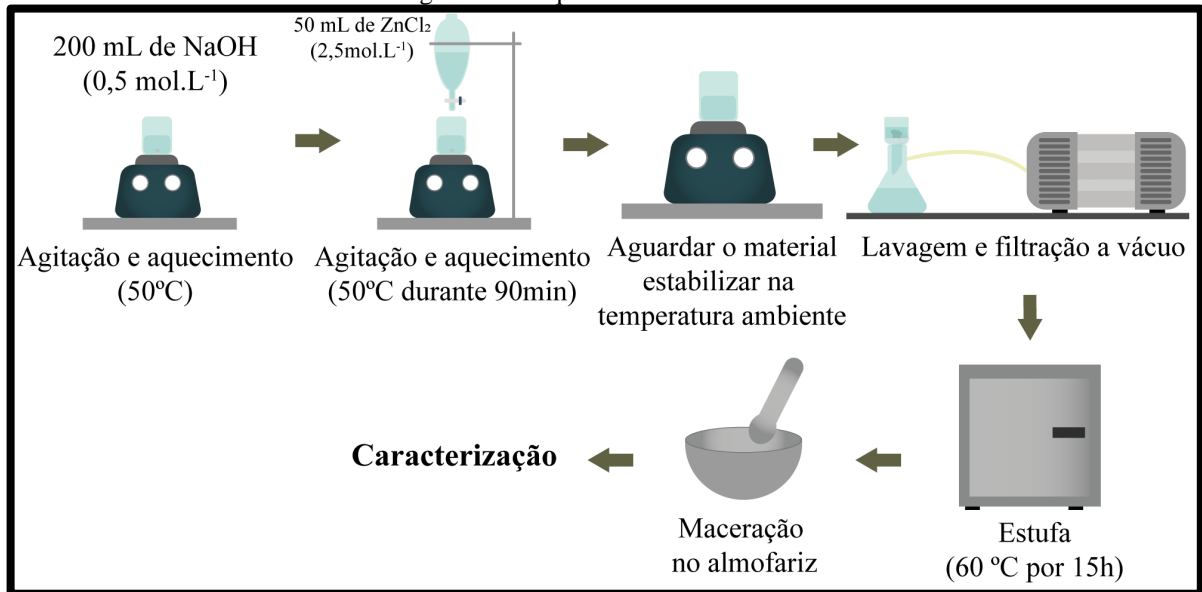


Fonte: Autor (2021).

4.2 SÍNTESE DO SIMONKOLLEITE (SK)

A síntese do SK foi realizada utilizando duas soluções previamente preparadas, a solução 1 de 200 mL de NaOH 0,5 mol/L e a solução 2 de ZnCl₂ 2,5 mol/L. O preparo do SK foi realizado em 6 passos, o primeiro foi adicionar à solução 1 em um béquer de 250 mL e aquecer, sob agitação, até uma temperatura de 50 °C até estabilizar. O segundo passo foi adicionar à solução 2 a solução 1, gota a gota, deixando sob agitação e em 50 °C durante 90 minutos. O terceiro passo foi esperar o material esfriar a temperatura ambiente, em seguida (o quarto passo) realizou-se a filtração a vácuo associada a lavagens com água destilada até o líquido não apresentar coloração. O quinto passo foi a secagem que ocorreu em uma estufa durante 15 horas em uma temperatura de 60 °C; e pôr fim a maceração do material e estocagem (COUSY et al., 2017). Os estágios deste processo são apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Esquema da síntese do SK.



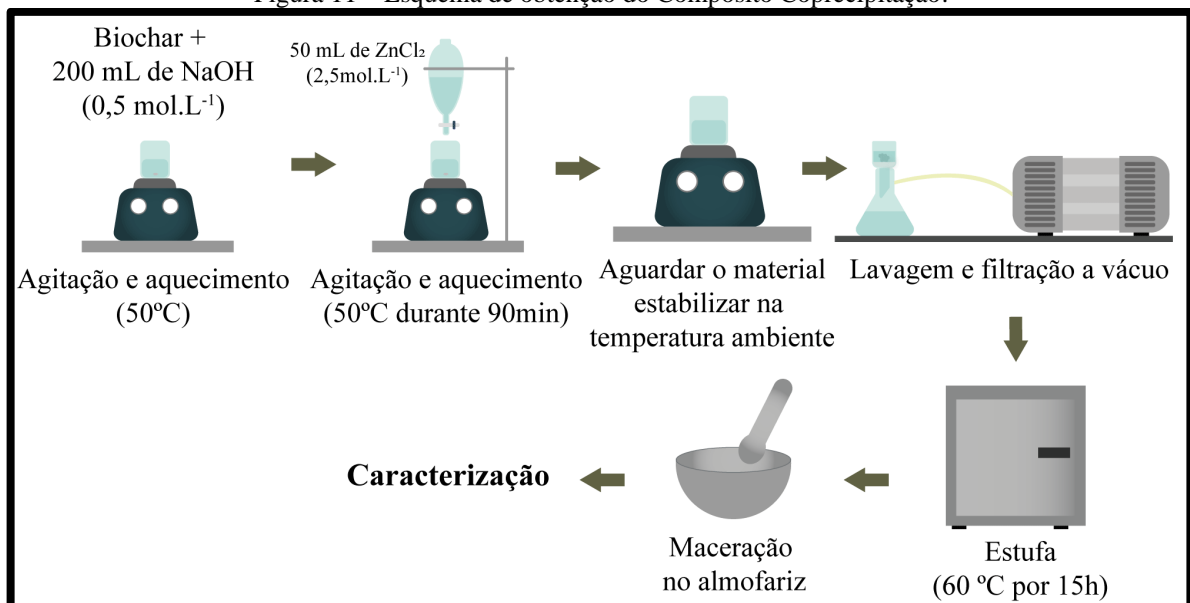
Fonte: Autor (2021).

4.3. SINTESE DOS COMPÓSITOS

4.3.1 COPRECIPITAÇÃO

A realização da síntese seguiu os mesmos passos da síntese do SK, contudo foi adicionado 1,0 g de hidrocarvão a solução 1 de NaOH, promovendo o método de coprecipitação (COUSY et al., 2017). A metodologia utilizada está representada na Figura 11.

Figura 11 – Esquema de obtenção do Compósito Coprecipitação.

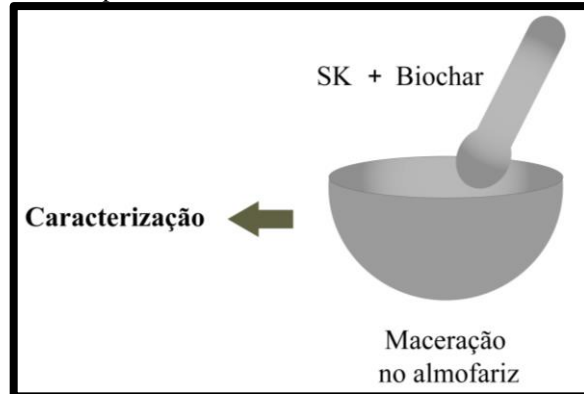


Fonte: Autor (2021).

4.3.2 COMPÓSITO MISTURA MANUAL

Essa mistura foi realizada utilizando os materiais previamente sintetizados, tanto o SK quanto o hidrocarvão. Foram utilizadas cerca de 1,0 grama de hidrocarvão para 6.5 gramas de SK que foram macerados em um almofariz com um pistilo, como é ilustrado na Figura 12.

Figura 12 - Compósito Manual obtido da mistura do hidrocarvão e SK.

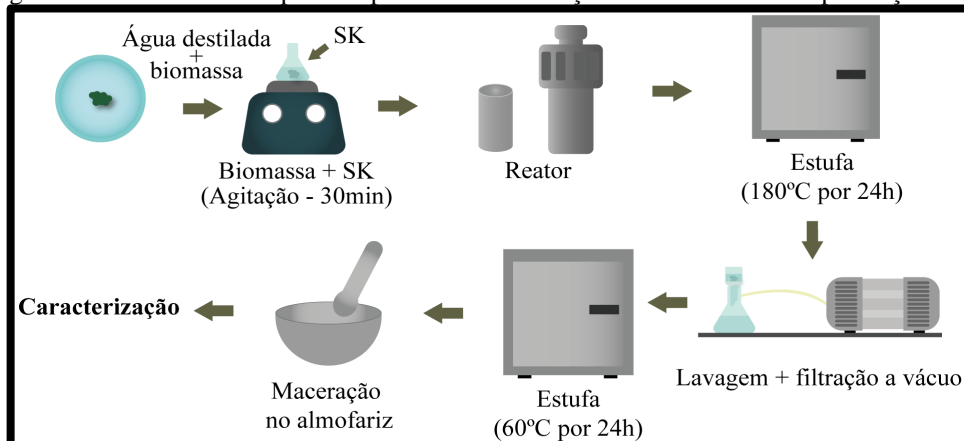


Fonte: Autor (2021).

4.3.3 COMPÓSITO COM ÓXIDO DE ZINCO NA SUPERFÍCIE

Nessa mistura, ocorreu uma co-carbonização hidrotérmica, onde foram seguidos todos os passos da síntese do hidrocarvão, e a única diferença foi adicionar o SK previamente sintetizado na solução que continha a biomassa afim de ser obter o compósito (JUNG et al., 2018). Neste estudo foram utilizadas 5,0 gramas de biomassa e 6,5 gramas de SK, sendo a metodologia da síntese ilustrada na Figura 13.

Figura 13 – Síntese do compósito a partir da carbonização do hidrocarvão em presença de SK.



Fonte: Autor (2021).

4.3 CARACTERIZAÇÕES

Para a caracterização dos materiais foram realizadas seis análises: Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); Difração de Raio X; Análise Termogravimétrica (TGA e DrTGA); Microscopia Óptica (MO); Microscopia de eletrônica de varredura (MEV) e Ponto de Carga Zero (PCZ).

4.3.1 FTIR

As análises de FTIR foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química e Biotecnologia - IQB, utilizando um espectrofotômetro do modelo IRPrestige-21 da marca Shimadzu. Essa análise permitiu verificar a presença dos grupos funcionais na superfície do adsorvente, bem como a composição química numa região de espectro de infravermelho. A análise foi realizada pelo método de ATR, com 65 ciclos e abrangendo uma região de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.3.2 DRX

Para a difração de raio X foi utilizado um difratômetro DRX 7000 Shimadzu no Laboratório de Síntese de Catalisadores – LSCat. As amostras foram adicionadas na forma de pó e analisadas na faixa de 3 a 90° com intervalo de 0,02° (2θ) utilizando radiação de cobre (Cu) com fonte de raios-x, onde este corresponde ao comprimento de onda de 0,15406 Å, utilizando uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

4.3.3 TGA e DrTGA

A análise termogravimétrica (TGA e DrTGA) foi realizada no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), fazendo o uso de uma termobalança Shimadzu modelo DTG-60H, onde nessa análise foram observados o comportamento de estabilidade térmica de acordo com o aumento da temperatura. Tendo em vista que a análise termogravimétrica (TGA) permite o registro constante da massa de uma amostra quando submetida a um programa de temperatura ou tempo, apresentando por sua vez um decréscimo de sua massa, por conta de reações químicas como decomposição, transições e oxidação. Foi possível observar o comportamento da amostra

e sua decomposição térmica, além de fornecer informações sobre as faixas de temperatura onde a decomposição é mais acentuada. (SANTOS et al., 2011). Essas análises foram realizadas utilizando aproximadamente 10 mg do adsorvente, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura de 10 °C até 1000 °C em atmosfera inerte (gás nitrogênio) com vazão de 20mL/min.

4.3.4 MO

A Microscopia óptica foi realizada usando um microscópio Digilab, modelo DI-136B e com uma ampliação de 40 vezes.

4.3.5 MEV

Por fim o MEV foi realizado no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais do Grupo de Óptica e Nanoscopia (Instituto de Física – IF) da universidade Federal de Alagoas (UFAL) em um microscópio modelo SSX-550 Superscan da Shimadzu.

A amostra que apresentou características não-condutoras, no caso do hidrocarvão, foi submetida a um processo prévio de metalização via banho de ouro durante 6 minutos a uma corrente de 10 mA. Para tanto foi utilizado um metalizador Sanyu Eletron modelo Quick Coater SC-701, e então, analisou-se os materiais via detecção de elétrons secundários com aumento de 300 a 5000 vezes e voltagem de 10 kV.

4.3.6 PCZ

Para o teste de ponto de carga zero foi preparada uma solução de 0,01M de NaCl, sendo está distribuída em 11 Erlenmeyer com o volume de 50 mL, em seguida foram realizados ajustes de pH em todos os Erlenmeyer para 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Em cada Erlenmeyer foram adicionado 0,05 g dos materiais precursores e dos compósitos e deixadas por 24 horas no shaker sob agitação em 200 rpm, e ao fim do processo de contato foi verificado o pH da solução (EL HADDAD et al., 2014).

4.4 TESTE PRELIMINAR

Foi realizado um teste preliminar, a fim de observar a influência do tempo de síntese do hidrocarvão, preparado pela rota hidrotérmica, na remoção adsortiva de rifampicina em meio aquoso. Foram avaliadas variações em tempo de síntese do material (10 e 24 horas), concentração do poluente (10 e 20 mg L⁻¹ de rifampicina) e tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente (6 e 24 horas). Foi adicionado 0,1 g do material em 25 mL de uma solução aquosa contendo o poluente e estes foram deixados em uma mesa agitadora Shaker, sob agitação em 150 rpm e sem ajuste de pH.

Ao fim de cada ensaio, uma alíquota da solução foi retirada para análise no espectrofotômetro (UV-visível, modelo Shimadzu UV-1800 e com o comprimento de onda de 472 nm). No qual, foi determinada a concentração final do poluente Rifampicina em solução aquosa.

4.5 TESTES ADSORTIVOS

O estudo cinético foi realizado utilizando 0,125 g de massa de adsorvente para 12,5 mL de adsorvato com concentração 50 mg L⁻¹, variando o tempo de contato dos adsorventes e do adsorvato. Para realizar os testes foi utilizado um shaker, onde este foi configurado na temperatura de 30 °C e com agitação de 150 rpm. As análises foram realizadas em 5; 10; 15; 30; 60; 120; 180; 240 e 360 minutos e a partir desses dados foram construídas as curvas cinéticas, utilizando modelos matemáticos, com o intuito de descrever o comportamento das cinéticas de adsorção.

As isotermas foram realizadas utilizando cinco concentrações do fármaco, sendo elas 200, 100, 50, 25 e 10 mg L⁻¹ e três temperaturas, 30, 45 e 60 °C. O tempo de contato utilizado foi o de equilíbrio para cada material.

4.6 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH

O estudo foi realizado utilizando três variações de pH, sendo estas 5, 7 e 9, fazendo uso do tempo de contato de seis horas, em uma razão de 0,125 g de massa de adsorvente para 12,5 mL de adsorvato, com concentração 50 mg L⁻¹ de rifampicina em solução contendo água destilada.

4.7 TESTE EM ÁGUA REAL

As análises foram realizadas utilizando água mineral (AM) comercial e água da torneira (AT) oriunda do Instituto de Química e Biotecnologia, como base para uma matriz com o poluente. O procedimento experimental seguiu a mesma metodologia observada no item 4.6, contudo não foi realizada o estudo cinético e nem ajuste de pH. Neste experimento adotou-se 6 horas de tempo de contato, onde após foram recolhidas alíquotas para análise da concentração do poluente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com base nos ensaios experimentais, foram obtidos dois conjuntos de dados, o primeiro referente a caracterização dos materiais, realizados após a síntese, e o segundo pertinente a adsorção da rifampicina nos materiais precursores e compósitos. Os resultados foram divididos em: teste de aplicabilidade, caracterizações, influência do pH, cinética de adsorção, isotermas de adsorção, teste em água real e teste de regeneração.

5.1 CARACTERIZAÇÕES

Para as caracterizações foram realizados seis métodos de investigação: FTIR; DRX; TGA e DrTGA; MO; MEV e PCZ.

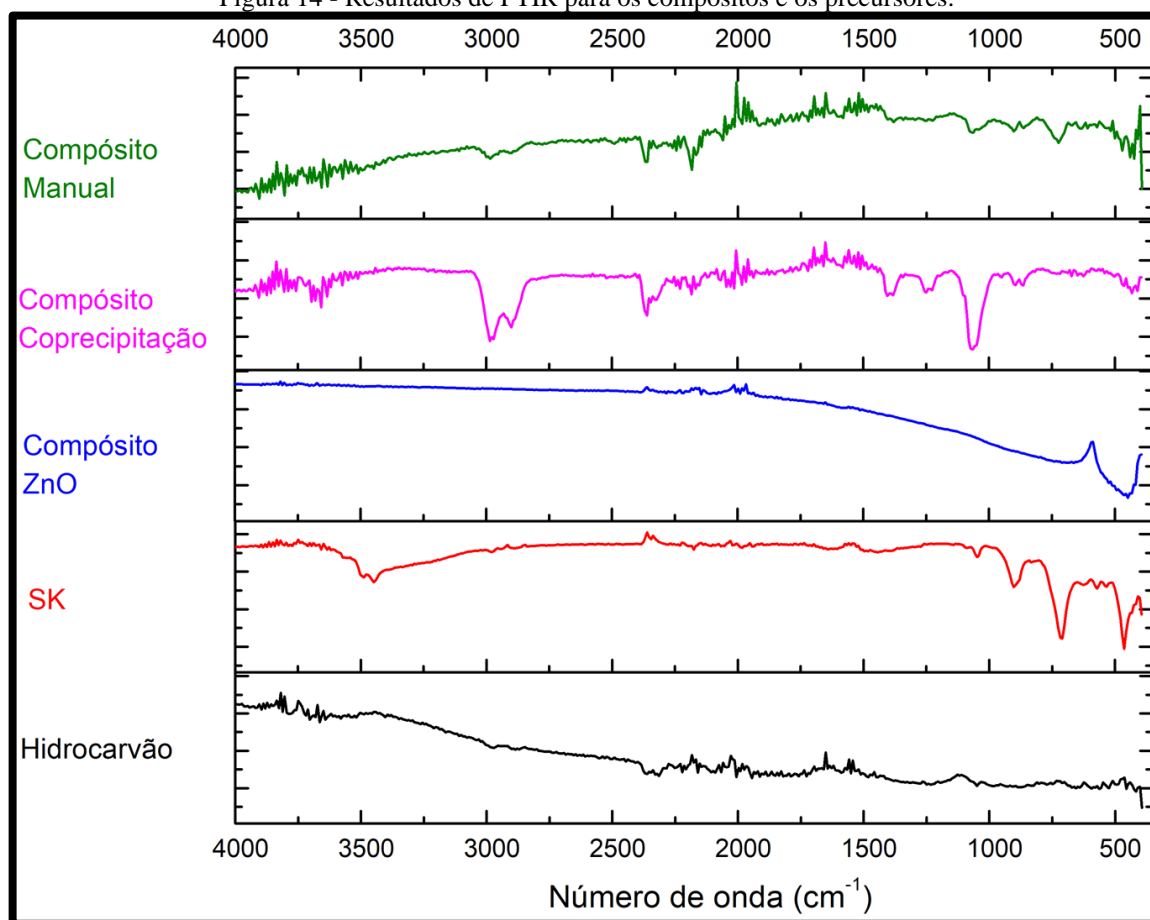
5.1.1 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

O FTIR, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, foi realizado a fim de se investigar as moléculas presentes nas estruturas dos materiais precursores e dos compósitos, Figura 14.

Para o hidrocarvão é possível observar algumas flutuações na região de 3800 até 3600 cm^{-1} e outras flutuações na região 2300 até 1700 cm^{-1} , contudo, existe um pico característico em torno da região de 1600 cm^{-1} , onde estudos realizados por Santos et al. (2019) e por Fonts et al. (2009) o associam ao estiramento em O-H relacionado a água, álcool, fenóis e ácido carboxílico presente na amostra que sofreu tratamento térmico. No caso deste estudo, associada a água que foi utilizada como solvente na síntese.

Já para o SK, em comparação a estudos realizados por Leal et al. (2020), foi possível observar que em 3500 cm^{-1} existe uma ampla faixa de absorção, sendo esta característica de vibrações “v” (O-H). Existe ainda uma faixa em torno de 1660 cm^{-1} , atribuída à vibração de deformação de moléculas de água, já para as bandas em torno de 900 e 700 cm^{-1} são características das vibrações de Zn-OH, e por fim as vibrações em torno de 570 a 430 cm^{-1} estão relacionadas aos modelos de translação das ligações de rede de Zn-O.

Figura 14 - Resultados de FTIR para os compósitos e os precursores.



Fonte: Autor (2021).

Para o compósito ZnO, linha azul, foi possível observar que as bandas em torno de 900 e 700 cm^{-1} não estão presentes, isso possivelmente foi decorrente do efeito da temperatura de síntese empregada para a formação do compósito, onde foi utilizado 180 $^{\circ}\text{C}$, levando possivelmente a degradação SK formado. Contudo, foi possível observar que ainda existe um pico na região de 430 cm^{-1} , sugerindo que essas vibrações estão relacionadas aos modelos de translação das ligações de rede de Zn-O.

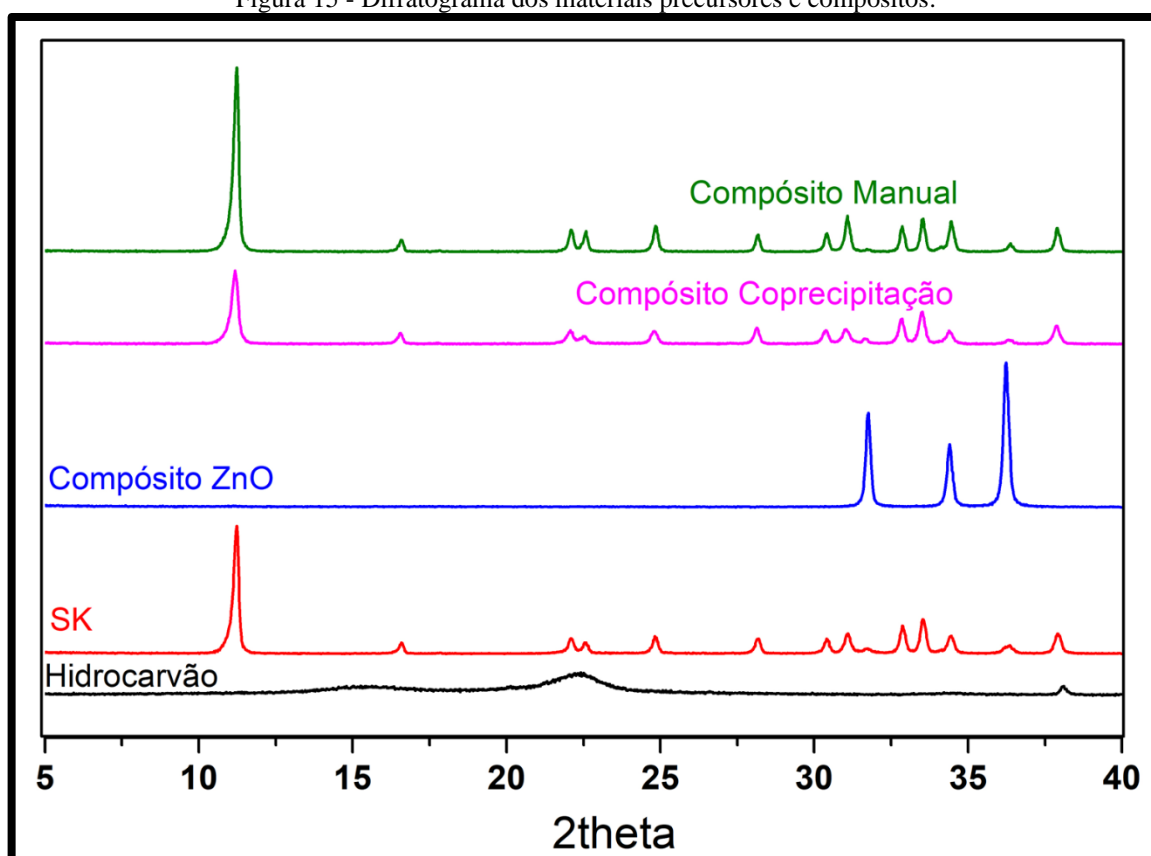
Para os compósitos obtidos a partir da mistura manual e da coprecipitação, linhas verde e rosa, respectivamente, foi possível observar resultados similares entre si, sendo que para o compósito obtido por coprecipitação as bandas são mais definidas. Nos espectros observa-se que em 3000 cm^{-1} , tem-se uma faixa de absorção a qual é característica de vibrações “v” (O-H), em 1600 cm^{-1} a representação característica para o hidrocarvão não foi observada, sugerindo que ocorreu um possível recobrimento dos compósitos por SK. Já as faixas de bandas entre 900 e 700 cm^{-1} são características Zn-OH, e por fim, as vibrações no intervalo de 570 a 430 cm^{-1}

também se mantiveram, sendo estas relacionadas aos modelos de translação das ligações de rede de Zn-O (MOEZZI et al., 2016).

5.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A partir do DRX foi possível avaliar a estrutura cristalina dos materiais do presente estudo, estando os difratogramas apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Difratograma dos materiais precursores e compostos.



Fonte: Autor (2021).

O difratograma referente ao hidrocarvão apresenta apenas um abaulamento largo em de 22° . Santos e colaboradores (2019) obtiveram para o biocarvão de Ouricuri um comportamento similar ao expresso acima, onde o citado abaulamento também foi encontrado, sendo este atribuído à celulose, o qual está atribuído a cristalinidade na estrutura organizada que originou o biocarvão. Outros trabalhos também concluíram similitude a este tipo de representação (MOHANTY et al., 2013, CHELLAPPAN et al., 2018, XIONG et al., 2020, RODRIGUEZ et al., 2020 e SHIN 2020).

O difratograma do SK apresentou picos característicos do material, sendo o de maior intensidade na região entre 10 e 11°. Difratogramas semelhantes foram obtidos por Abdelmoniem (2015) para um material fotocatalítico a base de SK-TiO₂, por Maltavana e colaboradores (2018) para um óxido de zinco mesoporoso a partir de SK, e COUSY e colaboradores (2017) para o SK sintetizado a partir da precipitação ZnCl₂.

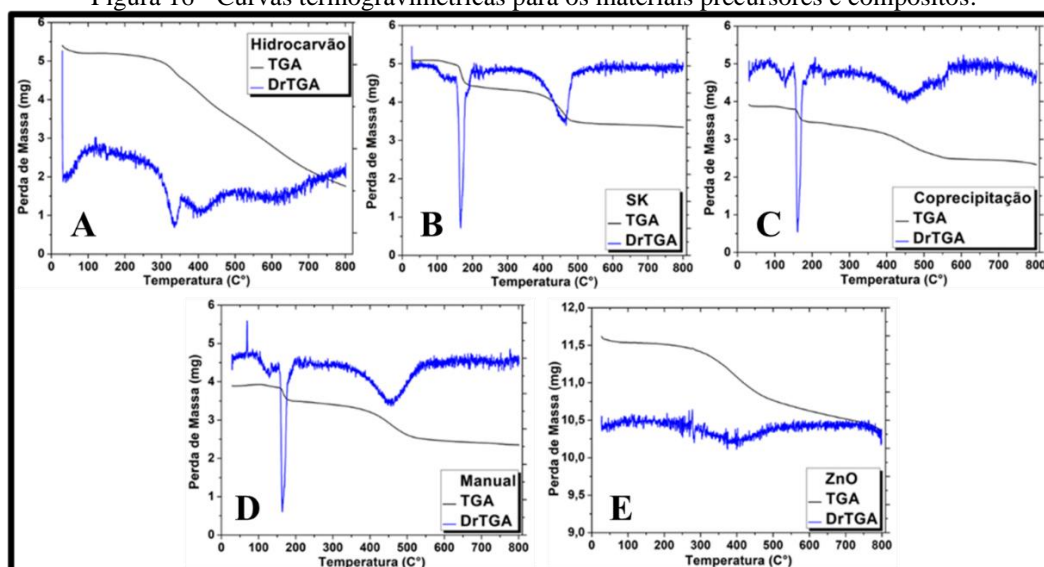
Os difratogramas do Compósito Manual e do Compósito Coprecipitação não apresentaram o abaulamento largo na região de 22°, característico do hidrocarvão, isso possivelmente ocorreu devido ao recobrimento do SK superfície destes materiais. Fato em consonância com a análise de FTIR, no tocante a não visualização do número de onda de 1600 cm⁻¹.

Na análise do Compósito ZnO, foi possível observar que tanto o pico atribuído ao SK (10 e 11°), quanto o abaulamento característico do hidrocarvão (22°), não estão presentes, sugerindo a decomposição do SK devido a temperatura de 180 °C da síntese. Comportamento semelhante foi observado por Yan Li e colaboradores (2011). A possível formação de óxido de zinco contribuiu para a ausência do pico característico do hidrocarvão, uma vez que o óxido de zinco, supostamente, recobriu o material carbonáceo.

5.1.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA e DrTGA)

Objetivando avaliar a estabilidade térmica em termos de comportamento de perda de peso térmica dos compósitos e seus precursores foram realizadas as análises de TGA e DrTGA, sendo as curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 16.

Figura 16 - Curvas termogravimétricas para os materiais precursores e compósitos.



A Figura 16A apresenta o comportamento térmico do hidrocarvão, na qual foi possível observar que a região até 120 °C elucida a umidade presente no material carbonáceo. No intervalo entre 330 e 800 °C descreve a conversão da hemicelulose, celulose e lignina (SANTOS et al., 2019; SILVA et al., 2019).

A Figura 16B de DrTGA do SK mostra dois picos aparecendo um abaixo de 200 °C e um segundo pico entre 450 e 470 °C. Também é visto pela curva DrTGA que a reação de pirólise começa a ~350 °C e termina a ~530 °C, mas acima de 530 °C, nenhuma perda de peso adicional foi medida a partir da amostra. Essa perda de peso pode ser atribuída inicialmente à perda de água adsorvida, seguida da conversão de SK em ZnO. (KELEŞ et al 2021)

Em estudos realizados por Tengfa e colaboradores (2008) nas análises de TGA e DrTGA de SK também observaram uma banda na região entre 160 e 170 °C está relacionada a perda de moléculas de água adsorvidas na superfície da amostra e na região entre 450 e 470 °C e foi associada a desidratação de grupos OH⁻, a liberação de hidrogênio e cloretos, presentes no SK. Além disso, em temperaturas elevadas o SK é convertido em óxido de zinco, onde foi ilustrado por intermédio da equação 19.

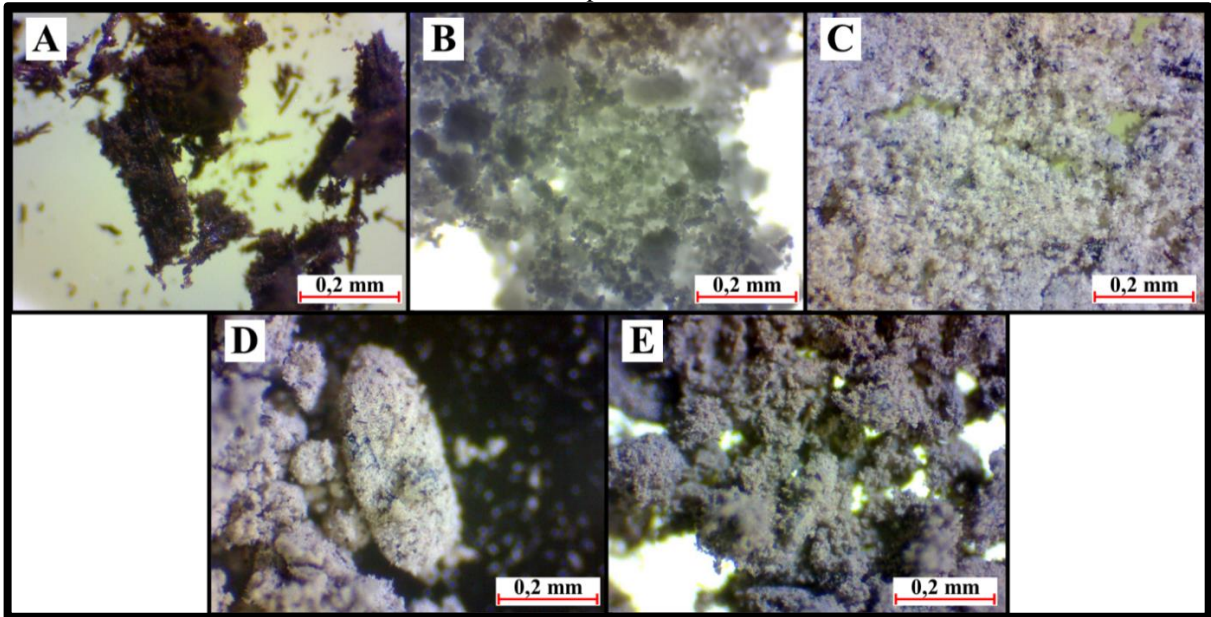


Os perfis térmicos observados nas Figura 16C e Figura 16D foram análogas ao da Figura 16B, em virtude da presença pronunciada do SK nos compósitos. A curva de pirólise ocorreu numa faixa um pouco maior para o compósito obtido por coprecipitação (Figura 16C) possivelmente devido a presença da biocarvão. A Figura 16E representa o comportamento do Compósito ZnO, na qual aponta a região até 100 °C, atribuída a perda de água na superfície do material, enquanto a faixa de 280 a 480 °C, referente ao óxido de zinco (WANG et al., 2019).

5.1.4 MICROSCOPIA ÓPTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Com objetivo de estudar os perfis morfológicos dos materiais, inicialmente foram realizadas as análises de MO que são apresentadas na Figura 17.

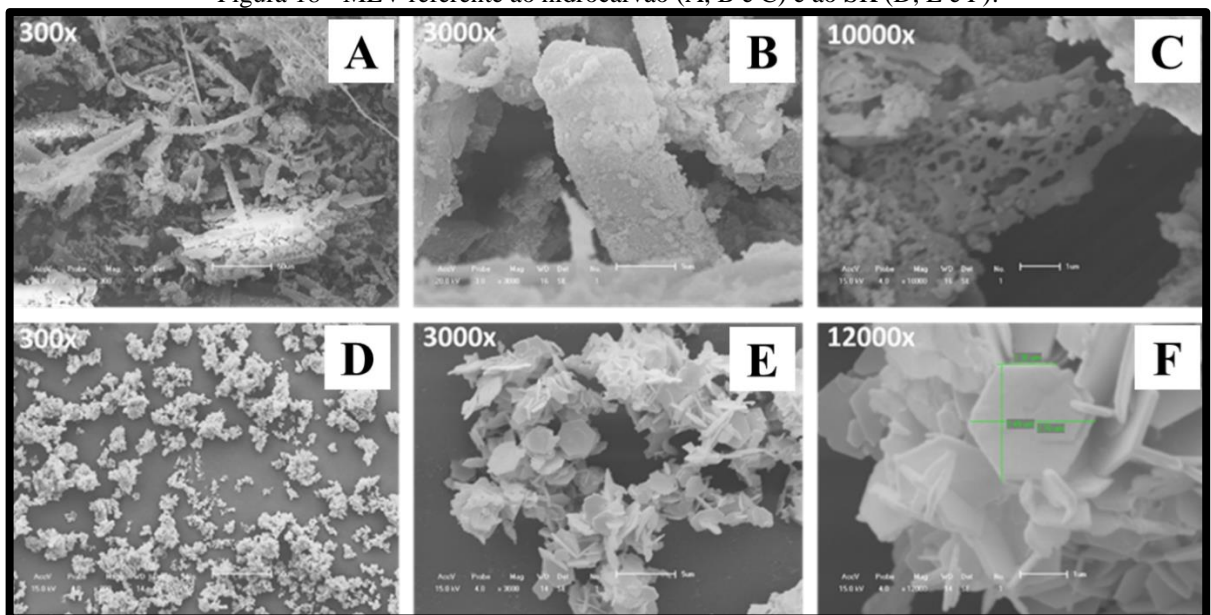
Figura 17 - Microscopia Óptica: **A**- hidrocarvão; **B**- SK; **C**- Compósito Coprecipitação; **D**- Compósito Manual; e **E**- Compósito ZnO.



Fonte: Autor (2021).

Na Figura 17 é possível observar nos compósitos (C, D e E) uma similaridade com o material de origem (B). Além disso, os mesmos compósitos apresentam algumas semelhanças entre si, o que corroborou com as análises de FTIR, DRX, TGA e DrTGA, indicando a formação dos compósitos. A fim de realizar um aprofundamento da análise morfológica dos materiais, foi efetuada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Na Figura 18 estão dispostas as MEVs dos materiais precursores: Hidrocarvão e SK.

Figura 18 - MEV referente ao hidrocarvão (A, B e C) e ao SK (D, E e F).



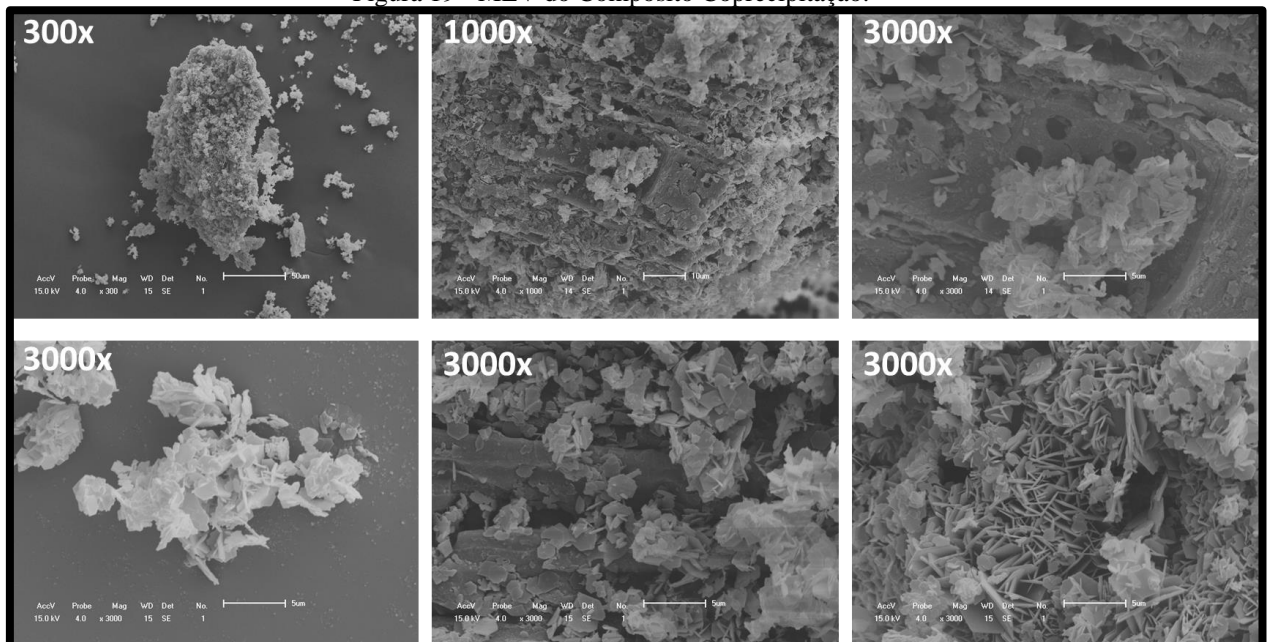
Fonte: Autor (2021).

Na Figura 18 C, é possível observar no hidrocarvão uma superfície com espaços intersticiais, algo similar encontrado por Preeyanit et al. (2019) no estudo utilizando o bagaço da cana como matéria prima para obtenção de um hidrocarvão, a fim de remover Azul de metileno de águas contaminadas. Outros trabalhos, como o de Farahin et al. (2021) e Natthanan et al. (2017) relatam características similares para com o MEV do hidrocarvão a partir do bagaço da cana.

O MEV do SK também é ilustrado pela Figura 18 D, E e F, é possível constatar a presença de cristais com formatos hexagonais, algo similar visto por Leal et al. (2020), em seu trabalho de síntese e caracterização de SK por diferentes métodos. No estudo dos autores foram obtidas as partículas sintetizadas e essas apresentaram uma morfologia plaquetária com o cristal hexagonal, embora alguns cristais apareçam bastante danificados, isso se deu por conta da agitação magnética presente na síntese do SK que ocasionou a quebra dos materiais sintetizados, comportamento similar foi observado por Momodu. et al (2014) e Maltanova. et al (2018).

A Figura 19 representa o MEV do Compósito, obtido a partir do método de coprecipitação.

Figura 19 - MEV do Compósito Coprecipitação.



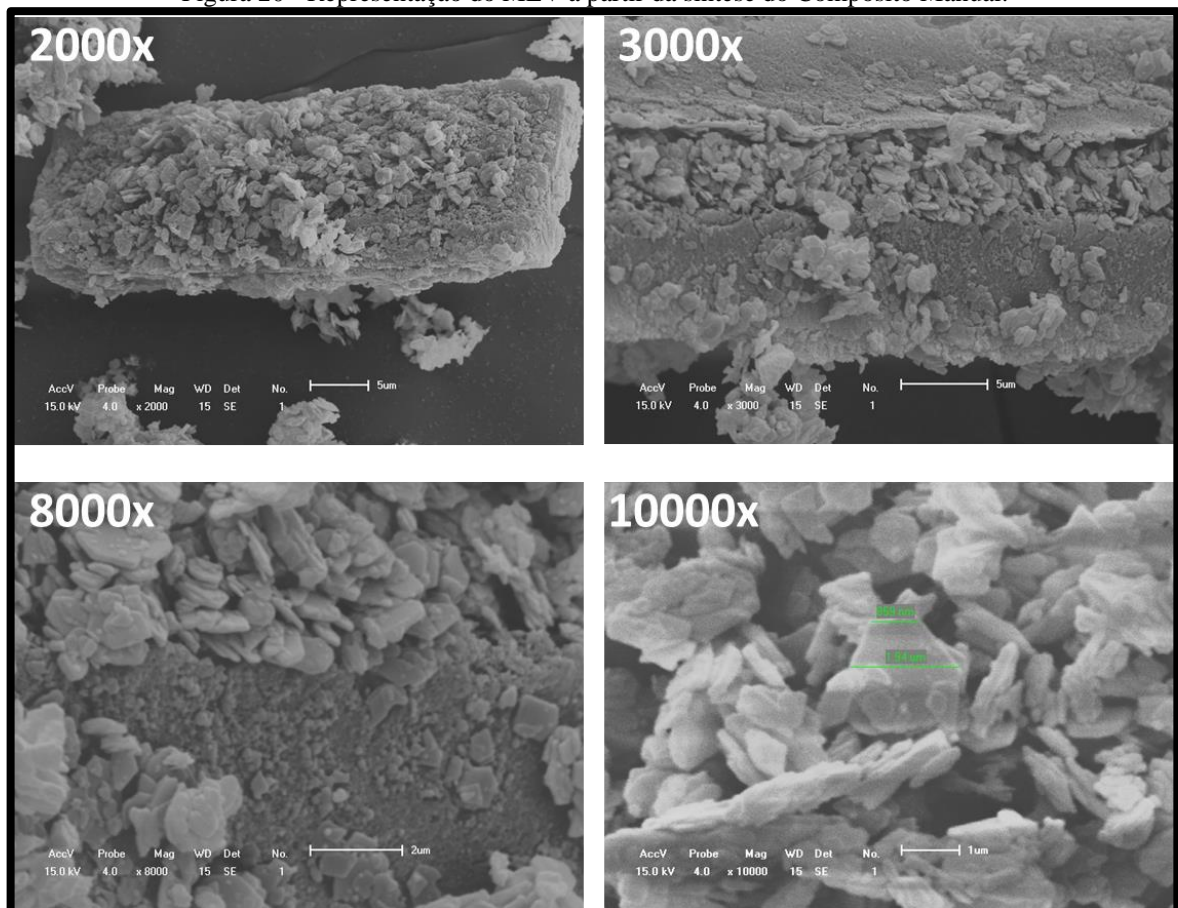
Fonte: Autor (2021).

A Figura 19 apresenta o Compósito Coprecipitação, no qual é possível observar que o SK aderiu na superfície do hidrocarvão, comportamento similar foi visto por Khamlich. et al (2016), Momodu. et al (2014) e Xue (2018).

O SK utilizou o hidrocarvão como base para o seu crescimento, esse fato corrobora com as respostas obtidas pelo MO, DRX, FTIR e TGA e DrTGA. Tanto o DRX quanto o FTIR não apresentaram abaulamento e estiramento característicos, isso se deve por conta da formação do cristal na superfície, comprometendo a análise e confirmando, após o MEV, que o hidrocarvão foi recoberto por SK.

A Figura 20 é representada pelo MEV do Compósito Manual, obtido através da mistura mecânica.

Figura 20 - Representação do MEV a partir da síntese do Compósito Manual.



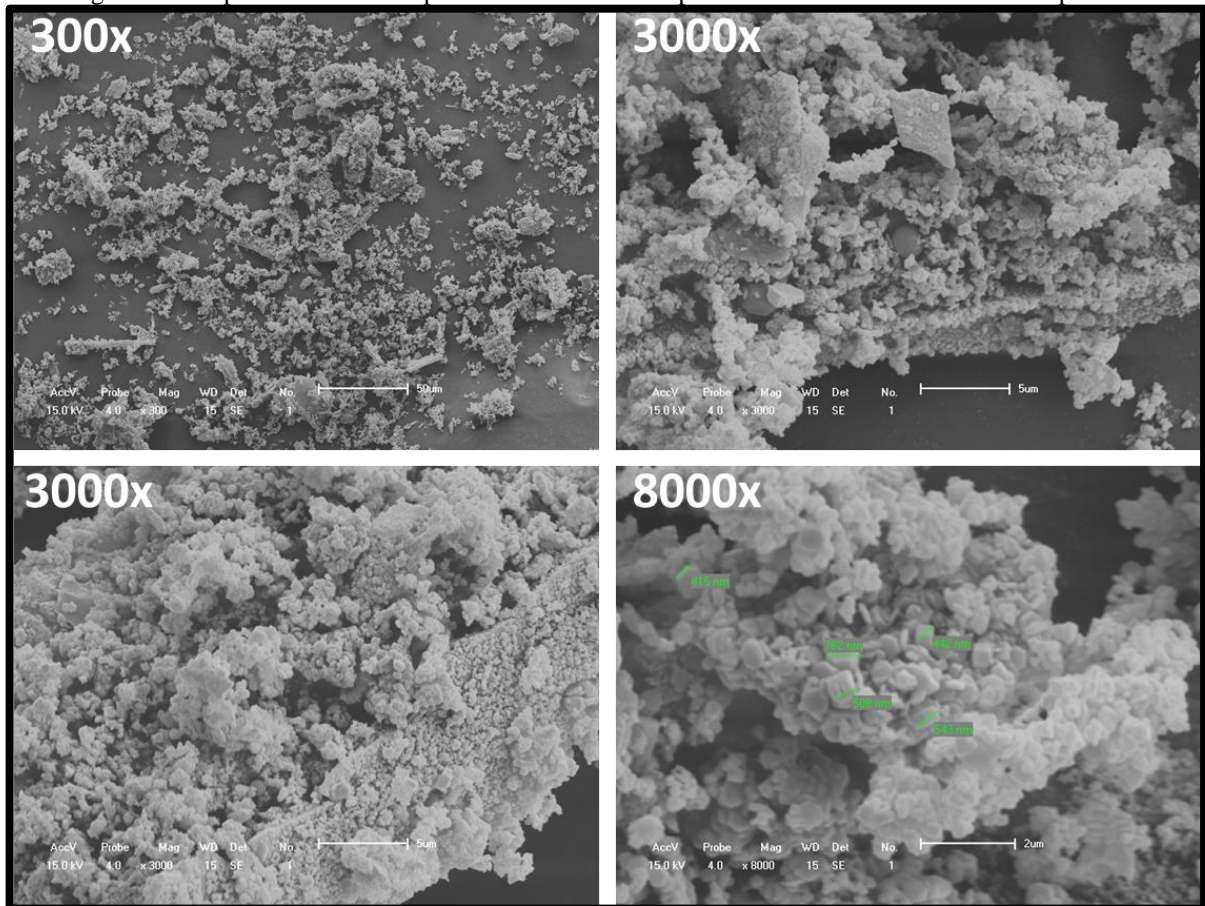
Fonte: Autor (2021).

A Figura 20 aparenta uma semelhança com a Figura 19, no qual o SK aderiu na superfície do hidrocarvão, contudo a estrutura do SK aparenta estar danificada e isso,

possivelmente, se dá por conta da maceração do material, ocasionando a fragmentação do SK. Comportamento similar foi observado no trabalho de LEAL., et al (2020).

A Figura 21 é referente ao MEV do Compósito ZnO.

Figura 21 - Representa o MEV a partir da síntese do compósito com óxido e zinco em sua superfície.



Fonte: Autor (2021).

A Figura 21 apresenta um cristal um pouco menor, quando comparados as Figura 20 e Figura 19, isso, possivelmente, ocorreu por conta da temperatura empregada no processo de obtenção desse compósito, 180 °C, ocorrendo a conversão do SK em óxido de zinco. Comportamento similar observado por Souza (2018), nos quais os MEVs apresentaram uma superfície similar ao do SK, porém o tamanho dos hexágonos sofreu uma diminuição. Este comportamento também foi descrito por Tengfa. et al (2008) e Maltanova. et al (2018).

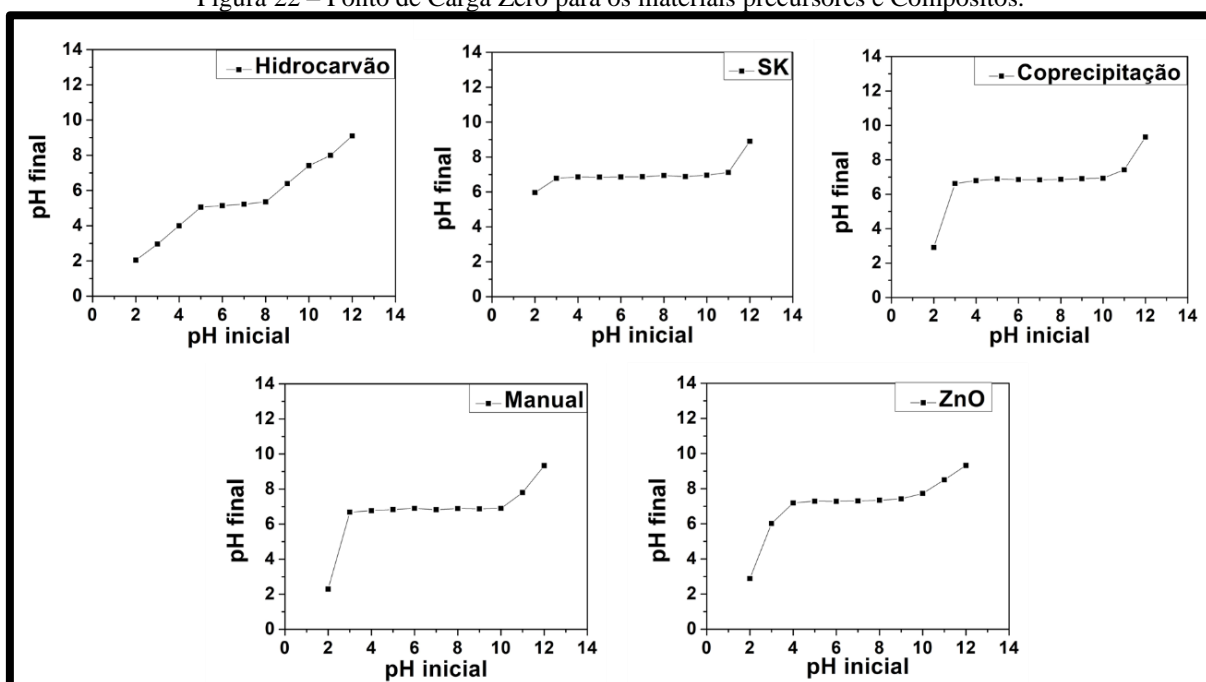
De forma similar as Figura 20 e Figura 19, o ZnO, aderiu na superfície, fazendo com que o abaulamento característico do hidrocarvão não fosse visualizado no DRX, bem como

também interferiu no FTIR, confirmando que o recobrimento do material carbonáceo ocorreu, por óxido de zinco, comprometendo os resultados de ambas as técnicas.

5.1.5 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

A Figura 22 representa os testes de ponto de carga zero para todos os materiais estudados.

Figura 22 – Ponto de Carga Zero para os materiais precursores e Compósitos.



Fonte: Autor (2021).

A Figura 22 representa os pontos de carga zero para o hidrocarvão, SK, compósito por coprecipitação, mistura manual e compósito com óxido de zinco na superfície do hidrocarvão. O pH de cada um deles, no PCZ, é respectivamente, 5,19; 6,5; 6,86; 6,83 e 7,33, pois o delta de pH nesses pontos cruza a linha do 0, ou seja, para valores maiores de pH_{pcz} a superfície do adsorvente vai ser negativa, favorecendo assim a adsorção de cátions, já para valores menores de pH_{pcz} a superfície do adsorvente vai ser positiva, favorecendo assim a adsorção de ânions.

5.2 TESTE DE APLICABILIDADE

Os resultados do teste de aplicabilidade do hidrocarvão foram dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 - Percentual de redução do poluente rifampicina.

Ensaio	Concentração (mg L ⁻¹)	Tempo de contato (h)	Tempo de síntese (h)	Remoção de rifampicina (%)
1	10	6	10	54,3
2	20	6	10	42,2
3	10	24	10	36,0
4	20	24	10	34,0
5	10	6	24	75,2
6	20	6	24	66,8
7	10	24	24	66,8
8	20	24	24	59,9

Fonte: Autor (2021).

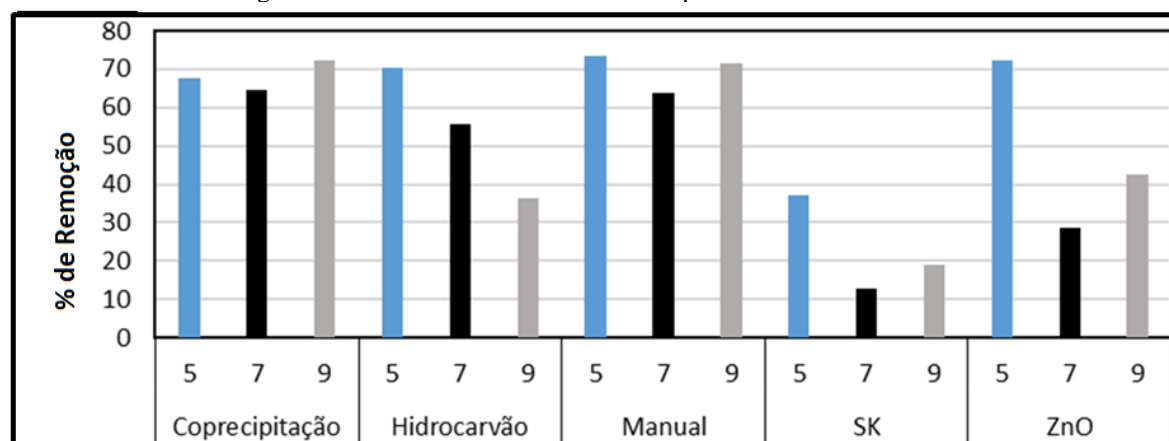
Nos ensaios 5, 6, 7 e 8, foi possível observar uma maior remoção de rifampicina, frente aos demais ensaios empregados, no processo adsorptivo, obtendo os seguintes valores: 75,2; 66,8; 66,8 e 59,9 %, respectivamente. Com isso, nota-se que o tempo de síntese de 24 horas apresentou valores de porcentagens de remoção mais pronunciados, possivelmente por conta da formação mais adequada do hidrocarvão, quando comparado ao tempo de síntese de 10 horas, com 54,3; 42,2; 36,0 e 34,0 % de remoção para os ensaios 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Assim, o tempo de síntese do hidrocarvão foi fixado em 24 horas, para todos os testes posteriores.

Os ensaios 5 e 6 com 6 h de tempo de contato apresentaram valores de remoção de 75,2 e 66,8 %, respectivamente. Conquanto os ensaios 7 e 8 apresentaram valores iguais ou inferiores aos ensaios 5 e 6 com o tempo de contato de 24 horas. Isto sugere que aumentar o tempo de contato não melhora a eficiência do material, além de tornar o processo mais dispendioso. Sendo assim, o tempo de contato foi fixado em 6 horas.

5.3 INFLUÊNCIA DO pH

O efeito de pH foi avaliado utilizando uma concentração de 50 ppm de rifampicina, 0,125g dos materiais adsorptivos, em uma temperatura de 30 °C e o meio reacional foi mantido no shake a 150 rpm durante 6 horas. Foram realizados os estudos em três valores de pH, sendo estes 5, 7 e 9. O resultado do estudo em função do pH são apresentados na Figura 23.

Figura 23 - Gráfico referente ao efeito do pH em todos os materiais.



Fonte: Autor (2021).

Os resultados revelam que para os compósitos preparados por coprecipitação e misturação manual, foram os que apresentaram maior eficiência da na remoção do poluente e que a eficiência é pouco afetada pela variação do pH. Esse fator agrega uma característica interessante para estes materiais, uma vez que eles podem ser utilizados sem ajuste de pH e o intervalo para aplicação é abrangente.

Para o hidrocarvão se observa um aumento significativo na adsorção com a diminuição do pH, visto que o ponto de carga zero desse material é 5,19, o aumento do valor de pH do meio desfavorece a adsorção. Isso indica uma repulsão de cargas negativas presentes tanto no material adsorvente quanto poluente, tendo em vista que o segundo pKa do poluente é de 7,9, assim o excesso de carga negativa no material e no poluente desfavorece o processo adsorvente.

Para o SK se observa o aumento da eficiência do processo adsorvente em meio ácido e básico, indicando assim que a adsorção é influenciada por forças eletrostáticas.

Para o compósito com óxido zinco na superfície do hidrocarvão, se observa um comportamento similar ao do hidrocarvão e do próprio SK, onde o aumento e a diminuição do pH favorece o processo adsorvente. Isso indica que a adsorção é influenciada por forças eletrostáticas.

Como a maioria dos materiais, compósito manual, coprecipitação e SK isolado, apresentaram uma boa eficiência na remoção do fármaco em pH 7, afim de diminuir etapas do processo, e abranger os estudos para a maioria dos efluentes que tem pH neutro, o pH adotado para os testes cinéticos e de isotermas foi igual 7,

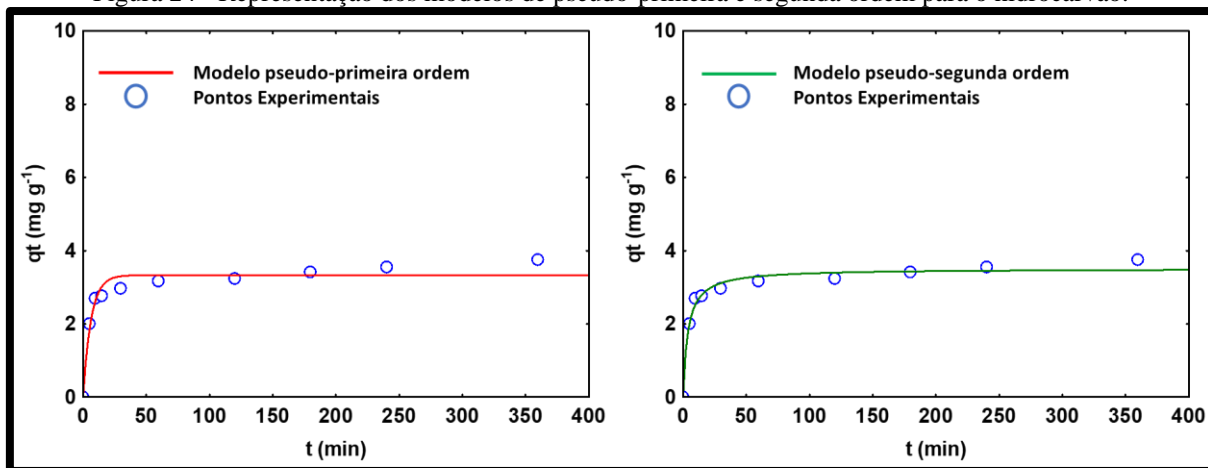
5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Modelos cinéticos são usados para avaliar mecanismos de adsorção, fornecendo informações importantes como a relação adsorvente/adsorvato. Descrevendo a velocidade em que o soluto é adsorvido, relacionando a dependência das características físico-químicas do adsorvato e adsorvente, bem como as variáveis do processo (HO, 2004 e BONILLA-PETRICIOLET 2017).

O modelo de difusão intrapartícula foi utilizado para a representação fenomenológica empregando uma análise matemática, contudo os dados experimentais não convergiram dentro da tolerância almejada. Porém houve a aderência aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, sendo estes suficientes para inferir os fenômenos referentes aos dados experimentais.

A partir do conjunto das informações experimentais, foi possível construir as representações dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Assim, os dados representativos do hidrocarvão estão dispostos na Figura 24.

Figura 24 - Representação dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem para o hidrocarvão.



Fonte: Autor (2021).

Com os dados da Figura 24, observa-se que o hidrocarvão apresentou um tempo de equilíbrio de 60 minutos, ou seja, a partir desse ponto não há variações significativas na quantidade adsorvida. Para avaliar qual modelo se adequa a esse material, pseudo-primeira ou pseudo-segunda, a Tabela 3 foi gerada e nela estão dispostos os parâmetros referentes aos ajustes dos modelos e seus erros médios relativos.

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos da adsorção da rifampicina no hidrocarvão.

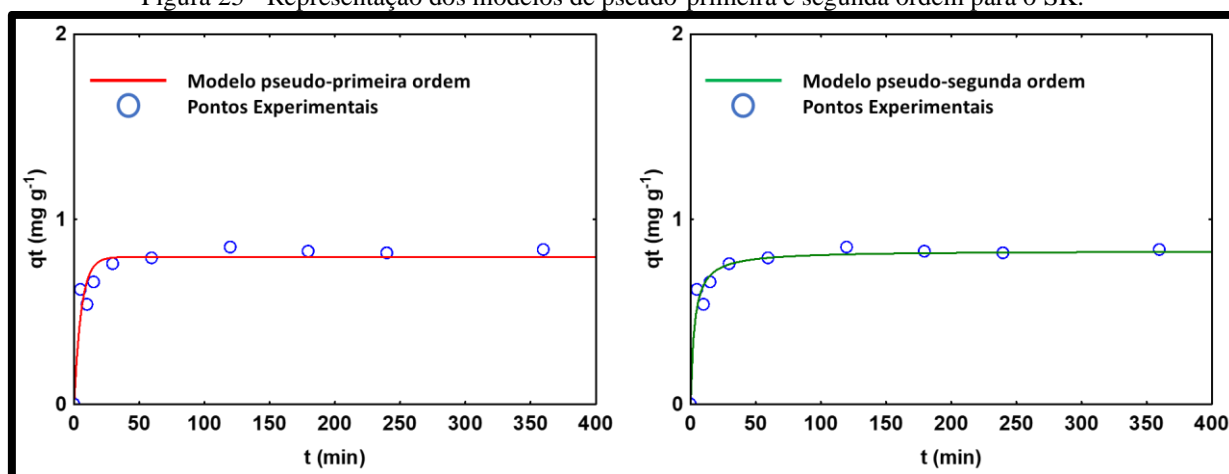
Hidrocarvão	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
Concentração (mg L ⁻¹)	R ²	q _e modelo (mg g ⁻¹)	Erro médio Relativo (%)	R ²	q _e modelo (mg g ⁻¹)	Erro médio Relativo (%)
50	0,9551	3,3294	6,018	0,9832	3,5060	0,1030

Fonte: Autor, 2021

Através da avaliação dos valores dos erros médios relativos e coeficientes de correlação (R^2), foi possível observar qual modelo melhor se adequou aos dados experimentais. Para tanto, o valor de R^2 , para pseudo-primeira ordem, foi de 0,9551 e seu erro médio relativo foi de 6,018, já para pseudo-segunda ordem, o valor de R^2 foi de 0,9832 e o Erro Médio Relativo 0,1030, implicando que o modelo que melhor se ajusta é o de pseudo-segunda ordem, outro fator, no qual corrobora com a escolha do modelo, é a relação q_e do modelo e q_e experimental, nas quais reapresentam valores semelhantes 3,47 e 3,75. Assim, sugere-se que fenômenos químicos predominam nesse processo adsorptivo, além disso, a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios de adsorção disponíveis.

A Figura 25 representa os dados referentes ao SK, com seus devidos ajustes para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Figura 25 - Representação dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem para o SK.



Fonte: Autor (2021).

Mediante os resultados elucidados na Figura 25, foi possível observar que o tempo de equilíbrio, para o SK, foi atingido em 60 minutos, ou seja, a partir desse ponto a variação da

concentração do adsorvato não varia significativamente. Os Parâmetros cinéticos de adsorção estão dispostos na Tabela 4.

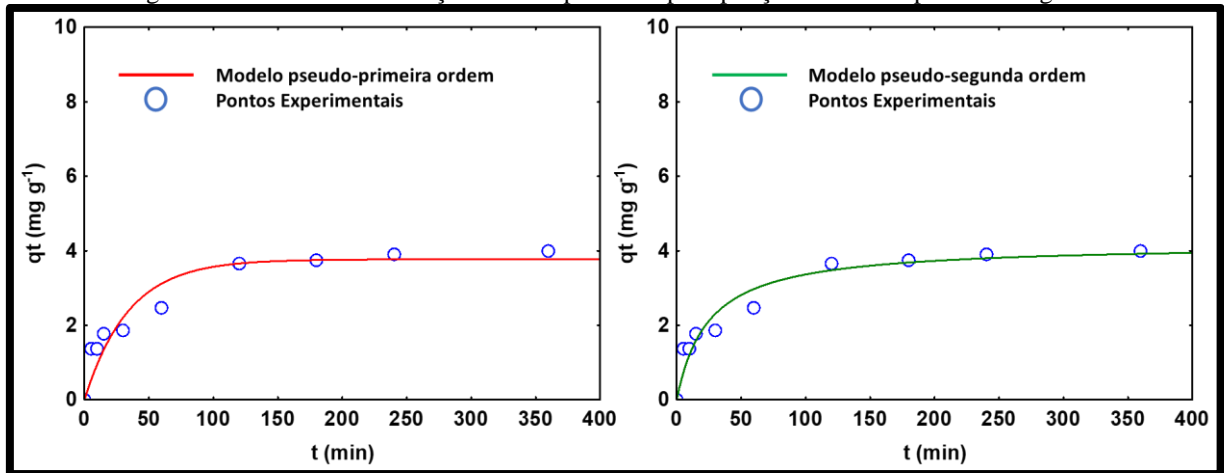
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos da adsorção da rifampicina no SK.

SK	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
Concentração (mg L ⁻¹)	R ²	q _e modelo (mg g ⁻¹)	Erro médio Relativo (%)	R ²	q _e modelo (mg g ⁻¹)	Erro médio Relativo (%)
50	0,9137	0,7961	8,1785	0,9832	0,8299	0,3761

Fonte: Autor, 2021

Dessa forma, para o SK, o modelo que melhor se ajusta é o de pseudo-segunda ordem, com valores de coeficientes de relação e erro médio relativo de 0,9832 e 0,3761, respectivamente. Ademais, os valores de q_e do modelo e q_e experimental, apresentaram convergência, sendo estes, de modo respectivo, 0,83 mg g⁻¹ e 0,85 mg g⁻¹. A Figura 26 elucida o comportamento para o compósito por coprecipitação.

Figura 26 - Cinética de adsorção do Compósito Coprecipitação com rifampicina 50 mg L⁻¹.



Fonte: Autor (2021).

Com isso, percebe-se que o tempo de equilíbrio ocorreu em 120 minutos. Os valores referentes aos modelos cinéticos estão distribuídos na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos da adsorção da rifampicina no Compósito por coprecipitação.

Coprecipitação	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
Concentração (mg L ⁻¹)	R ²	q _e modelo (mg g ⁻¹)	Erro médio Relativo (%)	R ²	q _e modelo (mg g ⁻¹)	Erro médio Relativo (%)

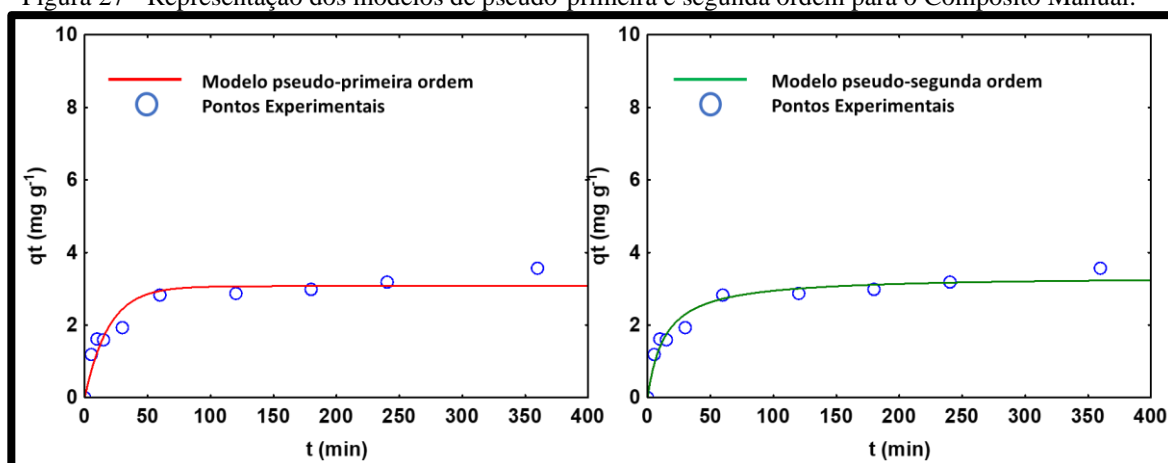
50	0,8889	3,7692	9,0120	0,9404	4,1845	4,0651
----	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Fonte: Autor (2021).

Analisando os valores dos coeficientes de correlação e erros médios relativos, do modelo pseudo-primeira ordem (0,8889 e 9,0120) e do modelo de pseudo-segunda ordem (0,9404 e 4,0651), o modelo que se ajustou melhor aos dados experimentais é do pseudo-segunda ordem. Além disso, o Compósito Coprecipitação apresentou similitude entre o q_e do modelo e o q_e experimental, onde estes apresentaram um valor de 4,1845 mg g^{-1} e de 4,0039, respectivamente. Com isso, sugere-se que a taxa de ocupação é proporcional ao quadrado do número de sítios desocupados (RAKSHAE; KHOSRAVI; GANJI, 2006).

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, para o Compósito Manual, estão representados pela Figura 27. Com base na análise individual, é possível inferir qual modelo descreveu os dados experimentais com maior precisão.

Figura 27 - Representação dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem para o Compósito Manual.



Fonte: Autor (2021).

Através da Figura 27, é possível constatar que o tempo de equilíbrio para o Compósito Manual foi de 60 minutos. Os Parâmetros cinéticos para o Compósito Manual estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos da adsorção da rifampicina no Compósito Manual.

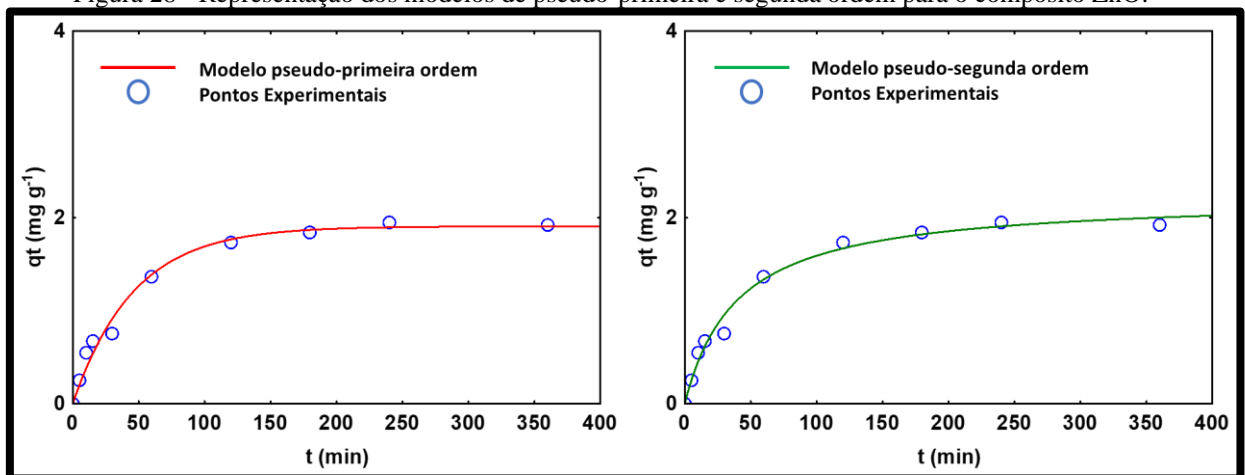
Manual	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
Concentração (mg L^{-1})	R^2	q_e modelo (mg g^{-1})	Erro médio Relativo (%)	R^2	q_e modelo (mg g^{-1})	Erro médio Relativo (%)

50	0,9132	3,0272	3,8300	0,9588	3,3499	1,5355
----	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Fonte: Autor (2021).

Avaliando os valores dos coeficientes relativos e erros médios relativos, sendo o (R^2) de 0,9132 e 0,9588 e o Erro Médio Relativo de 3,83 e 1,5355 para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (R^2), respectivamente, o modelo que descreve os dados experimentais para o Compósito Manual é o de pseudo-segunda ordem. Além do mais, os valores de q_e do modelo e experimental, apresentaram valores $3,3499\text{mg g}^{-1}$ e $3,5625\text{mg g}^{-1}$, respectivamente. Sugerindo que as interações químicas são predominantes. A Figura 28 representa os modelos cinéticos para o Compósito ZnO.

Figura 28 - Representação dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem para o compósito ZnO.



Fonte: Autor (2021).

O tempo de equilíbrio para o Compósito ZnO foi de 120 minutos. Os valores referentes aos modelos cinéticos estão distribuídos na Tabela 7.

Tabela 7- Parâmetros cinéticos da adsorção da rifampicina no Compósito com Óxido zinco na superfície.

Óxido de zinco na superfície	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem			
	Concentração (mg L^{-1})	R^2	q_e modelo (mg g^{-1})	Erro médio Relativo (%)	R^2	q_e modelo (mg g^{-1})	Erro médio Relativo (%)
50		0,9826	1,9048	5,7705	0,9859	2,0000	0,7813

Fonte: Autor (2021).

Analisando os valores dos coeficientes relativos e erros médios relativos, é possível inferir que o modelo que se aplica ao Compósito ZnO é o de pseudo-segunda ordem, apesar dos valores de coeficientes de correlação R^2 serem parecidos, 0,9826 para pseudo-primeira ordem e 0,9859 para pseudo-segunda ordem, o erro médio relativo para o pseudo-segunda ordem foi de 0,7813 e o de pseudo-primeira ordem foi 5,7705. Outrossim, os valores de q_e do modelo ($2,000 \text{ mg g}^{-1}$) e do q_e experimental ($1,9218 \text{ mg g}^{-1}$), apresentaram semelhança.

Os fenômenos adsorptivos, para os materiais precursores e compósitos, foram descritos por modelos de pseudo-segunda ordem. Ademais, a cinética de adsorção é, em sua maioria, controlada por interações químicas (HO e McKAY 2004).

Outro fator que chama a atenção é a capacidade adsorptiva do Compósito Coprecipitação, quando comparado aos materiais precursores. Nos quais, o hidrocarvão apresentou um q_e experimental igual a $3,75 \text{ mg g}^{-1}$ e o SK $0,8360 \text{ mg g}^{-1}$ e o Compósito Coprecipitado um q_e igual a $4,004 \text{ mg g}^{-1}$, sugerindo que ambas as propriedades adsorptivas foram preservadas. Além disso, a capacidade adsorptiva do Compósito Manual ($3,5625 \text{ mg g}^{-1}$) apresentou similitude com o do hidrocarvão.

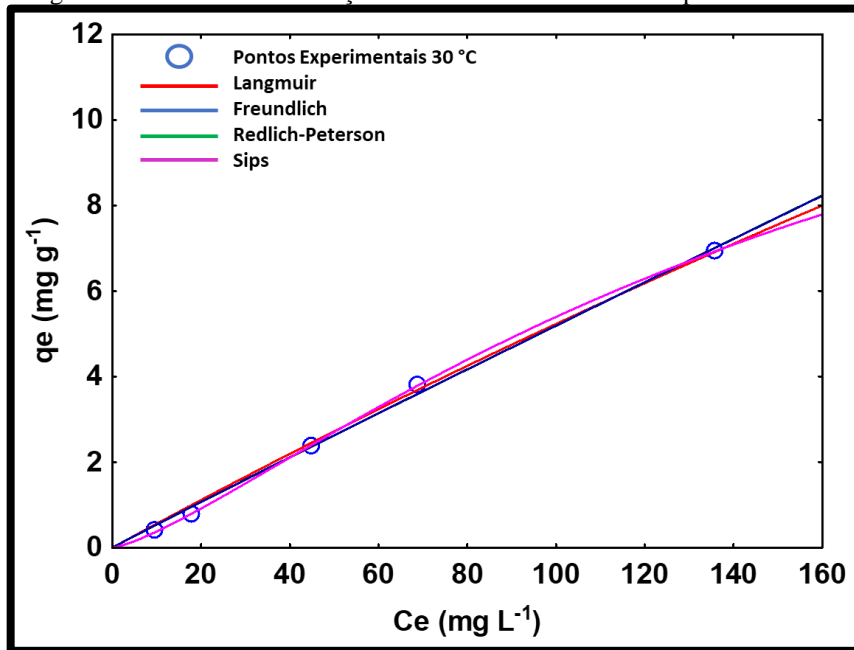
5.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são uma representação do equilíbrio de um soluto, relacionando a quantidade adsorvida de soluto em função da concentração presente na solução em equilíbrio, em determinado pH e temperatura (McCABE et al., 1993).

Assim, com o intuito de auxiliar na elucidação da relação entre o adsorvato e adsorvente, foram utilizados os modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips (GAMOUDI. et al., 2019; NASCIMENTO et al 2020).

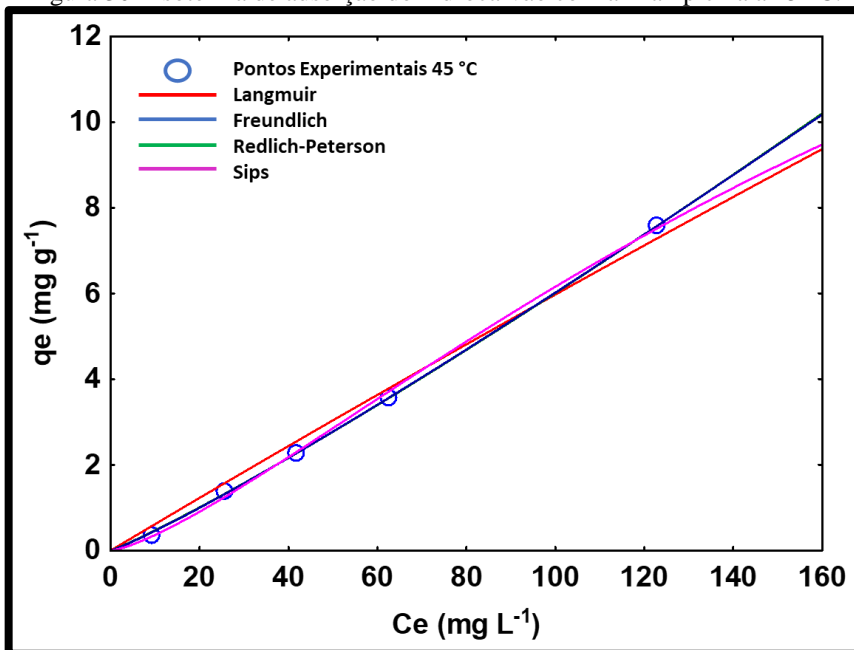
A partir dos dados experimentais, foram construídos os gráficos das isotermas de adsorção, dos materiais, com o intuito de verificar qual modelo é representativo para descrever o comportamento adsorptivo. As isotermas de adsorção, para o hidrocarvão, estão dispostos nas Figura 30, Figura 31 e Figura 31.

Figura 29 - Isoterma de adsorção do hidrocarvão com a rifampicina a 30 °C.



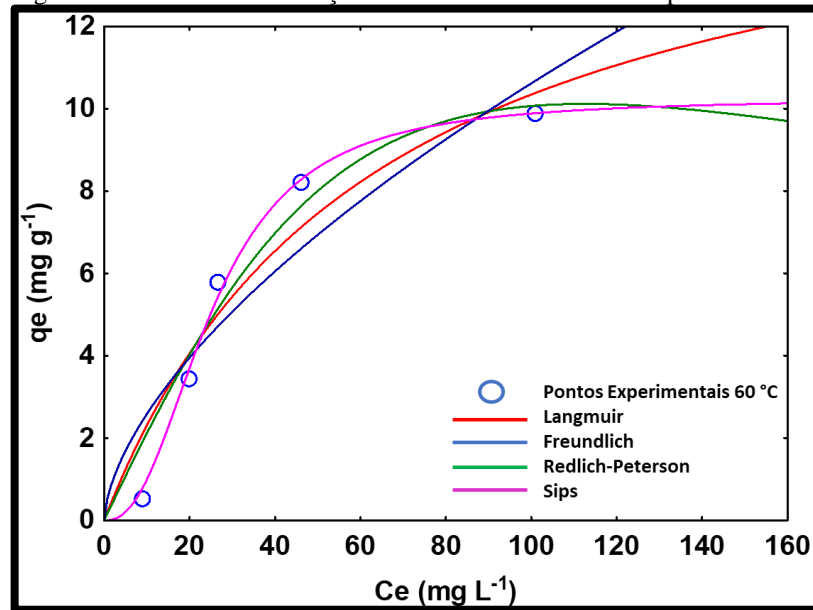
Fonte: Autor (2021).

Figura 30 - Isoterma de adsorção do hidrocarvão com a rifampicina a 45 °C.



Fonte: Autor (2021).

Figura 31 - Isoterma de adsorção do hidrocarvão com a rifampicina a 60 °C.



Fonte: Autor (2021).

A influência da temperatura foi evidenciada, nas isotermas de adsorção do hidrocarvão, na qual o aumento da temperatura proporcionou uma ampliação na capacidade adsorptiva do material, apresentando q_e igual a $9,8703 \text{ mg g}^{-1}$. Assim, o processo apresentou um caráter endotérmico, ou seja, o aumento da temperatura, possivelmente, ocasionou um aumento na energia cinética e na mobilidade do adsorvato. Além do mais, pode ocasionar a desobstrução dos poros.

A

Tabela 8 apresenta os valores referentes aos parâmetros obtidos para as isotermas de adsorção do hidrocarvão.

Foi investigada a aderência, no processo adsortivo, aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips. Para isso, foi utilizado como critérios de ajuste o coeficiente de correlação (R^2) e o erro médio relativo, almejando uma representação analítica que corresponda ao comportamento termodinâmico observado nos dados experimentais, elucidado pela tabela 8. Foi possível observar que o modelo de Sips apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, no qual foram obtidos valores de R^2 iguais a 0,9999, 0,9985 e 0,9954 e, erro médio relativo de 1,10, 1,77 e 12,29, para as temperaturas de 30° C, 45 °C e 60 °C, respectivamente.

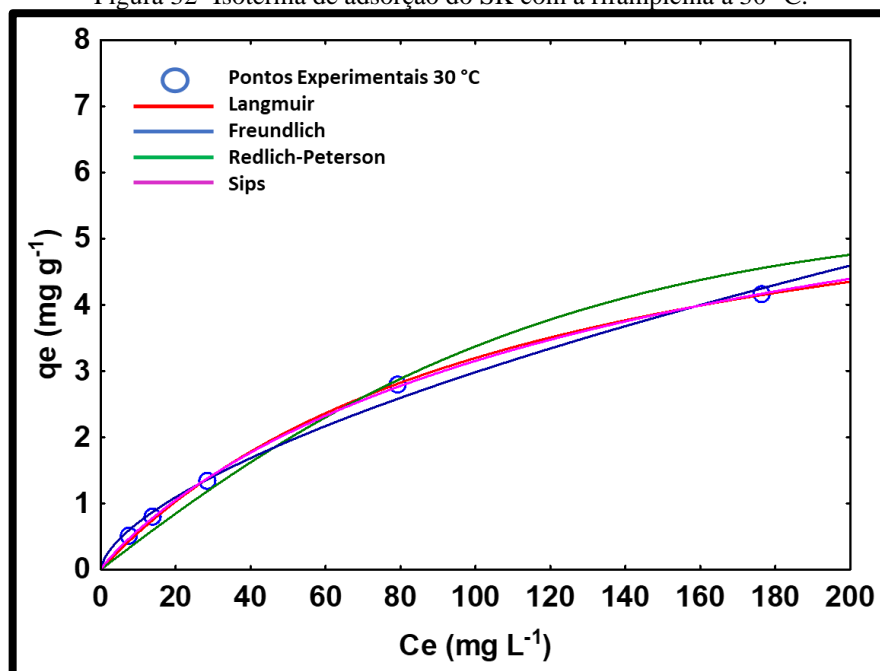
As representações gráficas das isotermas de adsorção da rifampicina, utilizando o SK como adsorvente, nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C, estão dispostas nas Figura 32, Figura 33 e Figura 34.

Tabela 8 - Parâmetros das isotermas de adsorção do hidrocarvão.

MODELOS	PARÂMETROS	30 °C	45 °C	60 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	67,8100	177,1785	16,8881
	K_L (L mg ⁻¹)	0,0008	0,0004	0,0158
	R^2	0,9969	0,9903	0,9121
	Erro médio relativo (%)	13,05	18,80	62,84
Freundlich	n	1,0191	0,8955	1,6286
	K_F [(mg L ⁻¹)(L g ⁻¹) ^{1/n}]	0,0566	0,0352	0,6280
	R^2	0,9967	0,9997	0,8533
	Erro médio relativo (%)	10,02	3,73	72,87
Redlich-Peterson	K_R	0,0070	0,0030	0,2159
	a_R (L mg ⁻¹) ^{β}	-0,8758	-0,9222	0,000429
	β	-0,0027	0,0064	1,7132
	R^2	0,9967	0,9997	0,9455
	Erro médio relativo (%)	9,90	4,33	56,11
Sips	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	16,1661	24,2370	10,2506
	K_s (L mg ⁻¹)	0,0012	0,0007	0,0004
	m_s	1,3180	1,3499	2,4018
	R^2	0,9999	0,9985	0,9954
	Erro médio relativo (%)	1,10	1,77	12,29

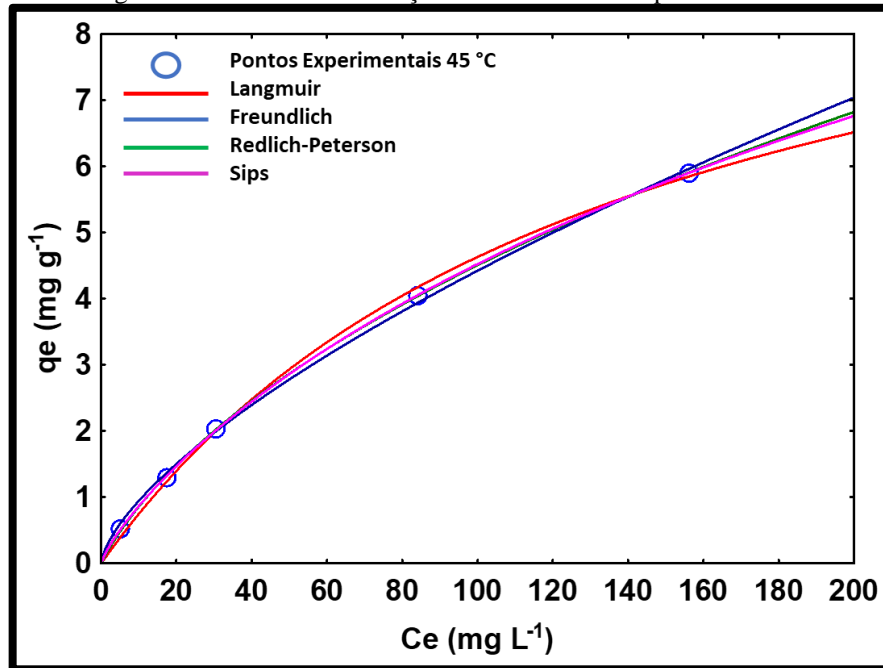
Fonte: Autor (2021).

Figura 32- Isoterma de adsorção do SK com a rifampicina a 30 °C.



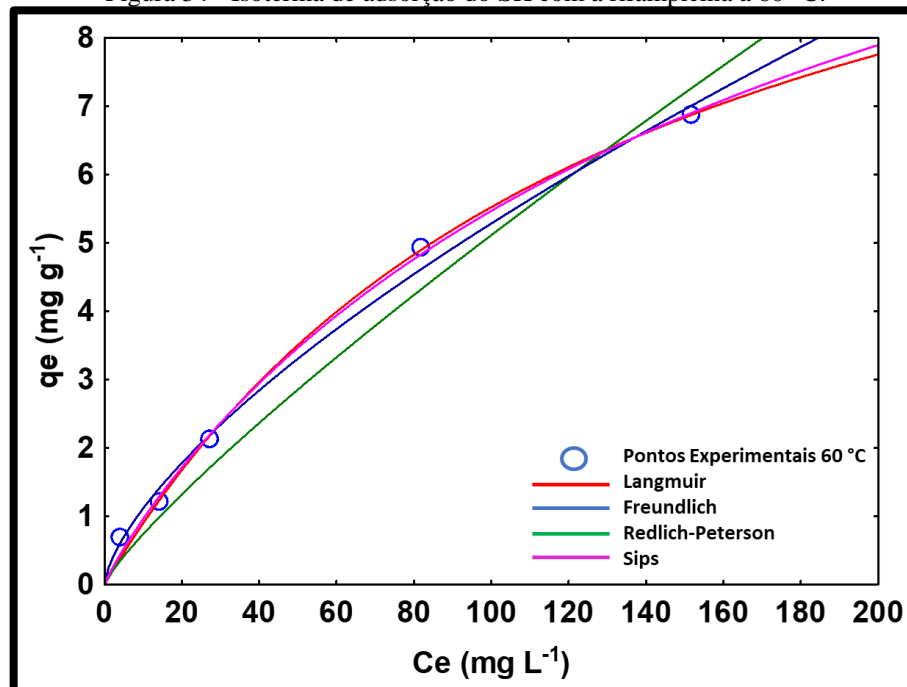
Fonte: Autor (2021).

Figura 33 - Isoterma de adsorção do SK com a rifampicina a 45 °C.



Fonte: Autor (2021).

Figura 34 - Isoterma de adsorção do SK com a rifampicina a 60 °C.



Fonte: Autor (2021).

O efeito da temperatura, para a isoterma de adsorção do SK com a rifampicina, de forma análoga ao hidrocarvão, apresentou uma influência positiva no sistema, no tocante à remoção

do poluente modelo, ou seja, o aumento da temperatura corroborou para o acréscimo na capacidade adsorptiva do SK. No qual, foi obtido q_e de $6,86 \text{ mg g}^{-1}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, em comparação à $4,16$ e $5,90 \text{ mg g}^{-1}$, em 30 e $45 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Avaliando os parâmetros das isotermas de adsorção da rifampicina em presença do SK, foi construída a Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros das isotermas de adsorção do SK.

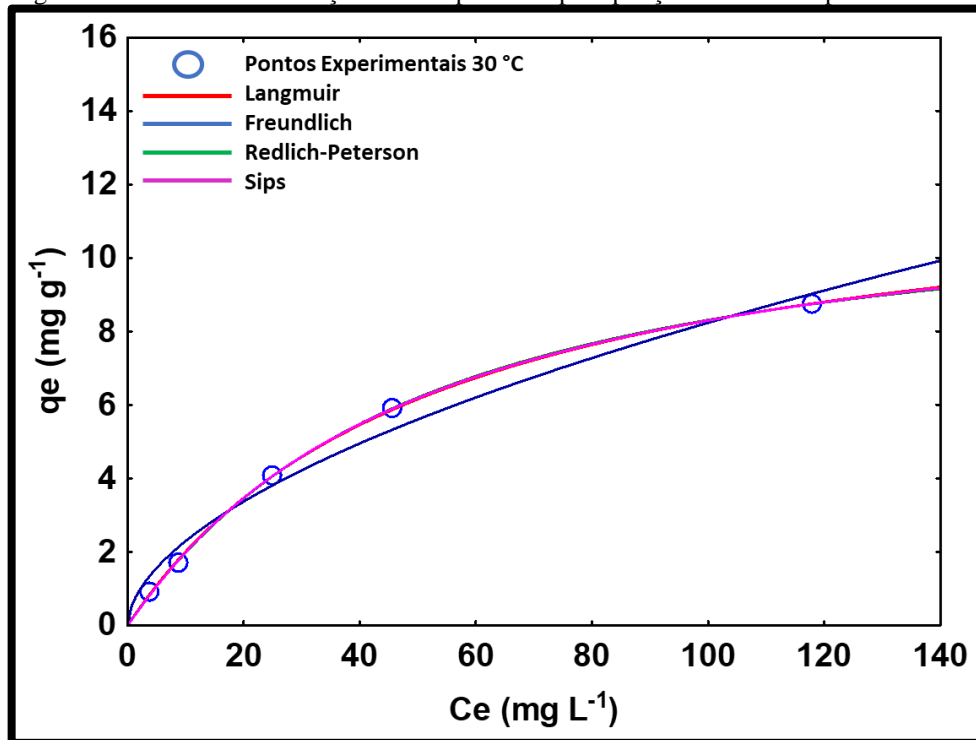
MODELOS	PARÂMETROS	30 °C	45 °C	60 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	6,7918	10,9854	13,0272
	K_L (L mg^{-1})	0,0089	0,0073	0,0074
	R^2	0,9991	0,9979	0,9967
	Erro médio relativo (%)	3,26	5,77	7,22
Freundlich	n	1,6042	1,4921	1,4762
	K_F [$(\text{mg L}^{-1})(\text{L g}^{-1})^{1/n}$]	0,1689	0,2020	0,2333
	R^2	0,9930	0,9984	0,9936
	Erro médio relativo (%)	5,09	3,41	1,62
Redlich-Peterson	K_R	0,0434	0,1251	98359,73
	a_R (L mg^{-1}) $^\beta$	0,0003	0,1192	931326,4
	β	1,5257	0,5867	0,1576
	R^2	0,9739	0,9998	0,9700
	Erro médio relativo (%)	11,65	0,98	18,07
Sips	$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	7,9860	19,4626	15,8863
	K_s (L mg^{-1})	0,0100	0,0071	0,0078
	m_s	0,9071	0,8139	0,9129
	R^2	0,9997	0,9996	0,9970
	Erro médio relativo (%)	0,81	0,31	4,62

Fonte: Autor (2021).

Conforme os dados obtidos, na Tabela 9, o modelo de Sips foi o mais adequado para descrever o comportamento termodinâmico do SK, ao interagir com o poluente modelo. Onde, os valores de R^2 foram 0,9997, 0,9996 e 0,9970 e, o erro médio relativo iguais a 0,81, 0,31 e 4,62, para as temperaturas de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

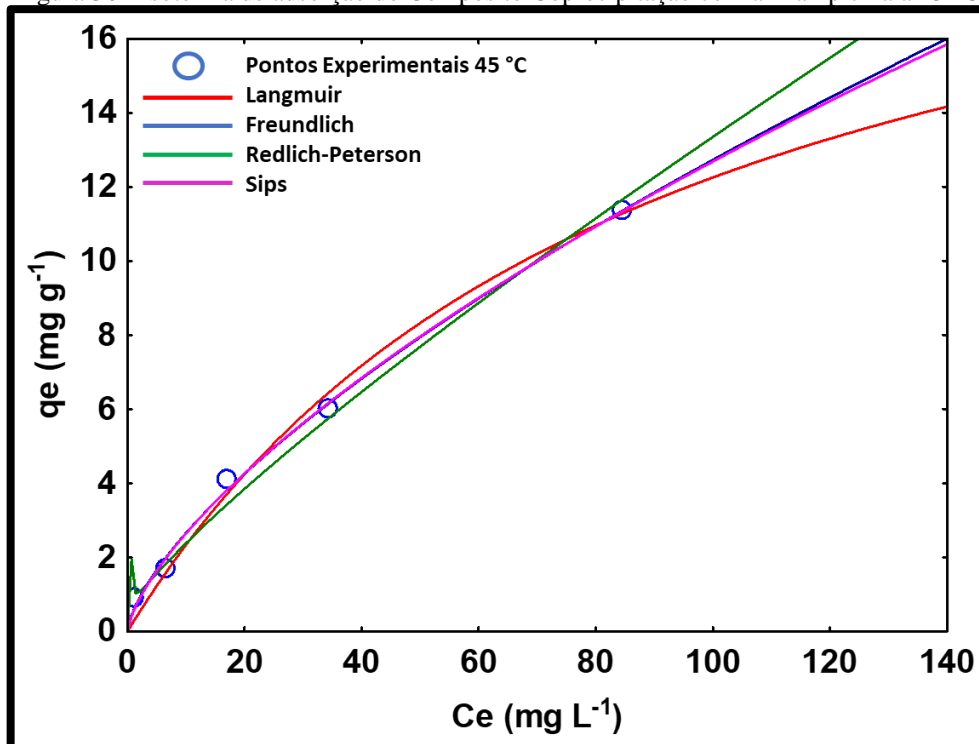
Os gráficos das isotermas de adsorção da rifampicina, para o Compósito Coprecipitação, estão dispostos nas Figura 35, Figura 36 e Figura 37.

Figura 35 - Isoterma de adsorção do Compósito Coprecipitação com a rifampicina a 30 °C.



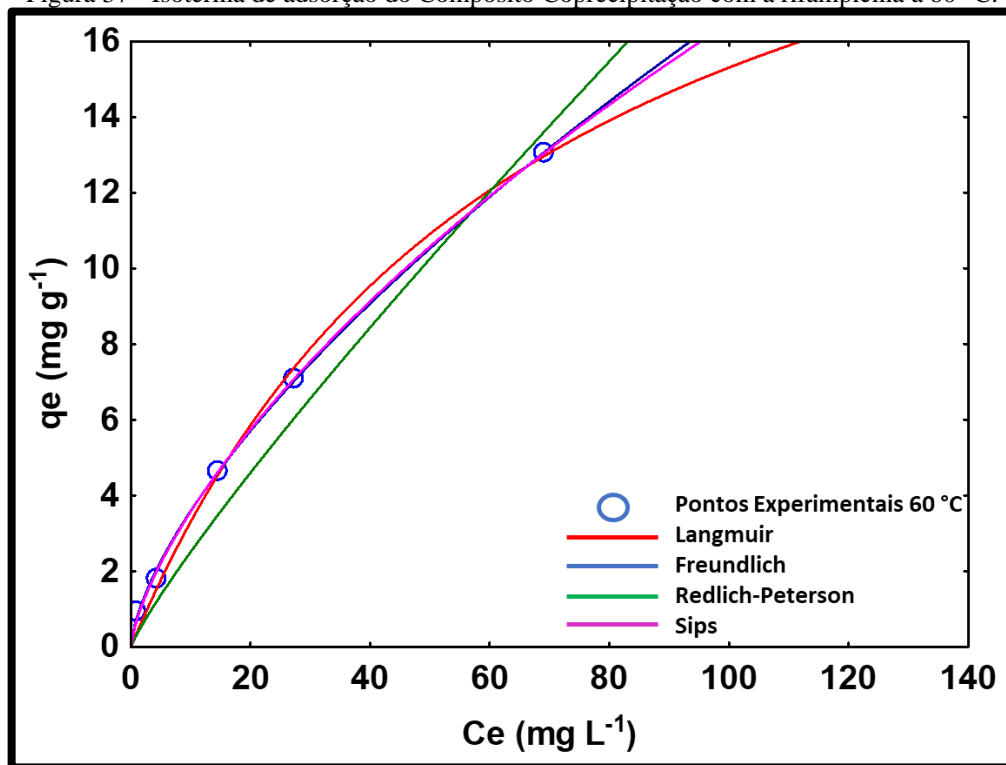
Fonte: Autor (2021).

Figura 36 - Isoterma de adsorção do Compósito Coprecipitação com a rifampicina a 45 °C.



Fonte: Autor (2021).

Figura 37 - Isoterma de adsorção do Compósito Coprecipitação com a rifampicina a 60 °C.



Fonte: Autor (2021).

Para as Figura 35, Figura 36 e Figura 37, foi observado um efeito positivo no processo de adsorção, em função do aumento da temperatura, atingindo um valor máximo de q_e em 13,05 mg g^{-1} à temperatura de 60 °C. Vale destacar também, que a capacidade adsortiva do Compósito Coprecipitação foi superior aos valores dos seus precursores, Hidrocarvão e SK.

A Tabela 10 apresenta os parâmetros referentes aos ajustes dos modelos isotérmicos para o Compósito Coprecipitação.

Tabela 10 - Parâmetros das isotermas de adsorção do compósito por coprecipitação.

MODELOS	PARÂMETROS	30 °C	45 °C	60 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	12,7207	23,2100	25,6494
	K_L (L mg^{-1})	0,0188	0,0112	0,0148
	R^2	0,9996	0,9894	0,9948
	Erro médio relativo (%)	0,01	15,22	14,90
Freundlich	n	1,8006	1,4693	1,4966
	K_F [$(\text{mg L}^{-1})(\text{L g}^{-1})^{1/n}$]	0,6383	0,5542	0,7712
	R^2	0,9787	0,9956	0,9992
	Erro médio relativo (%)	12,47	4,00	1,25

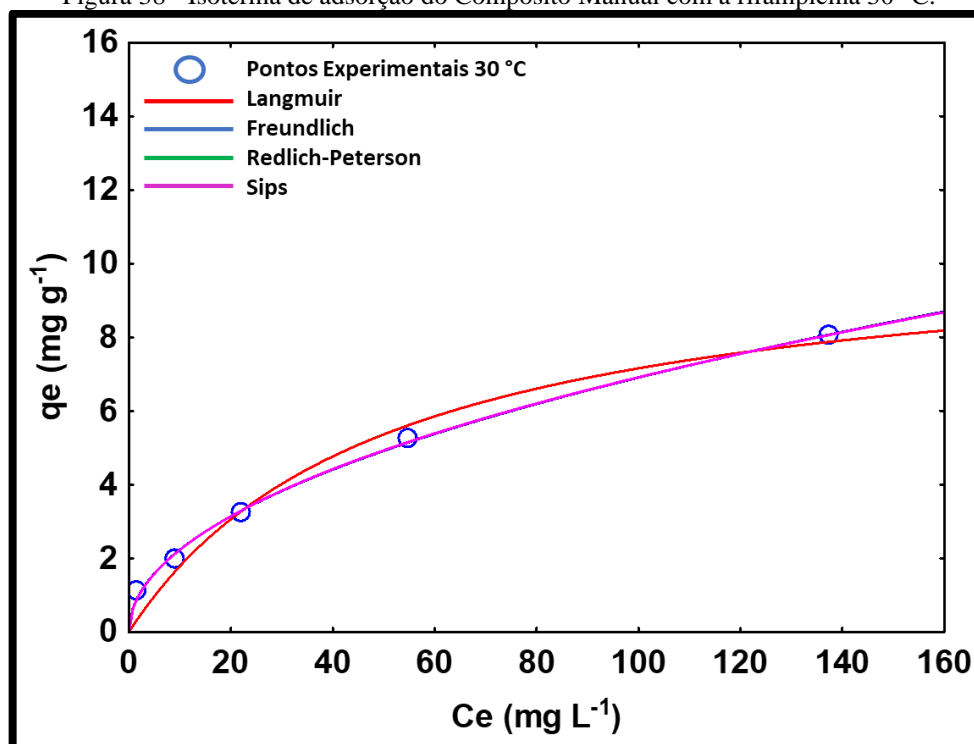
Redlich-Peterson	K_R	0,2277	0,0034	6523389
	$a_R (L mg^{-1})^\beta$	0,0134	-0,9970	1946346
	β	1,0564	-0,0050	0,1255
	R^2	0,9997	0,9910	0,9627
	Erro médio relativo (%)	0,91	2,26	26,75
Sips	$q_{max}(mg g^{-1})$	12,3657	278,3269	145,7617
	$K_s(L mg^{-1})$	0,0179	0,0019	0,0050
	m_s	1,0291	0,6970	0,7051
	R^2	0,9997	0,9955	0,9993
	Erro médio relativo (%)	0,96	4,57	2,74

Fonte: Autor (2021).

Conforme os dados obtidos, na Tabela 10, para o Compósito Coprecipitação, o modelo de Sips foi o mais adequado para descrever os dados experimentais, onde seus valores de R^2 foram 0,9997, 0,9955 e 0,9993 e, o erro médio relativo iguais a 0,96, 4,57 e 2,74 nas temperaturas, 30° C, 45 °C e 60 °C, respectivamente.

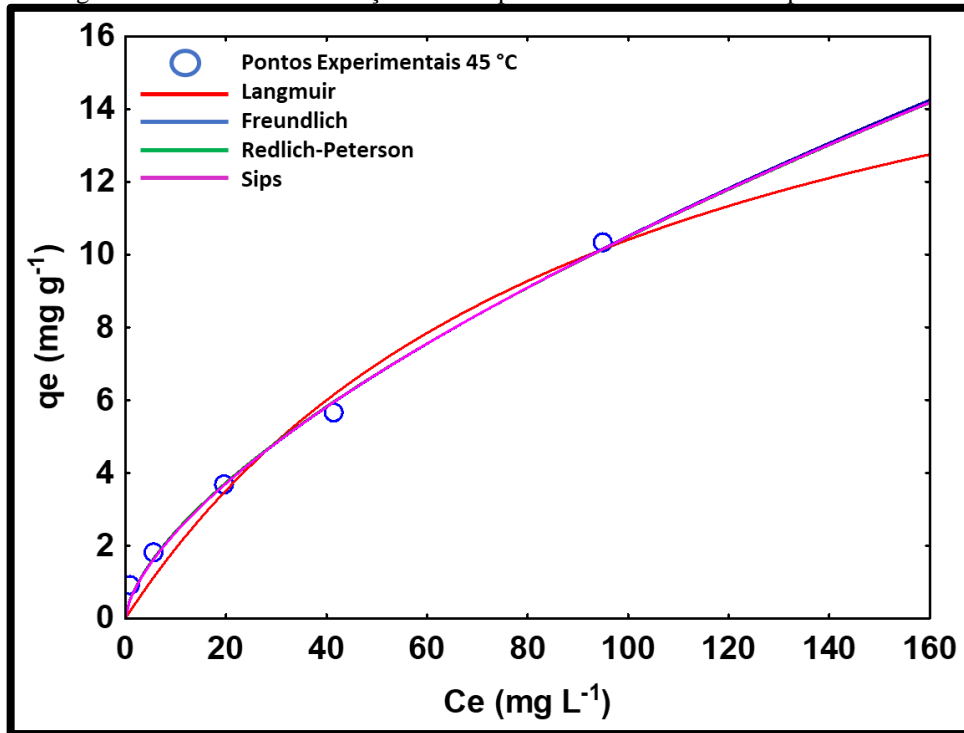
Os gráficos das isotermas de adsorção da rifampicina para o Compósito Manual estão dispostos nas Figura 38, Figura 39 e Figura 40.

Figura 38 - Isoterma de adsorção do Compósito Manual com a rifampicina 30 °C.



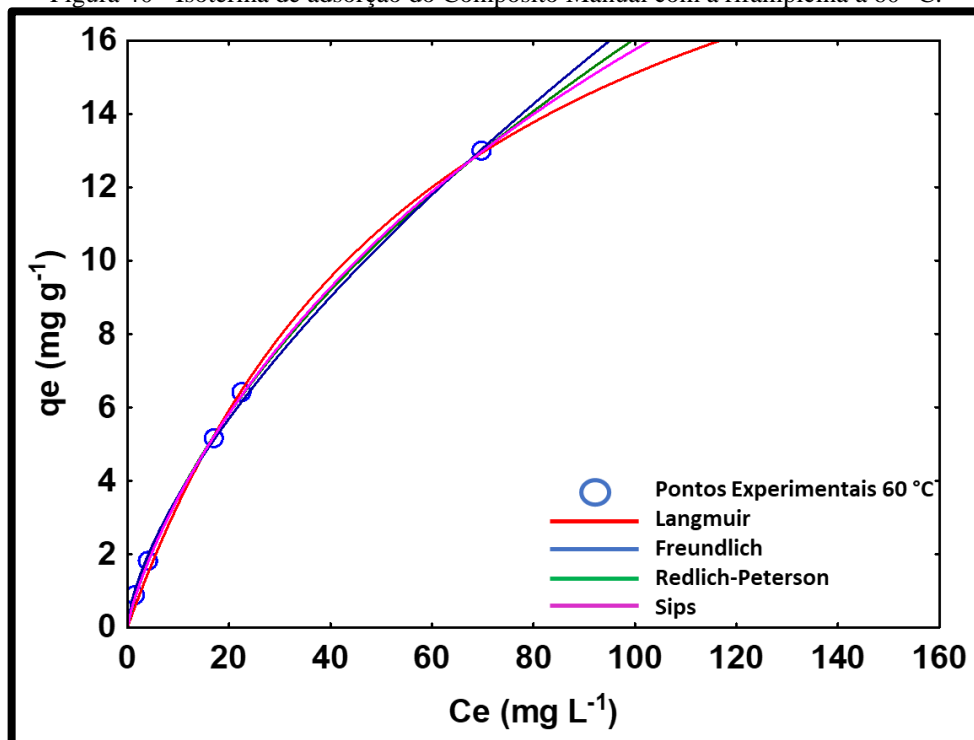
Fonte: Autor (2021).

Figura 39 - Isoterma de adsorção do Compósito Manual com a rifampicina 45 °C.



Fonte: Autor (2021).

Figura 40 - Isoterma de adsorção do Compósito Manual com a rifampicina a 60 °C.



Fonte: Autor (2021).

Segundo os gráficos das isotermas de adsorção, do Compósito Manual, a capacidade adsorptiva aumentou devido ao incremento na temperatura. Além disso, seu apogeu se deu em q_e igual $12,90 \text{ mg g}^{-1}$ à temperatura $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Ademais, análogo/similar ao Compósito Coprecipitação, tem-se um incremento no valor de q_e , quando comparado aos precursores. Os parâmetros obtidos dos ajustes das isotermas de adsorção, estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros das isotermas de adsorção do compósito por manual.

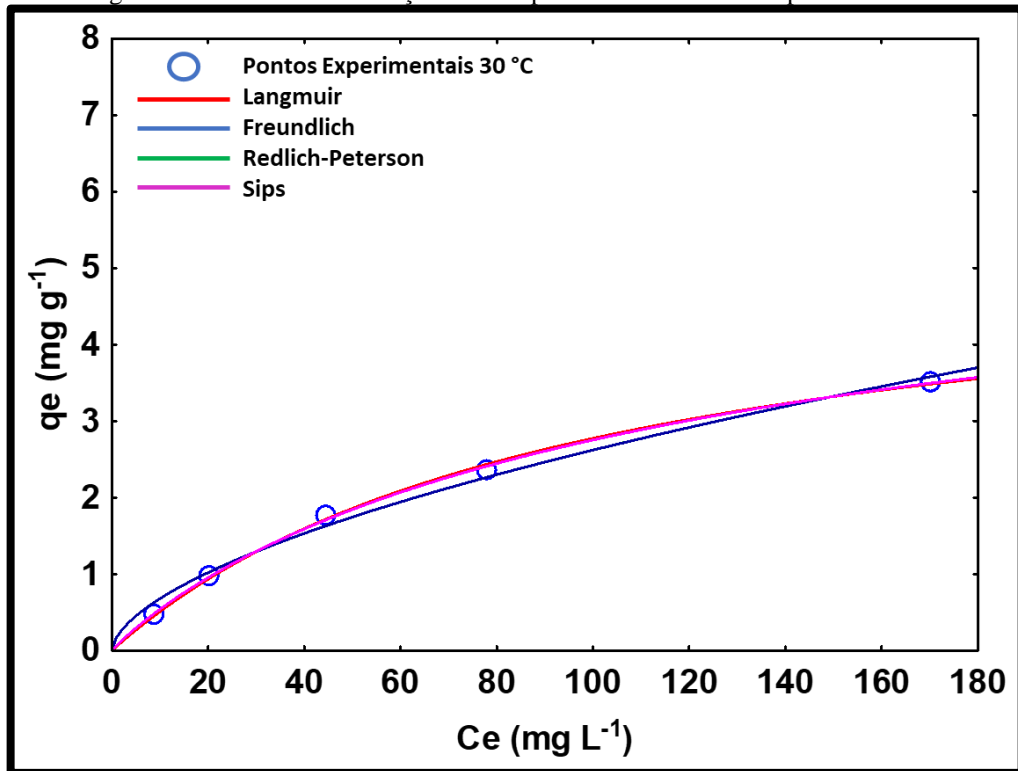
MODELOS	PARÂMETROS	30 °C	45 °C	60 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	10,7602	20,4259	24,6990
	K_L (L mg^{-1})	0,0199	0,01039	0,0158
	R^2	0,9721	0,9787	0,9981
	Erro médio relativo (%)	15,91	21,82	9,26
Freundlich	n	2,0408	1,5432	1,5072
	K_F [$(\text{mg L}^{-1})(\text{L g}^{-1})^{1/n}$]	0,7235	0,5316	0,7796
	R^2	0,9971	0,9953	0,9985
	Erro médio relativo (%)	1,86	8,79	5,10
Redlich-Peterson	K_R	162566,6	190795,7	0,7210
	a_R (L mg^{-1}) $^\beta$	224703,2	348503,5	0,2975
	β	0,509991	0,358891	0,534844
	R^2	0,9971	0,9953	0,9998
	Erro médio relativo (%)	1,86	7,90	1,26
Sips	$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	240,7957	584,6488	43,5198
	K_s (L mg^{-1})	0,002957	0,000899	0,013745
	m_s	0,499994	0,654142	0,807889
	R^2	0,9971	0,9951	0,9999
	Erro médio relativo (%)	2,12	8,98	0,91

Fonte: Autor (2021).

Através da Tabela 11, é possível inferir que o modelo isotérmico proposto por Sips, foi representativo para descrever o processo. No tocante ao R^2 e erro médio relativo, nas temperaturas de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$, foram obtidos os valores de 0,9971, 0,9951 e 0,9999 e 2,12, 8,98 e 0,91, respectivamente.

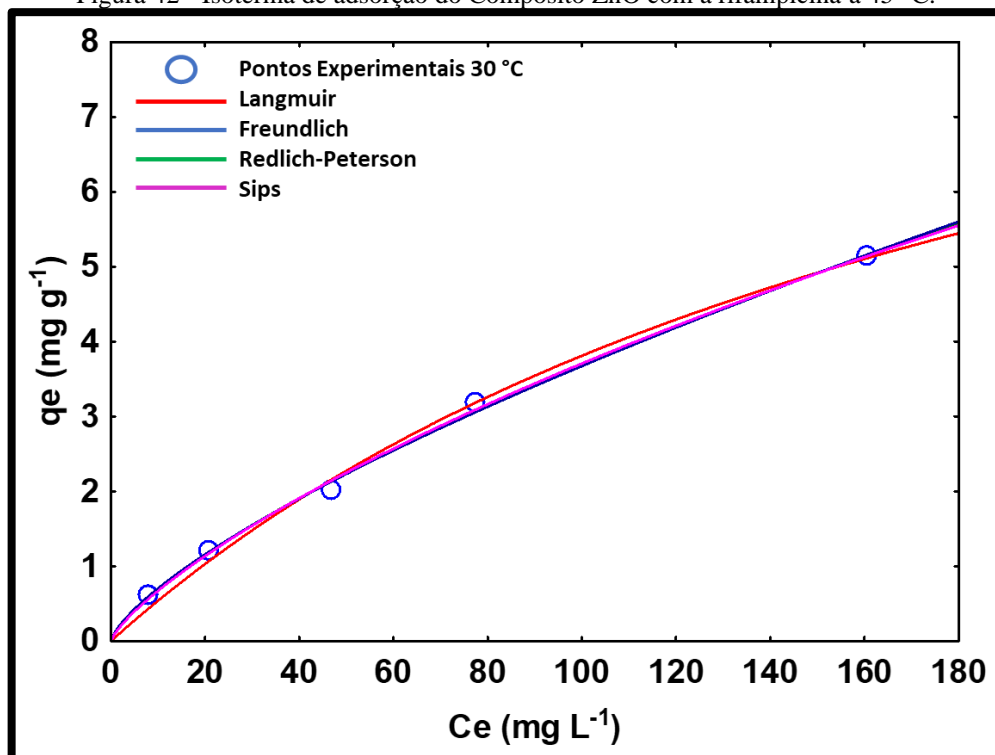
Os gráficos das isotermas de adsorção da rifampicina para o Compósito ZnO, estão dispostos nas Figura 41, Figura 42 e Figura 43.

Figura 41 - Isoterma de adsorção do Compósito ZnO com a rifampicina a 30 °C.



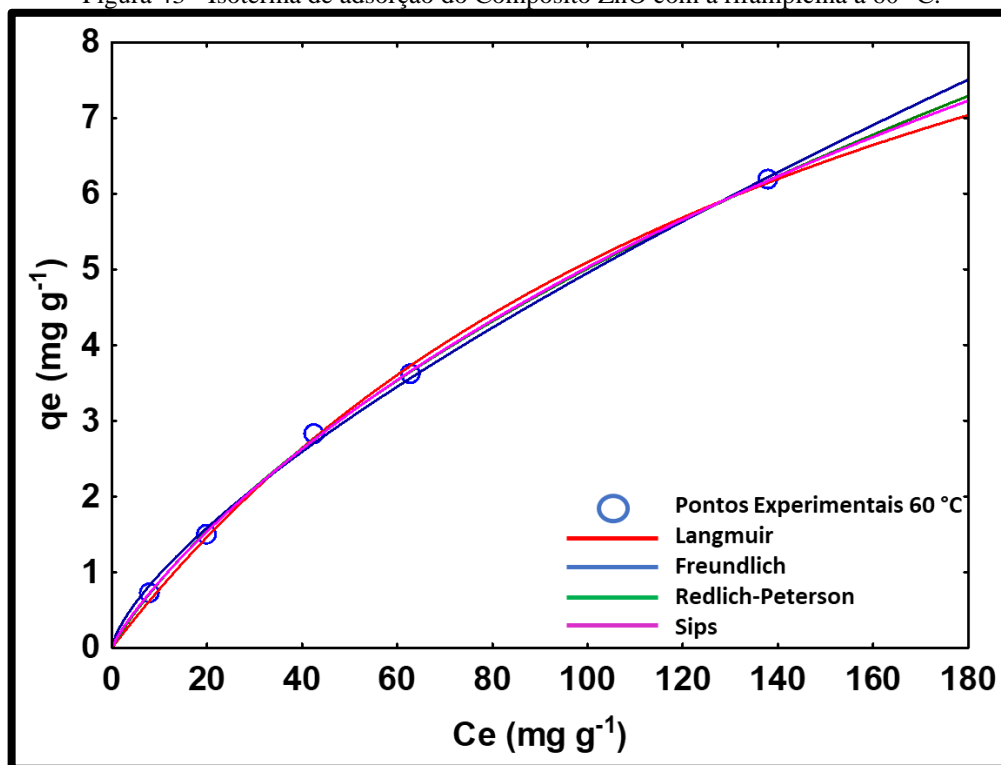
Fonte: Autor (2021).

Figura 42 - Isoterma de adsorção do Compósito ZnO com a rifampicina a 45 °C.



Fonte: Autor (2021).

Figura 43 - Isoterma de adsorção do Compósito ZnO com a rifampicina a 60 °C.



Fonte: Autor (2021).

Por meio dos gráficos de isotermas de adsorção do Compósito ZnO, de forma análoga aos outros materiais, o aumento da temperatura favorece a adsorção da rifampicina, no qual apresentou um valor de q_e igual a $6,1780 \text{ mg g}^{-1}$. A Tabela 12 representa os valores referentes aos ajustes dos modelos isotérmicos.

Tabela 12 - Parâmetros das isotermas de adsorção do compósito com óxido de zinco em sua superfície.

MODELOS	PARÂMETROS	30 °C	45 °C	60 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	5,4726	11,7498	13,4276
	K_L (L mg^{-1})	0,010293	0,004801	0,006121
	R^2	0,9985	0,9948	0,9982
	Erro médio relativo (%)	0,60	6,51	3,17
Freundlich	n	1,706909	1,393423	1,413692
	K_F [$(\text{mg L}^{-1})(\text{L g}^{-1})^{1/n}$]	0,176562	0,134855	0,190644
	R^2	0,9886	0,9978	0,9981
	Erro médio relativo (%)	6,76	0,10	2,96
Redlich-Peterson	K_R	10952,28	0,276116	0,117045
	a_R (L mg^{-1}) $^\beta$	62030,04	1,402782	0,088044

	β	1,525739	0,332720	0,590437
	R^2	0,9886	0,9979	0,9995
	Erro médio relativo (%)	6,76	0,49	0,01
Sips	$q_{\text{máx}}(\text{mg g}^{-1})$	6,058451	38,36571	21,93327
	$K_s(\text{L mg}^{-1})$	0,011581	0,002951	0,005831
	m_s	0,928514	0,779678	0,853958
	R^2	0,9989	0,9980	0,9995
	Erro médio relativo (%)	0,90	1,12	0,17

Fonte: Autor (2021).

Observando os dados obtidos, é possível indicar que o modelo de Sips foi o mais adequado para descrever os dados experimentais, visto que os valores de R^2 foram iguais a 0,9989; 0,9980 e 0,9995, bem como erro médio relativo de 0,90; 1,12 e 0,17, para as temperaturas de 30; 45 e 60 °C, de modo respectivo.

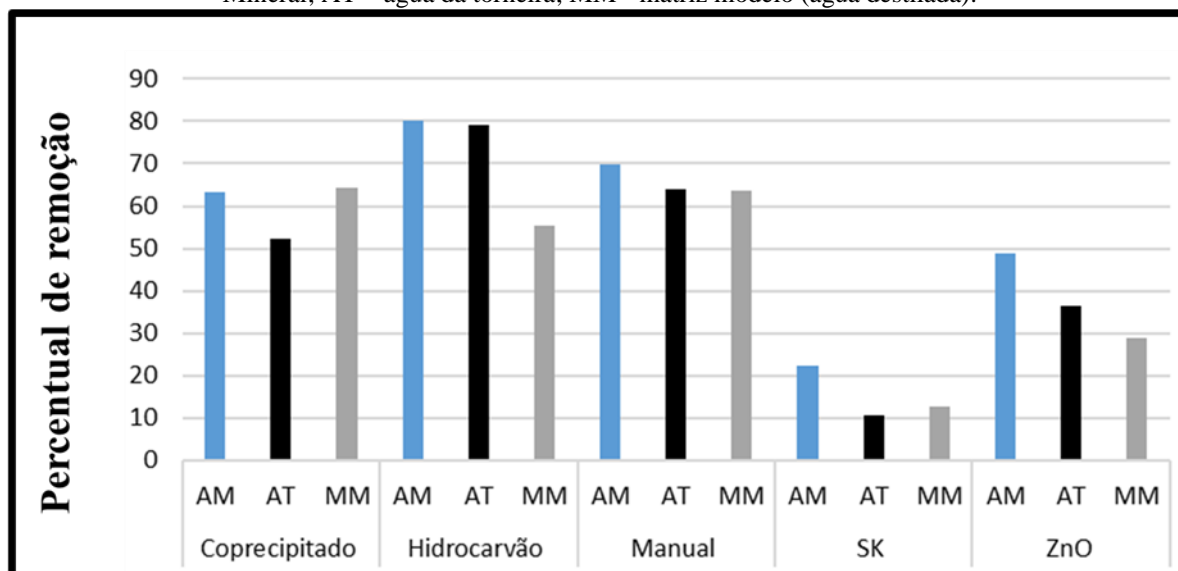
A partir dos dados experimentais, foi possível determinar qual o modelo apresentou maior representatividade para descrever os conjuntos das informações empíricas. Assim, observando os valores dos coeficientes de relação e os erros médios relativos, para todos os materiais, é possível inferir que o modelo Sips foi o mais representativo para descrever as isotermas de adsorção.

Segundo o modelo de Sips, para os materiais estudados, os sítios de adsorção possuem heterogeneidade energética, condição essa esperada, visto que cada material possui diferentes regiões passíveis de interagir com a rifampicina. Além disso, uma molécula de rifampicina pode ocupar dois sítios e o fenômeno é regido em monocamada (FEBRIANTO et al., 2009; BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017).

5.6 TESTE EM ÁGUA REAL

Para fins de análises em matrizes aquosas reais, foram elaboradas duas soluções com o poluente rifampicina usando como solvente Água Mineral (AM) da marca Crystal e Água da Torneira (AT) obtida no Instituto de Química e Biotecnologia (IQB). Os resultados obtidos do percentual de remoção de rifampicina em função da matriz é apresentado na Figura 44.

Figura 44 - Percentual de remoção do poluente rifampicina preparada em diferentes matrizes: AM- Água Mineral; AT – água da torneira; MM - matriz modelo (água destilada).



Fonte: Autor (2021).

A partir dos dados obtidos na figura 44, para AM, é possível avaliar que o aproveitamento adsorptivo do hidrocarvão, para a remoção do poluente rifampicina, foi superior para as matrizes AM e AT. Isso, possivelmente, ocorreu em função da influência do pH, uma vez que ao adicionar o material carbonáceo ao efluente contendo AM e AT, o valor de pH do meio foi igual a 4,82 e 4,29, respectivamente. Relacionando ao pH_{pcz} , a qual apresenta um valor de 5,19, é factível inferir que para valores abaixo dele, o processo adsorptivo é favorecido. Cabe lembrar que o estudo com MM apresentado na figura 44 foi realizado em pH 7,0. Já o processo com MM em pH 5,0, próximo as matrizes AM e AT, apresentou um resultado bastante semelhante, cerca de 70% de remoção, indicando que as matrizes AM e AT, pouco influenciaram no processo de adsorção e que a pequena mudança foi devido a diminuição do pH.

Os Compósitos Coprecipitado e Manual apresentaram valores próximos, para a remoção do poluente rifampicina para a matriz aquosa AM, cerca de 63,4 e 69,8 %, e de 52,3 % e 64,1 % para a matriz AT, respectivamente, comparado com a matriz modelo (64,4 e 63,7 %, respectivamente). Isso, provavelmente, ocorreu por conta do pH no meio, tendo em vista que ao adicionar os compósitos nas matrizes AM e AT os valores obtidos foram próximos de 7,0 (6,59 e 6,61 para AM e 6,35 e 6,59 para AT, respectivamente). Estes resultados evidenciam a similitude do comportamento das matrizes, indicando que a composição da matriz pouco

interfere no processo de adsorção dos compósitos Coprecipitado e Manual, mostrando que ambos os compósitos são flexíveis para a utilização nas matrizes em questão.

Para o SK observou-se um aumento de 9,5% da remoção da rifampicina para a AM e a redução de 2,2 % para a AT em comparação com a matriz modelo. A similitude da eficiência mostra a pouca influência das matrizes no processo de adsorção deste material. Cabe destacar que para todas as matrizes os valores de pH foram próximos (6,59, 6,18, e 7,0, para AM, AT e MM, respectivamente), minimizando a influência do pH nos estudos.

O compósito ZnO, na matriz AM, apresentou a redução de 49% de rifampicina no processo adsorptivo, no valor de pH igual a 6,75. Para a matriz AT a remoção foi de 36,6%, em pH igual a 6,73. Para a matriz modelo, em pH 7, a remoção foi de 28,5%. Estando neste estudo todas as soluções em pH próximos, fica evidente a influência das matrizes no processo de adsorção para o compósito ZnO, possivelmente a presença de alguns sais e metais interferem no processo adsorptivo. Neste caso, tem-se a necessidade de avaliar a composição das matrizes para melhor entender a influência na adsorção.

De um modo geral, os compósitos, em diferentes matrizes aquosas (AM, AT e modelo) apresentaram similaridade em seus resultados, para as três matrizes estudadas. Implicando em uma estabilidade dos materiais para com o processo adsorptivo, na remoção do poluente rifampicina, exibindo um caráter versátil para a aplicação nas três matrizes estudadas.

O Hidrocarvão, apresentou um resultado relativamente superior para as matrizes AM e AT, frente aos Compósitos Coprecipitação e Manual, sendo o aumento entre 10 e 16%. Contudo, a opção de explorar as propriedades fotocatalíticas e oxidativas dos compósitos é uma alternativa, uma vez que o SK tem tais propriedades (WYPYCH et al.,2012; SHIMAA et al., 2015). Portanto, o compósito possivelmente, irá agregar uma melhoria por combinar as características de adsorção, catálise e fotocatalise dos materiais. Adicionalmente as propriedades do SK poderão ser fundamentais no processo de regeneração e reuso do material adsorvido.

6 CONCLUSÕES

Os materiais, precursores e compósitos, foram sintetizados com êxito, conforme pode ser observado nas análises de caracterização e morfológico. Através destes testes, foi possível constatar a deposição do SK sobre a superfície do hidrocarvão, e a diferença da morfologia em função do método de preparação.

Quanto à influência do pH, para os Compósitos Coprecipitação e Manual, apresentaram versatilidade com possibilidade de aplicação, nos valores de pH 5, 7 e 9 estudados. Os demais materiais apresentaram maior dependência do valor de pH, sendo o pH ácido, o que apresentou maior eficiência no processo adsorptivo.

Para todos os materiais estudados a cinética de adsorção utilizando o poluente rifampicina, apresentou uma cinética de pseudo-segunda ordem, indicando que a interação química ou quimissorção, rege o processo. O estudo adsorptivo também revelou que o tempo de equilíbrio de adsorção, para o hidrocarvão, o SK e o Compósito Manual, foi de sessenta minutos, para os demais: Compósito ZnO e Coprecipitação, foi de cento e vinte minutos.

Ao avaliar os modelos de isotermas de adsorção, relacionando o erro médio relativo e o coeficiente correlação (R^2), foi possível determinar que o Modelo de Sips apresentou melhor resposta, para descrever os dados experimentais dos materiais estudados. Sugerindo que a adsorção ocorre em superfície heterogênea e monocamada.

A aplicação do teste adsorptivo, utilizando os adsorventes de estudo, com o poluente rifampicina em AM, AT e MM indicou a possibilidade de aplicação em diferentes matrizes aquosas, quando comparados à matriz modelo (água destilada). Contudo, o Hidrocarvão em AM e AT, quando comparadas a MM, apresentou um maior percentual de remoção. Isso ocorreu por conta da influência do pH, o qual apresentou valores próximos de 5, em ambas as matrizes reais.

Neste estudo foi possível verificar a influências das metodologias de síntese dos compósitos na morfologia dos materiais e no processo de adsorção da rifampicina. Embora os compósitos não tenham apresentado um aumento significativo no processo de adsorção em comparação com o hidrocarvão, a possibilidade de aplicação de processos associados como adsorção/fotocatálise e oxidação ainda precisa ser avaliada.

Por fim, este trabalho abre as perspectivas de explorar esses compósitos como como ativadores de persulfato e peróxido de hidrogênio, além da possibilidade de aumentar a

eficiência do processo de regeneração dos materiais, a fim de serem aplicados em mais ciclos na adsorção da rifampicina.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Investigar propriedades fotocatalíticas dos materiais obtidos;
- Estudar capacidade de ativação de oxidantes homogêneos através dos materiais com aplicação na remoção de PE de efluentes;
- Verificar a regenerabilidade dos materiais através de ciclos de reuso, tanto para o processo de adsorção quanto para a oxidação (fotocatálise e oxidação);
- Realizar testes de toxicidade dos efluentes tratados utilizando *Lactuca Sativa* e *Artemia salina* como indicadores;
- Propor mecanismo de degradação do poluente modelo utilizado.

REFERÊNCIAS

ADAMS, C.; ASCE, M.; WANG, Y.; LOFTIN, K.; MEYER, M. Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes. **Journal Environmental Engineering**, v. 128, n. 3, p. 253-260, 1 mar 2002.

PIRES, ISIS CRISTINA DE SOUZA ADHMANN. **Produção e caracterização de biochar de palha de cana-de-açúcar**. 2017. p. 45. Dissertação (Mestrado em ciências dos materiais) – Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2017.

AGÜERA, A.; PÉREZ ESTRADA, L. A.; FERRER, I.; THURMAN, E. M.; MALATO, S.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of phototransformation products of diclofenac in water under natural sunlight. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 40, p. 908-915, 2 jun 2005.

AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W.; THOMAIDIS, N. S.; XU, J. Progress in the Biological and Chemical Treatment Technologies for Emerging Contaminant Removal from Wastewater: A Critical Review. **Journal Hazardous Materials**. v. 323, p. 274–298, 18 abr 2016.

AHMED, M. J.; DHEDAN, S. K. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. **Fluid Phase Equilibria**, v. 317, p. 9–14, 15 mar. 2012.

ALI, R.; HULYA, K. Adsorption of Pb (II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1-3, p. 332-339, jul. 2010.

ALMEIDA, ÍTALO JOSÉ LOPES DE ALMEIDA. **Análise de geração de energia elétrica através da biomassa de cana-de-açúcar: um estudo de caso**. 2018. p. 68. Dissertação (Mestrado profissional em Energia Elétrica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

ALVES, M, E. **Utilização do Bagaço de Cana-De-Açúcar Hidrolisado na Alimentação de Ovinos em Confinamento**. 2006. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Estadual de Montes Claros – UNIMONTES. JANAÚBA - MG - 2006.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51–59, 1999.

ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, p. 1319-1330, 2003.

APPEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D.; KENNELLEY, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, n. 1-2, p. 77-93, 2003.

ARIZAGA, G. G. C.; SATYNARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, v. 178, n. 15-18, p. 1143-1162, 19 abr 2007.

KEMAUSUOR, F.; KAMP, A.; THOMSEN, S. T.; BENSAH, E. C.; ØSTERGÅRD, H. Assessment of biomass residue availability and bioenergy yields in Ghana. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 86, p. 28-37, 28 fev 2014.

AZARGOHAR, R.; DALAI, A. K. Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, n. 2-3, p. 413-421, 2008.

ONI, B. A.; OZIEGBE, O.; OLAWOLE, O. O. Significance of biochar application to the environment and economy. **Annals of agricultural Sciences**, 20 dez, 2019.

VENCESLAU, HAYSSA MICHELY BARBOSA DE BARROS. **Diversificação das aplicações do bagaço de cana de açúcar**. 2018. p. 41. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em tecnologia na produção sucroalcooleira) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2018.

BARBUSIŃSKI, K. Henry John Horstman Fenton – Short biography and brief history of Fenton reagent discovery. **Institute of Water and Wastewater Engineering**, n. 1-2, p. 101-105, jan 2009.

BARTRONS, M.; PEÑUELAS, J. Pharmaceuticals and Personal-Care Products in Plants. **Trends in Plant Science**, v. 22, n. 3, p. 194–203, mar 2017.

BELEZA, BRENO KRISTOFFER UCHÔA. **Concentrações Plasmáticas de Rifampicina em pacientes com Tuberculose Pulmonar**. 2017. p. 57. Dissertação (Mestrado em ciências farmacêuticas) – Avaliação Biológica de Produtos Naturais e Sintéticos – Universidade Federal do Pará, Belém, 2017.

BOLONG, N.; ISMAIL, A.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A Review of the Effects of Emerging Contaminants in Wastewater and Options for Their Removal. **Desalination**, v. 239, p. 229–246, 2009.

BONASSA. G.; SCHNEIDER, L. T.; FRIGO, K. D. A.; FEIDEN, A.; TELEKEN, J. G.; FRIGO, E. P. Subprodutos Gerados na Produção de Bioetanol: Bagaço, Torta de Filtro, água de Lavagem e Palhagem. **Revista Brasileira de Energias renováveis**, Paraná, v. 4, p. 144-166, terceiro trimestre de 2015.

BONILLA-PETRIOCIOLET, A; MENDOZA-CASTILLO, D.I; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption Process for Water Treatment and Purification**. México: Aguascalientes, 2017.

BOREL. L, D, M, S; LIRA. T, S; RIBEIRO. A, J; ATAÍDE. C, H; BARROZO. M, A, S. Pyrolysis of brewer's spent grain: Kinect study and products identification. **Industrial Crops and Products**, v. 121, p. 388-395, 20 mai 2018.

BORSZOWSKI, P. R.; ANHAIA. S, F. Utilização de cinza de biomassa vegetal: Corretivo para acidez do solo e recuperação de áreas degradadas. **Technoeng**, Campos Gerais, v. 4, p. 25-33, jul-dez 2011.

BOTTONI, P.; Caroli, S. Presence of Residues and Metabolites of Pharmaceuticals in Environmental Compartments, Food Commodities and Workplaces: A Review Spanning the Three-Year Period 2014–2016. **Microchemical**, p. 1-58, 19 jun 2017.

BO-WEN; HUAN. X; JIAN. Z, G; LI-QUN. B, B; BING, LI. Efficient adsorption of methylene blue on carboxylate-rich hydrochar prepared by one-step hydrothermal carbonization of bamboo and acrylic acid with ammonium persulphate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 421, p. 1-7, 2022.

BRILLAS, E. A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton. **Journal Brazilian Chemical Society**, v.25, n.3, p.393- 417, 2014.

PEREIRA, BRUNO MIGUEL SOUSA PISCO. **Reaproveitamento de óleo queimado através do processo de pirolise**. 2016. p.37. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica) – Instituto politécnico de Tomar – Abrantes, 2016.

BÜSER, H. R.; POIGER, T.; MÜLLER, M. Occurrence and environmental behaviour of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewaters. **Environment Science Technology**, v. 33, n. 15, p. 2529-2535, 24 jun 1999.

BÜSER, H. R.; POIGER, T.; MÜLLER, M. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake. **Environment Science Technology**. 1998b, vol. 32, n. 22, p. 3449-3456, 17 set 1998.

BÜSER, H. R.; POIGER, T.; MÜLLER, M. Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea. **Environment Science Technology**, 1998a, vol. 32, n. 1, p. 188-192, 01 jan 1998.

CALDAS, F. A. **Análise da utilização de usinas de pirólise para geração de energia elétrica em resíduos sólidos urbanos**. 2019. p.57. Dissertação (Mestrado em ciências) – Universidade de São Paulo – Ribeirão Preto, 2019.

CARVALHO, J. M. **Aplicação de processo oxidativo avançando Fenton para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2017. p. 58. Trabalho de conclusão de curso (Tecnólogo em Processos Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Curitiba, 2017.

CEROVIC, Lj.S.; MILONJIÉ, S. K.; TODOROVIÉ, M. B.; TRTANJ, M. I.; POGOZHEV, Y. S.; BLAGOVESCHENSKII, Y.; LEVASHOV, E. A. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces**, v. 297, n. 1-3, p. 1-6, 2007.

CHELLAPPAN, S.; NAIR, V.; SAJITH, V.; APARNA, K. Synthesis, optimization and characterization of biochar based catalyst from sawdust for simultaneous esterification and transesterification. **Chinese Journal Of Chemical Engineering**, v. 26, n. 12, p.2654-2663, 20 fev 2018.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, 1981.

CLEUVERS, M. Mixture toxicity of the antiinflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. **Ecotoxicol. Environ. Safety**, v. 59, p. 309-315, 19 jul 2003.

COLOMBO A. **Biossorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja**. 2013. p. 132. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Toledo, 2013.

BRASÍLIA, Companhia Nacional de Abastecimento, **acompanhamento safra brasileira Cana-de-açúcar**, Brasília, 2020.

CONCEIÇÃO. L; PERGHER. S, B, C; MORO. C, C; OLIVEIRA. L, C, A. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1077-1081, 24 jul 2007.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

COSTA, M, P, C. **Efeito da Transformação de Nanocristais de Simonkolleite em Óxido de Zinco na Ação Bactericida**. 2019. p. 33. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em tecnologia) – Universidade Federal de Uberlândia – Uberlândia, 2019.

COUSY SIMON, GORODYLOVA NATALIIA, SVOBODA LADISLAV e ZELENKA JIRI. Influence of synthesis conditions over simonkolleite/ZnO precipitation. **Chem. Pap**, v. 71, p. 2325-2334, 15 jun 2017.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, p. 300-311, 8 out 1997.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 1, p. 38-70, 2005.

DABROWSKI. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 8 out 2001.

DAI, L.; TAN, F.; LI, H.; ZHU, N.; HE, M.; ZHU, Q.; HU, G.; WANG, LI.; ZHAO, J. Calcium-rich hydrochar from the pyrolysis of crab shell for phosphorus removal. **Journal Environmental Management**, v. 198, p. 70-74, 19 abr 2017.

DÉ ABRANTES. LEAL, G.M. SILVA, JOÃ. TEDIM, F. WYPYCH, CLÁ ELIANA. BRUNO MARINO. Synthesis and characterization of gordaite, osakaite and simonkolleite by different methods: Comparison, phase interconversion, and potential corrosion protection applications. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 291, p. 1-10, 22 jul 2020.

DE ALMEIDA. S, M; KUSSEN. G, M, B; COGO. L; CARVALHO. J, H; NOGUEIRA. K. Diagnostic characteristics of Xpert MTB/RIF assay for the diagnosis of tuberculous meningitis and rifampicin resistance in Southern Brazil. **Academia Brasileira de Neurologia**, v. 78, p. 700-707, 21 mai 2020.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, n. 1, p. 187- 439, 21 mai. 2001.

DO, D.D. **Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics**. Vol 2. London: Imperial College Press, 1998.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. p. 224. Dissertação (Mestrado em controle de qualidade) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – Porto 2005.

DOOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, O.; OZDEMIR, Y.; OZMETIN, C. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, n. 1-3, p. 89-101, 6 ago 2006.

DUARTE. J, L, S. **Estudo da influência de oxidantes e catalisadores de TIO₂ B-N-codopado na degradação de aspartame**. 2018. p. 141. Tese (Doutorado em química) – Universidade Federal de Alagoas – Maceió, 2018.

DUARTE. J, L, S; SOLANO. A, M, S; ARGUELHO. M, L, P, M; TONHOLO. J; MARTÍNEZ-HUITLE. C, A; ZANTA. C, L, P, S. Evaluation of treatment of effluents contaminated with rifampicin by Fenton, electrochemical and associated processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, p. 250-257, 17 fev 2018.

ECKEL. W. P.; ROSS, B.; ISENSEE, R. K. Pentobarbital Found in Ground Water. **Groundwater**, v. 31, n. 5, p. 801–804, mai 1993.

FAGNANI, H. M. C.; BARROS, M. A. S. D.; MOISÉS, M. P.; ARROYO, P. A. Influência do tempo na hidrocarbonização do bagaço de cana-de-açúcar. **Processos Químicos e Biotecnológicos**, Belo Horizonte, Volume 1, p. 1-130, 2019.

FANG, Z.; GAO, Y.; BOLAN, N.; SHAHEEN, M.; XU, S.; WU, X.; XU, X.; HU, H.; LIN, J.; ZHANG, F.; LI, J.; RINKLEBE, J.; WANG, H. Conversion of biological solid waste to graphene-containing biochar for water remediation: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 390, p. 1-15, 28 fev 2020.

FARAHIN, M. J.; CHING, Y. C.; ZUBAIDAH, I.; SHALIZA, I. Experimental design via NaOH activation process and statistical analysis for activated sugarcane bagasse hydrochar for removal of dye and antibiotic. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 1-13, 25 nov 2020.

FARRÉ, M.; FERRER, I.; GINEBREDÁ, A.; FIGUERAS, M.; OLIVELLA, L.; TIRAPU, L.; VILANOVA, M.; BARCELÓ, D. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography-mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. **Journal Chromatography**, v. 938, p. 187-197, 2001.

FEBRIANTO. J; KOSASIH. A, N; SUNARSO. J; JU. Y, H; INDRASWATI. N; ISMADJI. S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009.

FENTON, H. J. H. Lxxiii.--Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. **Journal Chemistry Society**, v. 65, p. 899–910, 1894.

FERNÁNDEZ-LÓPEZ J. A.; ANGOSTO J. M.; ROCA M. J.; MIÑARRO M. D. Taguchi designbased enhancement of heavy metals bioremoval by agroindustrial waste biomass from artichoke. **Science of the Total Environment**, v. 653, p. 55-63, 2019.

FERRER, I.; Thurman, M. E. Liquid chromatography/time-offlight/mass spectrometry (LC/TOF/MS) for the analysis of emerging contaminants. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 750-756, 2003.

FILHO S.R.T. **Simulação de estrutura e cálculo de propriedades de $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ e $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ utilizando métodos ab initio**. 2013. p. 116. Dissertação (Mestre em química) – Universidade Federal de Juiz de Fora – Juiz de Fora, 2013.

FONTS, I. A., AZUARA, M., GEA, G., MURILLO, M. B. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, p. 184–191, 12 nov 2008.

FOO, K., HAMEED, B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 7 set 2009.

FREUNDLICH, H. M. Over the Adsorption in Solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385–470, 1906.

GAMOUDI, S.; SRASRA. E. Adsorption of organic dyes by HDPy⁺ modified clay: Effect of molecular structure on the adsorption. **Journal of Molecular Structure**, v. 1193, n. 5, p. 522-531, 17 mai, 2019.

GAN, S.; LAU, E.; NG, H. Remediation of Soils Contaminated with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 532–549, 4 ago 2009.

GARCIA-MARTINEZ. O., VILA, E.; MARTIN DE VIDALES, J. L.; ROJAS, R. M.; PETROV, K. On the thermal decomposition of the zinc (II) hydroxide chlorides $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot (H_2O)$ and beta- $Zn(OH)Cl$. **Journal Materials Science**, v. 29, p. 5429-5434, 1994.

GARCIA-NUNEZ, J. A., PELAEZ-SAMANIEGO, GARCIA-PEREZ, M. E.; ABREGO, J.; WESTERHOF, R. J. M.; GARCIA-PEREZ, M. Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review. **Energy and Fuels**, v. 31, p. 1-69, 6 mai 2017.

GEÇGEL, Ü.; ÖZCAN, G.; GÜRPINAR, G. Ç. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Pea Shells (*Pisum sativum*). **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1–9, 2013.

GHANIM. B; O'DWYER. T, F; LEAHY. J, J; WILLQUIST. KARIN; COURTNEY. R; PEMBROKE. T, J; MURNANE. J, G. Application of KOH modified seaweed hydrochar as a biosorbent of Vanadium from aqueous solution: Characterisations, mechanisms and regeneration capacity. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 1-9, 12 jun 2020.

GIRALDELI, A. L. Preço da Tonelada de cana 2019: Como está o mercado e suas expectativas. 2019, **blogaero**, Porto Alegre. Disponível em <<https://blog.aegro.com.br/preco-da-tonelada-de-cana-2019/>> Acesso em: 13/06/2020.

GUPTA, S.B.V.B., 2009. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 352-365, 2009.

GUSAIN, D.; BUX, F. **Batch Adsorption Process of Metals and Anions for Remediation of Contaminated Water**. New York: CRC press, 2021.

HANA, J., ZHANG, L.; ZHAO, B.; QIN, L.; WANG, Y.; XING, F. The N-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO₂ adsorption. **Industrial Crops & Products**, v. 128, p. 290-297, 2019.

HASSAN, N. L.; KAM, K. A. R.; ZAIN, N. A. M. Isolation of Antibiotic Resistant Bacteria from Rivers in Kelantan, Malaysia. **International Journal of Life Sciences and Biotechnology**, v. 3, p. 291-307, 15 dez 2020.

HEBERER, T. Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, p. 5-17, 25 jan 2002.

HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K-L. Occurrence of Antibiotics in the Aquatic Environment. **Science of Total Environment**, v. 225, p. 109-118, 1999.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, p. 1–33, 2002.

HOLM, J. V.; RUGGE, K.; BJERG, P. L.; CHRISTENSEN, T. H. Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic Compounds in the Groundwater Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark). **Environment Science Technology**, v. 29, p. 1415–1420, 1995.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and Removal Methods of Antibiotics from Aqueous Matrices—a Review. **Journal Environmental Management**, v. 92, p. 2304–2347, 16 jun 2011.

HU, B.; WANG, K.; WU, L.; YU, S. H.; ANTONIETTI, M.; TITIRICI, M. M. Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. **Advanced Materials**, v. 22, n. 7, p. 813-828, 2010.

HUANG, S.; WANG, T.; CHEN, KAI.; MEI, M.; LIU, J.; LI, J. Engineered hydrochar derived from food waste digestate for activation of peroxymonosulfate to remove organic pollutants. **Waste Management**, v. 107, p. 211-218, 6 abr 2020.

HUGOT, E. **Manual da Engenharia Açucareira, Edição Revista e Atualizada**. v. 2. São Paulo: Ed. Mestre Jou, 1977.

HYUNA, S.; DIWAKAR, T.; DONG-JIN, K. Phosphate adsorption/desorption kinetics and P bioavailability of Mghydrochar from ground coffee waste. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, p. 1-7, 2 jul 2020.

IDRIS, A. N. H.; HASSAN, N.; ISMAIL, N. S. M.; MISRAN, E.; YUSOF, N. M.; NGOMISK, A-F.; BEE, AGNES. Photocatalytic magnetic separable beads for chromium(VI) reduction. **Water Research**, v. 44, p. 1683-1688, 2010.

Indicador de açúcar cristal Cepea/Esalq. **Notícias agrícolas**, 2020. Disponível em: <<https://www.noticiasagricolas.com.br/cotacoes/sucroenergetico/acucar-cristal-cepea>> Acesso em: 13/06/2020.

Indicador Semanal de Etanol anidro Cepea/Esalq. **Notícias agrícolas**, 2020. Disponível em: <<https://www.noticiasagricolas.com.br/cotacoes/sucroenergetico/indicador-semanal-etanol-anidro-cepea-esalq>> Acesso em: 13/06/2020.

ISONIAZIDA + RIFAMPICINA® - ISONIAZIDA + RIFAMPICINA 100 MG e 150 MG: Cápsula. Farmacêutico Responsável: Adivar Aparecido Cristina. Guarulhos: Fundação para o Remédio Popular - FURP. 2013. Disponível em: <http://www.furp.sp.gov.br/arquivos/produtos/bulas/profissional/63/FURPISONIAZIDA_RIFAMPICINA_BPROF_REV02.pdf>. Acesso em: 27/06/2021.

KIM, J.; SONG, J.; LEE, S-M.; JUNG, J. Application of iron-modified biochar for arsenite removal and toxicity reduction. **Journal of Industrial Engineering Chemistry**, v. 80, p. 17-22, 19 jul 2019.

JACOB, M. M., PONNUCHAMY, M.; KAPOOR, A.; SIVARAMAN, P. Bagasse based biochar for the adsorptive removal of chlorpyrifos from contaminated water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 1-9, 25 mar 2020.

JAIS, F. M.; IBRAHIM, S.; CHEE, C. Y. ISMAIL. Z. Solvothermal growth of the bimetal organic framework (NiFe-MOF) on sugarcane bagasse hydrochar for the removal of dye and antibiotic. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 1-13, 9 set 2021.

JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. Reutilização de bagaço de cana como bioadsorvente na remoção de azul de metileno em leito fixo. **Revista Brasileira de ciência, Tecnologia e Inovação**, v. 5, p. 57-70, 2020.

JUNG, K.W.; LEE, S. Y.; LEE, Y. J. Facile one-pot hydrothermal synthesis of cubic spinel-type manganese ferrite/biochar composites for environmental remediation of heavy metals from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 261, p. 1-9, 5 abr 2018.

KEBIR, M.; CHABANI, M.; NASRALLAH, N.; BENSMAILI, A.; TRARI, M. Coupling adsorption with photocatalysis process for the Cr(VI) removal. **Desalination**, v. 270, p. 166-173, 5 jan 2011.

KHAMLICH, S.; MOKRANI, T.; DHLAMINI, M. S.; MOTHUDI, B.M.; MAAZA, M. Microwave synthesis of simonkolleite nanoplatelets on 3D nickel foam-graphene for supercapacitor applications. **Energy Procedia**, v. 88, p. 614-618, 2016.

KELEŞ, G. E., AKKAŞ, R., ÖZER, A. Synthesis of zinc sulfate hydroxide trihydrate by chemical precipitation and its transformation to zinc oxide. **Chemical Engineering Communications**, p. 1-11, 15 jul 2021.

KHAN, T. F.; SALMA, M.U.; HOSSAIN, S.A. Impacts of different sources of hydrochar on plant growth characteristics. **American Journal of Plant Sciences**, v. 9, p. 1922-1934, ago 2018.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. **Adsorption Science e Technology**, p. 269-282, 18 mar 1999.

KHETAN, S. K.; COLLINS, T. J. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. **Chemical Review**, v. 107, p. 2319–2364, 27 mai 2007.

KÜMMERER, K. The Presence of Pharmaceuticals in the Environment Due to Human Use—Present Knowledge and Future Challenges. **Journal of Environmental Management**. v. 90, p. 2354–2366, 4 mar 2009.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.

Journal of the American Chemical Society, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1 set. 1918.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 11 fev 2016.

LEAL, D.A., SILVA, G.M.; TEDIM, J.; WYPYCH, F.; MARINO, C.E.B. Synthesis and characterization of gordaite, osakaite and simonkolleite by different methods: Comparison, phase interconversion, and potential corrosion protection applications. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 291, p. 1-10, 22 jul 2020.

LEE, L.S.; CARMOSINI, N.; SASSMAN, S.A.; DION, H.M.; SEPÚLVEDA, M.S. Agricultural contributions of antimicrobials and hormones on soil and water quality. **Advances Agronomy**, v. 93, p. 1-68, 2007.

LEE, C, H; SAPUAN, S, M; HASSAN, M, R. Thermal analysis of kenaf fiber reinforced floreon biocomposites with magnesium hydroxide flame retardant filler. **Polymer Composites**, v. 39, p. 869–875, 2018.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial Ecosystems – A review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 11, p. 403-427, 2006.

LENART-BOROŃ, A., PRAJSNAR, J., GUZIK, M., BOROŃ, P., CHMIEL, M. How much of antibiotics can enter surface water with treated wastewater and how it affects the resistance of waterborne bacteria: A case study of the Białka river sewage treatment plant. **Environmental Research**, v. 191, p. 1-11, 15 ago 2020.

LERF, A. Different Modes and Consequences of Electron Transfer in Intercalation compounds. **Journal of Physics And Chemistry of Solids**, v. 65, p. 553-563, 2004.

LI, F.; ZIMMERMAN, A. R.; HU, X e GAO, B. Removal of aqueous Cr(VI) by Zn-And Al-modified hydrochar. **Chemosphere**, v. 260, p. 1-8, 2020.

LI, R.; et al. An overview of carbothermal synthesis of metal-biochar composites for the removal of oxyanion contaminants from aqueous solution. **Carbon**, v. 129, p. 674-687, 2018.

LI, Y.; ZOU, Y.; HOU, Y. Synthesis and characterization of simonkolleite nanodisks and their conversion into ZnO nanostructures. **Crystal Research Technology**, v. 46, p. 305-308, 21 jan 2011.

LIAO, T.; LI, T.; SU, X.; YU, X.; SONG, H.; ZHU, Y.; ZHANG, Y. La(OH)₃-modified magnetic pineapple biochar as novel adsorbents for efficient phosphate removal. **Bioresource Technology**, v. 263, p. 207-213, 30 abr 2018.

LITTER. M. I., 1999. Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis: B: Environmental**, v. 23, p. 89-114, 8 jun 1999.

LIU, J.; JIANG, J.; MENG, Y.; AIHEMAITU, A.; XU, Y.; XIANG, H.; GAO, Y.; CHEN, X. Preparation, environmental application and prospect of biochar-supported metal nanoparticles: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 388, p. 1-22, 07 jan 2020.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H.H.; NGHIEM, L.D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X.C. A Review on the Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment and Their Fate and Removal During Wastewater Treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473, p. 619–641, 2014.

MALTANAVA, H.; POZNYAK, S.; OVODOK, E.; IVANOVSKAYA, M.; MAIA, F.; KUDLASH, A.; SCHARNAGL, N.; TEDIM, J. Synthesis of ZnO mesoporous powders and their application in dye photodegradation. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 17414–17421, 2018.

MARANGON. A, A, S. **Compositos de PVA/Caulinita e PVA/Caulinita Funcionalizada**. 2008. 90p. Dissertação (mestrado em engenharia em química e ciência dos materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

MARANGONI. R. **Materiais Multifuncionais Obtidos a partir da Intercalação de Corantes Aniônicos em Hidróxidos Duplos e Hidroxissais Lamelares e Dispersos em Polímeros**. 2009. 214p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S.R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 35, p. 1381-1387, 25 jun 2012.

MATAMOROS, V.; GARCÍA, J.; BAYONA, J. M. Organic Micropollutant Removal in a Full-Scale Surface Flow Constructed Wetland Fed with Secondary Effluent. **Water Research**, v. 42, p. 653–660, 2008.

MATAMOROS, V.; BAYONA, J. M. Behavior of Emerging Pollutants in Constructed Wetlands. **Environment Chemical**, v. 5, p. 199-217, 20 out 2007.

Mato Grosso possui alto potencial de geração de energia a partir da biomassa. **SóPolíticaMT**, 2019. Disponível em <<https://www.sopoliticamt.com.br/mato-grosso-possui-alto-potencial-de-geracao-de-energia-a-partir-da-biomassa/>>. Acesso em 17/08/2020.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. Quinta Edição. New York: McGRAW-HILL, 1993.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters.** Boca Raton: CRC Press, 1996.

MELLO, L, C, A. **Efeitos das elevadas temperaturas em concretos autoadensáveis com altos teores de resíduo da biomassa da cana-de-açúcar e metacaulim.** 2019. 91p. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

MÉNDEZ, A.; GASCÓ, G.; RUIZ, B.; FUENTE, E. Hydrochars from industrial macroalgae “Gelidium Sesquipedale” biomass wastes. **Bioresource Technology**, v. 275, p. 386-393, 23 dez 2018.

METCALFE. C.; et al. **Pharmaceuticals in the Canadian Environment.** Berlin: Kümmerer, K, 2004.

MILLER, T. H.; BURY, N. R.; OWEN, S.F.; MACRAE, J.I.; BARRON, L.P. A Review of the Pharmaceutical Exposome in Aquatic Fauna. **Environmental Pollution**, v. 239, p. 129–146, 2018.

HADDAD, M. E.; REGTI, A.; LAAMARI M. R.; SLIMANI, R.; MAMOUNI, R.; ANTRI, S. E.; LAZAR, S. Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 533-540 6 mai 2013.

MOHAN. D.; PITTMAN, C.U.; STEELE, P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. **Energy and Fuels**, v. 20 p. 848–889, 3 out 2006.

MOHANTY, P.; NANDA, S.; PANT, K. K.; NAIK, S.; KOZINSKI, J. A.; DALAI, A. K. Evaluation of the physiochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: Effects of heating rate. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, v. 104, p.485-493, 3 jun 2013.

MOMODU, D. Y.; BARZEGAR, F.; BELLO.; A.; DANGBEGNON, J.; MASIKHWA, T.; MADITO, J.; MANYALA, N. Simonkolleite-graphene foam composites and their superior electrochemical performance. **Electrochimica Acta**, v. 151, p. 591-598, 1 jan 2015.

MU, Y.; JIA, F.; AI, Z.; ZHANG, L. Iron oxide shell mediated environmental remediation properties of nano zero-valent iron. **Environmental Science: Nano**, v. 4, p. 27-45, 2017.

NA, C., YAHUL, H., XIAOJING, H., ZHIHUI A., e LIZHI ZHANG. Photochemistry of hydrochar: Reactive oxygen Species Generation and Sulfadimidine Degradation. **Environmental Science Technology**, v. 51, p. 11278-11287, 11 set 2017. ok

NASCIMENTO, R. F., et al. **ADSORÇÃO, aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza-CE: Imprensa Universitária, 2020.

NATTHANAN, R.; AMONRADA, S.; SULAWAN, K.; NAWAPONG, C.; LAEMTHONG, CHUENCHOM. Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse *via* hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process. **Bioresource Technology**, v. 226, p. 164-172, 15 ago 2017.

NOVAIS, S. V., et al. hosphorus removal from eutrophic water using modified biochar. **Science of the Total Environment**, v. 633, p. 825-835, 28 mar 2018.

OLIVEIRA, A. J. S., COSTA, A. R. F.; MOTA, T. G.; FERREIRA, W. S. Biodigestor Caseiro Aplicado à Produção de Biofertilizante a Partir de Biomassa Bovina. **Scientia Amazonia**, v. 8, p. 14-19, 2019.

OLIVEIRA, F. F.; MOURA, K. O.; COSTA, L. S.; VIDAL, C. B.; LOIOLA, A. R.; NASCIMENTO, R. F. Reactive Adsorption of Parabens on Synthesized Micro- and Mesoporous Silica from Coal Fly Ash: pH Effect on the Modification Process. **ACS Omega**, v. 5, p. 3346-3357, 28 jan 2020.

OLIVEIRA, M. O futuro na segunda geração de etanol. **Revista Pesquisa Fapesp**, 2012.

OLIVEIRA, F. R.; PATEL, A. K.; JAISI, D. P.; ADHIKARI, S.; LU, H.; KHANAL, S. K. Environmental application of biochar: Current status and perspectives. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 110-122, 22 ago 2017.

ÖLLERS, S.; SINGER, H. P.; FASSLER, P.; MULLER, S.R. Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/l level in surface and wastewater. **Journal of Chromatography A**, v. 911, p. 225-234, 2001. ok

OLSON, D. G.; McBRIDE, J. E.; SHAW, J. A.; LYND, L. R. Recent progress in consolidated bioprocessing. **Current Opinion Biotechnology**. v. 23, p. 396–405, 2012.

ONESIOS, K. M.; YU, J. T.; BOUWER, E. J. Biodegradation and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Treatment Systems: A Review. **Biodegradation**, v. 20, p. 441–466, 2009.

P, HUANG.; et al. Effects of metal ions and pH on ofloxacin sorption to cassava residue-derived biochar. **Science of the Total Environment**, v. 616-617, p.1384-1391, 17 out 2017. ok

PALANSOORIYA, K. N.; et al. Response of microbial communities to hydrochar-amended soils: a critical review. **Biochar**, v. 1, p. 3-22, 24 mar 2019.

PATEL, M.; KUMAR, R.; KISHOR, K.; MISNA, T.; PITTMAN, C. U. JR.; MOHAN, D. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. **Chemical Review**, v. 119, p. 3510–3673, 4 mar 2019.

PEREZ-ESTRADA. L, A.; et al. Photo-Fenton´ Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 8300–8306.

PERGER. S, B, C; CORNA. A; FORNES. V. Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades. **Química Nova**, v. 22, 1999.

PIMENTEL, R. G.; GONÇALVES, F. D.; REZENDE, L. C. S. H. **Utilização do bagaço de cana de açúcar como bioadsorvente no tratamento de efluentes de lavanderias industriais. IXMostra interna de trabalhos de iniciação científica. 23 a 26 de outubro de 2018.** Sexta edição, 2018, Maringá-PR ISBN 978-85-459-1280-4 Anais, p. 1-6.

POSEIDON. Poseidon-final report, 2005.

PRASANNAMEDHA, G.; KUMAR, P, S.; MEHALA, R; SHARUMITHA, T. J.; SURENDHAR, D. Enhanced adsorptive removal of sulfamethoxazole from water using biochar derived from hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse. **Journal of Hazardous Materials**, v. 407, p. 1-15, 2021.

PREEYANIT, B.; WARALEE, W.; DECHA, D.; LAEMTHONG, C. Carbon adsorbents from Sugarcane Bagasse Prepared through Hydrothermal Carbonization for Adsorption of Methylene Blue: Effect of Heat Treatment on Adsorption Efficiency. **Materials Science and Engineering**, v, 515, p. 1-8, 2019.

PREMARATHNA. K, S.; et al 2019. Biochar-based engineered composites for sorptive decontamination of water: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 536-550, 15 abr 2019.

QI. F.; et al. Effects of acidic and neutral biochars on properties and cadmium retention of soils. **Chemosphere**, v. 180, p. 564-573, 5 abr 2017.

QIANG, H.; SONG, S.; CHEN, Z.; HU, B.; CHEN, J.; WANG, X. Biochar-based materials and their applications in removal of organic contaminants from wastewater: state-of-the-art review. **Biochar**, v. 1, p. 45-73, 2019.

QIN, L.; HUANG, X.; XUE, Q.; LIU, L.; WAN, Y. In-situ biodegradation of harmful pollutants in landfill by sludge modified biochar used as biocover. **Environmental Pollution**, v. 258, p. 1-10, 2020.

RAKSHAE, R.; KHOSRAVI, M.; GANJI, M. T. Kinetic modeling and

thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living *Azolla filiculoides*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, p. 120–129, 30 jun. 2006.

RATTANACHUESKUL, N; SANING A; KAOWPHONG, S; CHUMHA. N; CHUENCHOM. L. Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process. **Bioresource Technology**, v. 226, p. 164-172, 2017.

RAWAT, K. S. Biomass to fuel: Conversion Techniques. **Science Education Center**, p. 155–194, 2016.

REZA, M, T.; YAN, W.; UDDIN, M. H.; LYNAM, J. G.; HOEKMAN, S. K.; CORONELLA, C. J.; VÁSQUEZ, V. R. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 161–169, 2013.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. A.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. Pharmaceuticals as Emerging Contaminants and Their Removal from Water. A Review. **Chemosphere**, v. 93 p. 1268–1287, 2013.

RIVERA-UTRILLA, J.; et al. Tetracycline Removal from Water by Adsorption/Bioadsorption on Activated Carbons and Sludge-Derived Adsorbents. **Journal Environmental Management**, v. 131, p. 16–24, 2013.

ROCHA, M. H. M. **Teores de proteína bruta em dietas com altas proporções de concentrados para cordeiros confinados**. Piracicaba, 2002, 88p. DISSERTAÇÃO (Mestrado) Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

ROCHA, O. R. S; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Quimica Nova**, v. 35, p. 1369–1374, 2012.

RODRIGUEZA, J. A.; FILHO, J. F. L.; MELO, L. C. A.; ASSIS, I. R.; OLIVEIRA, T. S. Influence of pyrolysis temperature and feedstock on the properties of biochars produced from agricultural and industrial wastes. **Journal of Analytical and applied Pyrolysis**, v. 149, p. 1-13, 6 mai 2020.

RODRIGUEZ-NAVAEZ, O.M.; PERALTA-HERNADEZ, J. M.; GOONETILLEKE, A.; BANDALA, E. R. Biochar-supported nanomaterials for environmental applications. **Journal of Industrial Engineering Chemical**, v. 78, p. 21-33, 12 jun 2019.

ROGERS, I.; BIRTWELL, I. K.; KRUYNSKI, G. M. Organic Extractables in Municipal Wastewater Vancouver, British Columbia. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 21, p. 187–204, 1986.

ROOKLIDGE. S, J.; 2004. Environmental antimicrobial contamination from terraccumulation and diffuse pollution pathways. **Science of the Total Environment**, v. 325, p. 1-13, 2004.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption e Adsorption Process**. New York: John Wiley e Sons, 1984.

SABU. T.; SAJU D. **Layered double hydroxide polymer nanocomposites**. United Kingdom: Woodhead Publishing, 2020.

SANTOS, L. A. et al. Potencial energético da biomassa de cana-de-açúcar em uma usina sucroenergética. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde, Três Corações**, v. 14, p. 1101-1108. 2016.

SANTOS, D. H. S. **Avaliação da eficiência do processo eletroquímico na degradação de corantes reativos têxteis** 2016. 76p. DISSERTAÇÃO (Mestrado em engenharia química) Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.

SANTOS, G. E. S.; IDE, A. H.; DUARTE, J. L. S.; McKAY, G.; SILVA, A. O. S.; MEILI, L. Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double hydroxide supported on Syagrus coronata biochar. **Powder Technology**, v. 364, p. 229-240, 30 jan 2020.

SANTOS, L. E. R.; MEILI, L.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; RIBEIRO, L. M. O.; DUARTE, J. L. S.; SANTOS, R. Impact of temperature on vacuum pyrolysis of Syagrus coronata for biochar production. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 22, p. 878–886, 18 jan 2020.

SCHMETZER. K; SCHNORRERKOHLE. G; MEDENBACH. O. **Neues Jahrb. Mineral.** -Mon.hefte 1985.

SCHMOLKE, S. **Extraction of Process heat from solar energy to supply a hydrothermal power plant in Brazilian and European locations**. 2009. 81f. Diploma Thesis (DiplomWirtschaftsingenieurin FH). University of Applied Sciences Trier, Umwelt-Campus Birkenfeld, Germany, 2009.

SCHWAIGER, J.; FERLING, H.; MALLOW, U.; WINTERMARYR, H.; NEGELE, R. D. Toxic effects of the nonsteroidal antiinflammatory drug diclofenac: Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. **Aquatic Toxicology**, v. 68, p. 141-150, 10 mar 2004.

SEHONOVA, P.; SVOBODOVA, Z.; DOLEZELOVA, P.; VOSMEROVA, P.; FAGGIO, C. Effects of Waterborne Antidepressants on Non-Target Animals Living in the Aquatic Environment: A Review. **Science of the Total Environment**, p. 631-632, v. 789–794, 7 mar 2018.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 2004.

SHAHEEN, S. M.; NIAZI, K. N.; HASSAN, N. E. E.; BIBI, I.; WANG, H.; TSANG, D. C. W. Wood-based biochar for the removal of potentially toxic elements in water and wastewater: a critical review. **International Materials Review**, v. 64, p. 216-247, 2018.

SHEN, Y.; Carbothermal synthesis of metal-functionalized nanostructures for energy and environmental applications. **Journal Materials Chemistry A**, v. 3, p. 13114-13188, 30 mar 2015.

SHENKER, M.; HARUSH, D.; BEN-ARI, J.; CHEFETZ, B. Uptake of Carbamazepine by Cucumber Plants—a Case Study Related to Irrigation with Reclaimed Wastewater. **Chemosphere**, v. 82, p. 905- 910, 2011.

SHIMAA, M. M.; et al. Detoxification of hexavalent chromium in wastewater containing organic substances using simonkolleite-TiO₂ photocatalyst. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 247-254, 23 mar 2015.

SHISHIDO. T., et al. Water-gas shift reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation. **Applied Catalysis A: General**, v. 303, p. 62-71, 2006.

SIDDIQUEE. S; HONG. M, G, J; RAHMAN. MD, MIZANUR. **Composite Materials: Applications in Engineering, Biomedicine and Food Science**. Switzerland: Spring Nature Switzerland, 2020.

SIEVERS, R.; BARKLEY, R. M.; EICEMAN, G. A.; SHAPIRO, R. H.; WALTON, H. F.; KOLONKO, K. J.; FIELD, L. R. Environmental Trace Analysis of Organics in Water by Glass Capillary Column Chromatography and Ancillary Techniques: Products of Ozonolysis. **Journal Chromatography**, v. 142, p. 745-754, 1977.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S. Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 27-32, 23 abr 2007.

SILVA, F. B. P.; MEILI, L.; ESQUERRE, K. P. S. O. R.; RIBEIRO, L. M. O.; SOLETTI, J. I.; DE FARIAS SILVA, C. E. Oil produced water treatment using sugarcane bagasse as biosorbent. **Revista Mexicana de Ingenieria Quimica**, v. 18, p. 27-38, 2019.

SILVA, A. C. A.; SILVA, M. J. B.; ROCHA, A, A.; COSTA, M. P.C.; MARINHO, J. Z.; DANTAS, N. O. Synergistic effect of simonkolleite with zinc oxide: Physico-chemical properties and cytotoxicity in breast cancer cells. **Materials Chemistry and Physics**, v. 266, p. 1-7, 1 abr 2021.

Síntese semanal do comportamento dos preços dos combustíveis. **Ministério de Minas e energia**, 2019. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/precos-e-defesa-da-concorrencia/precos/sintese-do-comportamento-dos-precos-dos-combustiveis-semanal>> Acesso em: 13/06/2020.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 22 dez. 1948.

SIRES, I.; BRILLAS, E. Remediation of Water Pollution Caused by Pharmaceutical Residues Based on Electrochemical Separation and Degradation Technologies: A Review. **Environment International**, v. 40, p. 212-229, 2012.

NETO, S. V. O.; et al. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. **Bioresources**, v. 6, p. 3376-3395, 2012.

SOUZA, J. D. **Materiais híbridos à base de zinco sintetizados a partir de líquidos iônicos: Fotocatalisadores para ativação de pequenas moléculas**. 2018. p. 76. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

SPASSOV. T; TZVETKOV. G; LYUTOV. L. Novel spherical simonkolleite nanoparticles and their promotional effect on the thermal decomposition of ammonium perchlorate. **Vacuum**, v. 175, p. 1-5, 20 fev 2020.

STAN, H. J.; HEBERER, T. Pharmaceuticals in the aquatic environment. **Analisis**, v. 25, p. 20-23, 1977.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; HABERER, K.; SEEL, P.; BAUMANN, W. Determination of Drugs in Sewage Treatment Plants and River Water. **Vom Wasser**, v. 86, p. 291–303, 1996.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R-D.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 225, p. 135-141, 1999.

SUAREZ. J, J, B; MOZO. E, A, P; OYAMA. S, T. Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. **Química Nova**, v.27, p. 601-614, 2004.

SWENSON. H; STADIE. N, P. Langmuir's theory of adsorption. A centennial review. **Langmuir**, v. 35, p. 5409-5426, 2019.

BRIDGWATER, T. "Biomass for energy,". **Journal Science Food Agriculture**, v. 86, p. 1755–1768, 2006.

DO MINH, T.; et al. Biochar based catalysts for the abatement of emerging pollutants: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 394, p. 1-25, 24 mar 2020.

TAKAYA, C. A.; FLETCHER, L. A.; SINGH, S.; ANYIKUDE, K. U; ROSS, A. B. Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes. **Chemosphere**, v.145, p. 518-527, 2016.

TAN, X. F.; et al. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. **Bioresource Technology**, v. 212, p. 318-333, 19 abr 2016.

TANAKA, H., FUJIOKA, A.; FUTOYU, A.; KANDORI, K.; ISHIKAWA, T. Synthesis and characterization of layered zinc hydrochlorides. **Journal of Solid State Chemistry**, p. 180, p. 2061-2066, 13 mai 2007.

TASKIN, E.; BUENO, C. C.; ALLEGRETTO, I.; TERZANO, R.; ROSA, A. H.; LOFFREDO, E. Multianalytical characterization of biochar and hydrochar produced from waste biomasses for environmental and agricultural applications. **Chemosphere**, v. 233, p. 422-430, 26 mai 2019.

TENGFU, L.; YIN, S.; TAKABATAKE, K.; ZHANG, P.; SATO, T. Synthesis and Characterization of ZnO Nanorods and Nanodisks from Zinc Chloride Aqueous Solution. **Nano Express**, v. 4, p. 247-253, 16 dez 2008.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; SCHUPPERT, B.; HABERER, K. Determination of acidic drugs and antiseptics in sewage and river water. **Vom Wasser**, v. 90, p. 295-300, 1998.

TERNES. T. A.; et al. Removal of Pharmaceuticals During Drinking Water Treatment. **Environment Science Technology**, v. 36, p. 3855–3863, 2002.

THANGARAJAN, R.; BOLAN, N. S.; TIAN, G.; NAIDU, R.; KUNHIKRISHNAN, A. Role of Organic Amendment Application on Greenhouse Gas Emission from Soil. **Science of the Total Environment**, v. 465, p. 72-96, 1 nov 2013.

THAWORNCHASIT, U.; ONLAMAI, T.; PHURKPHONG, N. E.; SUKHAROOM, R. Sugarcane Bagasse-derived Hydrochar: Modification with Cations to Enhance Phosphate Removal. **Environment and Natural Resources Journal**; v. 19, p. 371-380, 2 ago 2021.

THINES, K. R.; ABDULLAH, E. C.; MUBARAK, N. M.; RUTHIRAAN, M. Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: a review. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 257-276, 2017.

TIJANI, J. O.; FATOBA, O. O.; BABAJIDE, O. O.; PETRIK, L. F. Pharmaceuticals, Endocrine Disruptors, Personal Care Products, Nanomaterials and Perfluorinated Pollutants: A Review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 14, p. 27-49, 2016.

TITIRICI, M-M.; WHITE, R. J.; FALCO, C.; SEVILLA, M. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 6796-6822, 29 fev 2012.

TITIRICI, M.-M.; ANTONIETTI, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 103-116, 2010.

TIXIER, C.; SINGER, H. P.; OELLERS, S.; MULLER, S. R. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. **Environmental Science Technology**, v. 37, p. 1061-1068, 2003.

TOLEDO, B. I.; FERRO-GARCIA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; FERNANDEZ, F. J. V. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 6246-6250, 7 set 2005.

VASILIKI, G. B.; et al. A chemical, microbiological and (eco)toxicological scheme to understand the efficiency of UV-C/H₂O₂ oxidation on antibiotic-related microcontaminants in treated urban wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 744, p. 1-14, 20 nov 2020.

VIANA, K. R. O.; PEREZ, R. Survey of sugarcane industry in Minas Gerais, Brazil: Focus on sustainability. **Biomass and Bioenergy**, v.58, p. 149-157, 2 set 2013.

WAGGOTT, A. Trace Organic Substances in the River Lee. **In The Chemistry of Water Reuse**, v. 2, p. 1-55, 1981.

WANG, S.; et al. 2019. Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: a critical review. **Journal Hazardous Materials**, v. 373, p. 820-834, 19 mar 2019.

WANG, S.; ZHU, Z. H.; COOMES, A.; HAGHSERESHT, F.; LU, G. Q. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and adsorption of methylene blue from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 440-446, 15 abr 2005.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31- 59, 1963.

WEIGEL, S.; KALLENBORN, R.; HUHNERFUSS, H. Simultaneous solidphase extraction of acidic, neutral and basic pharmaceuticals from aqueous samples at ambient (neutral) pH and their determination by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal Chromatography A**, v. 1023, p. 183-195, 2004.

WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals During Simulated Drinking Water Treatment Processes. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 6649–6663, 2005. ok

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment**. Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2012.

WU, Y.; LI, B.; FENG, S.; MI, X.; JIANG, J. 2009. Adsorption of Cr(IV) and As(III) on coaly activated carbon in single and binary systems. **Desalination**, v. 249, p. 1067-1073, 25 dez 2009.

WYPYCH, F.; NAKAGAKI, S.; MACHADO, G. S. **Selective oxidation catalysts obtained by the immobilization of iron (III) porphyrins on layered hydroxide salts**. Segunda edição, Boca Raton: Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2012.

XAVIER, C. S. F.; VIEIRA, F. F.; ALVES, M. P.; SOUSA, J. T. Use of sugarcane bagasse in the adsorption of textile dyes in aqueous solutions. **Research, Society and Development**, v. 10, p. 1-17, 23 jun 2021.

XIAODONG, W.; LI, J.; DAS, G. K.; JOHANIE, S.; VERNON, C.; SHAW, R. Characterization and crystal structure determination of zinc hydroxide chloride tetrahydrate $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 4[(H_2O)_x(NH_3)_{1-x}]$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 290, p. 1-12, 2 jul 2020.

CHEN, X.; ZHU, H.; BAÑUELOS, G.; SHUTES. B.; YAN, B.; CHENG, R. Biochar reduces nitrous oxide but increases methane emissions in batch wetland mesocosms. **Chemical Engineering Journal**, v. 392, p. 1-10, 15 jul 2020.

XIONG. S.; et al. Factors study for the removal of epoxiconazole in water by common biochars. **Biochemical Engineering Journal**, v. 161, p. 1-31, 15 set 2020.

XUE, H., et al. Visible light-assisted efficient degradation of dye pollutants with biomass-supported TiO₂ hybrids. **Materials Science & Engineering**, v. 82, p. 197-203, 2018.

YAN LI, YUNLING ZOU, YANYAN HOU. Synthesis and characterization of simonkolleite nanodisks and their conversion into ZnO nanostructures. **Crystal Research Technology**, v. 46, p. 305-308, 21 jan 2011.

YANG, F.; et al. A novel electrochemical modification combined with one-step pyrolysis for preparation of sustainable thorn-like iron-based biochar composites. **Bioresource Technology**, v. 274, p. 379-385, 2019.

YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; SNYDER S. A.; WERT, E. C.; YOON, J. Removal of Endocrine Disrupting Compounds and Pharmaceuticals by Nanofiltration and Ultrafiltration Membranes. **Desalination**, v. 202, p. 16–23, 2007.

YU. H.; et al. Biochar amendment improves crop production in problem soils: a review. **Journal Environmental Management**, v. 232, p. 8-21, 2019.

YU. T.; et al. Steam gasification of biochars derived from pruned apple branch with various pyrolysis temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 18321-18330, 17 jul 2020.

ZHANG, D. Q.; et al. Removal of Pharmaceutical Compounds in Tropical Constructed Wetlands. **Ecological Engineering**, v. 37, p. 460–464, 26 jan 2011.

ZHANG, W.; et al. Hydrothermal synthesis of zinc hydroxide chloride sheets and their conversion to ZnO. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 2329-2334, 22 fev 2007.