

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

SAMARA FARIAS DE MELO

**ADSORÇÃO DE HIDROXICLOROQUINA DE EFLUENTES AQUOSOS
UTILIZANDO O CARVÃO ATIVADO DE EUCALIPTO**

Maceió
2024

SAMARA FARIAS DE MELO

**ADSORÇÃO DE HIDROXICLOROQUINA DE EFLUENTES AQUOSOS
UTILIZANDO O CARVÃO ATIVADO DE EUCALIPTO**

Plano de Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Engenharia Química da
Universidade Federal de Alagoas como
requisito parcial para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr João Inácio Soletti

Coorientador: Mozart Daltro Bispo

Maceió
2024

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

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

M528a Melo, Samara Farias de.

Adsorção de hidroxiquina de efluentes aquosos utilizando o carvão
ativado de eucalipto / Samara Farias de Melo. – 2024.

49 f. : il. color.

Orientador: João Inácio Solett.

Coorientador: Mozart Daltro Bispo.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química)
– Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 45-49.

1. Hidroxiquina (HCQ). 2. Carvão ativado. 3. Adsorção. I. Título.

CDU: 544.723

FOLHA DE APROVAÇÃO

SAMARA FARIAS DE MELO

ADSORÇÃO DE HIDROXICLORINA DE EFLUENTES AQUOSOS UTILIZANDO O CARVÃO ATIVADO DE EUCALIPTO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, apresentado em 21/02/2024.

Banca Examinadora:

Orientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti
(Universidade Federal de Alagoas)

Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva
(Universidade Federal de Alagoas)

Profa. Dra. Sandra Helena Viera de Carvalho
(Universidade Federal de Alagoas)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, que me proporcionou oportunidades, força de vontade e coragem para superar todos os desafios.

Expresso minha profunda gratidão aos meus pais, Sonivaldo de Melo Silva e Claudenubia Farias de Melo, por seu constante incentivo e por estarem sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis, ensinando-me as maiores virtudes da vida.

Ao meu esposo, Mateus Ferreira da Silva, agradeço por acompanhar toda a minha jornada, por sua paciência nos momentos em que priorizei os estudos, e por ser constante fonte de força e consolo nos dias menos bons.

Aos meus irmãos, Claine Farias de Melo e Gabriel Silva Farias, agradeço por acreditarem e apoiarem meu sonho, sendo pilares fundamentais em minha trajetória.

Minha gratidão se estende a todos os meus professores, com destaque para João Inácio Solleti, Sandra Helena Vieira, Mozart Daltro Bispo, Rodolfo Junqueira Brandão e Kleber Jean Leite dos Santos. A eles, devo o reconhecimento do que eu não conseguia ver em mim mesma, o estímulo constante e o apoio incondicional ao longo do percurso.

Não posso deixar de expressar minha profunda gratidão a todos os meus amigos, com destaque especial para Franciele, Adryelle, Agda, Laura, Carlos e Rafael. Juntos, compartilhamos momentos inesquecíveis ao longo dessa jornada, e é impossível não reconhecer a importância deles em minha trajetória. A presença de vocês tornou os dias mais felizes e leves, fazendo com que a jornada se tornasse mais fácil de percorrer. A amizade de vocês foi um verdadeiro suporte emocional, enriquecendo minha vida e contribuindo para o sucesso alcançado. Cada um de vocês é parte integrante dessa conquista, e minha gratidão é imensurável.

Por fim, expresso meu profundo agradecimento aos meus avós, verdadeiros amores da minha vida, por estarem presentes em cada batalha e em cada momento de alegria, compartilhando comigo as experiências marcantes da jornada.

RESUMO

A pandemia de COVID-19, desencadeada por uma infecção viral altamente patogênica, teve início na China em dezembro de 2019. Originada como uma pneumonia grave, resultante de uma nova cepa de coronavírus até então não identificada em seres humanos, a situação evoluiu para um cenário global alarmante. Em março de 2020, a Organização Mundial da Saúde reconheceu oficialmente a gravidade da situação, classificando-a como uma pandemia devido à sua notável facilidade de contágio e à sua disseminação por diversos países do mundo. Essa propagação rápida e abrangente resultou em perdas dramáticas de vidas humanas em escala global, impactando comunidades e países de maneira profunda. O desafio enfrentado pela humanidade diante da COVID-19 destacou a importância da cooperação internacional, resiliência e adoção de medidas eficazes para conter a disseminação do vírus e proteger vidas. Sem dúvidas, a contaminação causada pelo novo coronavírus teve um impacto avassalador na saúde das pessoas, além de problemas respiratórios e morte, esse contágio em massa aumentou significativamente as doenças psicológicas. Esse transtorno trouxe consequências drásticas não apenas para a saúde das pessoas, mas também para o meio ambiente. Vários potenciais medicamentos foram testados no COVID-19, entre eles, destacou-se um antimalárico, hidroxicloroquina (HCQ) que demonstrou ser eficaz de maneira *in vitro* ao inibir o SARS-CoV-2, embora os fármacos tenham benefícios indiscutíveis para a saúde humana, é necessário reconhecer e mitigar os impactos negativos relacionados ao seu consumo. Nesse sentido, o grande consumo desse medicamento resultou no lançamento de altas quantidades de efluentes contaminados com hidroxicloroquina ao meio ambiente causando altos riscos de contaminação das águas. A eliminação inadequada desse medicamento, proveniente do descarte inadequado ou da excreção humana, tem levado à contaminação de rios, lagos e lençóis freáticos, podendo afetar a vida aquática e causar efeitos adversos em ecossistemas e cadeias alimentares. Nessa perspectiva, muitos fármacos quando descartados em aterros sanitários, podem infiltrar-se no solo e atingir os lençóis freáticos, contaminando as fontes de água subterrâneas, o que acarreta em um alto risco para a saúde humana, especialmente quando a água é utilizada como fonte de consumo direto ou para a agricultura. Dessa forma, se torna fundamental o cuidado e o desenvolvimento de métodos efetivos para a remoção desses contaminantes indesejados da água, pois ela é o recurso natural mais importante para a manutenção da sobrevivência dos seres vivos. Tendo em vista este grande desafio, através da técnica da pirólise é possível produzir carvão ativado, a utilização desse subproduto é vista como uma via alternativa para a sua gestão ambiental e valorização econômica, o que está em linha com os princípios da economia circular. Ademais, o carvão ativado traz resultados satisfatórios quando aplicado em técnicas de adsorção de contaminantes, devido a sua alta porosidade superficial, podendo se destacar e ter alta eficiência quando aplicado para tal finalidade. Outrossim, este estudo tem como objetivo investigar a adsorção da hidroxicloroquina utilizando carvão ativado do eucalipto.

Palavras-chaves: Adsorção, hidroxicloroquina, COVID-19.

ABSTRACT

The COVID-19 pandemic, triggered by a highly pathogenic viral infection, began in China in December 2019. Originating as severe pneumonia resulting from a novel strain of coronavirus not previously identified in humans, the situation evolved into a globally alarming scenario. In March 2020, the World Health Organization officially recognized the severity of the situation, classifying it as a pandemic due to its notable ease of transmission and its spread across various countries worldwide. This rapid and widespread propagation led to dramatic losses of human lives on a global scale, deeply impacting communities and countries. The challenge faced by humanity in the face of COVID-19 highlighted the importance of international cooperation, resilience, and the adoption of effective measures to contain the virus's spread and protect lives. Undoubtedly, the contamination caused by the new coronavirus had a devastating impact on people's health, leading to respiratory issues and death. This mass contagion significantly increased psychological disorders. This disorder brought drastic consequences not only for people's health but also for the environment. Various potential medications were tested for COVID-19, including highlighting an antimalarial, hydroxychloroquine (HCQ), which demonstrated efficacy *in vitro* by inhibiting SARS-CoV-2. Although drugs have undeniable benefits for human health, it is necessary to recognize and mitigate the negative impacts related to their consumption. In this regard, the widespread use of this medication resulted in the release of high amounts of effluents contaminated with hydroxychloroquine into the environment, posing high risks of water contamination. The improper disposal of this medication, whether from improper disposal or human excretion, has led to the contamination of rivers, lakes, and groundwater, potentially affecting aquatic life and causing adverse effects on ecosystems and food chains. From this perspective, many drugs, when discarded in landfills, can seep into the soil and reach groundwater, contaminating underground water sources, posing a high risk to human health, especially when water is used for direct consumption or agriculture. Therefore, it is essential to care for and develop effective methods for removing these unwanted contaminants from water, as it is the most important natural resource for the survival of living organisms. Considering this significant challenge, the pyrolysis technique can produce activated charcoal. The use of this byproduct is seen as an alternative for environmental management and economic valorization, aligning with the principles of the circular economy. Furthermore, activated charcoal yields satisfactory results when applied in contaminant adsorption techniques due to its high surface porosity, making it stand out and be highly efficient when applied for such purposes. Moreover, this study aims to investigate the adsorption of hydroxychloroquine using eucalyptus-derived activated charcoal.

Keywords: Adsorption, hydroxychloroquine, COVID-19.

LISTA DE ABREVIACOES

ABNT – Associação Brasileira de Normas Tcnicas

BCEU – *Biochar* de eucalipto

CAEU – Carvão ativado de eucalipto

DRX – Difro de raio-x

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier

TBU – Teor de umidade

TGA/DTG – Análise termogravimétrica

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultado análise elementar	30
Tabela 2 – Rendimento dos produtos de pirólise à vácuo dos cavacos de eucalipto.....	33
Tabela 3 – Análise elementar do carvão ativado do eucalipto	36
Tabela 4 – Análise textural do <i>biochar</i> e do carvão ativado do eucalipto	36
Tabela 5 – Percentual de remoção adsorvida da hidroxiclороquina 20 ppm.....	39
Tabela 6 – Parâmetros cinéticos de adsorção	41
Tabela 7 – Parâmetros das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas.....	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular da hidroxicloroquina	16
Figura 2 - Etapas desenvolvidas na metodologia do trabalho.....	21
Figura 3 – Moinho tipo Wilie utilizado para triturar a biomassa	22
Figura 4 – Equipamento de análise elementar (CNHO)	23
Figura 5 – Balança para análise termogravimétrica	24
Figura 6 – Equipamento de Espectroscóia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier	25
Figura 7 – Unidade experimental da pirólise a vácuo	26
Figura 8 – Análise termogravimétrica dos cavacos de eucalipto	31
Figura 9 – Espectro de infravermelho dos cavacos de eucalipto	32
Figura 10 – Micrografias do biochar de eucalipto.....	34
Figura 11 – Micrografias dos carvões ativados de eucalipto	35
Figura 12 – Volume adsorvido em função da pressão relativa e representação da relação e de volume de poros e diâmetros de poros dos carvões ativados	37
Figura 13 – Cinética de adsorção 20 ppm	39
Figura 14 – Cinética de adsorção 40 ppm	39
Figura 15 – Cinética de adsorção 60 ppm	40
Figura 16 – Isoterma de adsorção 30 °C	41
Figura 17 – Isoterma de adsorção 40 °C	42
Figura 18 – Isoterma de adsorção 50 °C	42

LISTA DE SÍMBOLOS

TBU	Teor de umidade de base úmida
m_1	Massa inicial
m_2	Massa final
M_V	Teor de materiais voláteis
C_z	Teor de cinzas
m_{1c}	Massa do cadinho
m_{2c}	Massa do cadinho + os resíduos após a queima (g)
m_a	Massa da amostra
C_f	Teor de carbono fixo
TGA	Análise termogravimétrica
$FTIR$	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
$R_{sólido}$	Rendimento sólido
$R_{líquido}$	Rendimento líquido
R_{gasoso}	Rendimento gasoso
$m_{óleo}$	Massa de óleo obtida na pirólise
$m_{carvão}$	Massa de carvão obtida na pirólise
$m_{inicial}$	Massa de biomassa inicial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVOS.....	13
2.1	Geral.....	13
2.2	Específicos.....	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1	COVID-19.....	14
3.2	HIDROXICLOROQUINA.....	16
3.3	BIOMASSA.....	18
3.4	PIRÓLISE.....	18
3.5	<i>BIOCHAR</i>	19
3.6	CARVÃO ATIVADO.....	19
4	METODOLOGIA.....	20
4.1	Caracterização da biomassa.....	21
4.1.1	Densidade aparente.....	22
4.1.2	Análise elementar.....	22
4.1.3	Análise imediata.....	23
4.1.4	Análise termogravimétrica (TGA/DTG).....	24
4.1.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	25
4.2	Pirólise.....	25
4.3	Ativação do <i>biochar</i>	26
4.4	Caracterização do <i>biochar</i>	27
4.4.1	MEV – Microscopia eletrônico de varredura.....	27

4.4.2	BET.....	27
4.5	Caracterização do carvão ativado	27
4.6	Teste de afinidade com a hidroxiclороquina.....	28
4.7	Cinética de adsorção	28
4.8	Isoterma de adsorção	28
5	RESULTADOS	29
5.1	Caracterização dos cavacos de eucalipto	29
5.1.1	Densidade aparente.....	29
5.1.2	Análise elementar	30
5.1.3	Análise imediata	30
5.1.4	Análise termogravimétrica	31
5.1.5	Espectroscopia de infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR).....	32
5.2	Pirólise	33
5.3	Caracterização dos bioadsorventes	34
5.3.1	Microscopia eletrônica de varredura <i>biochar</i>	34
5.3.2	Microscopia eletrônica de varredura carvão ativado.....	35
5.3.3	Análise elementar carvão ativado.....	36
5.3.4	Análise de superfície pelo método BET	36
5.4	TESTE DE AFINIDADE	38
5.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	38
6	CONCLUSÃO.....	43

1 INTRODUÇÃO

A preocupação ambiental relacionada ao uso de fármacos é um tema que ganhou destaque ao longo de vários anos. Estudos mostram que os poluentes emergentes provenientes desses produtos são rotineiramente detectados na grande maioria das águas residuais domésticas, concentrando-se especialmente nos sistemas de esgoto urbano. No entanto, após a crise global da pandemia do COVID-19, observou-se um aumento considerável na liberação desses resíduos farmacológicos nas matrizes aquáticas, intensificando os desafios ambientais já existentes. Além disso, a característica de baixa taxa de biodegradação desses poluentes torna ainda mais desafiadora a sua remoção eficiente dos sistemas hídricos. Isso exige uma abordagem mais avançada e a implementação de tecnologias inovadoras para assegurar a eficácia na remoção desses elementos, destacando-se a necessidade de métodos que garantam não apenas a eficiência técnica, mas também a viabilidade econômica e o respeito ao equilíbrio ambiental (PAREDES, 2022).

A busca por soluções sustentáveis para o tratamento desses poluentes emergentes é crucial. A integração de tecnologias avançadas, como processos de oxidação avançada, adsorção em materiais específicos e até mesmo o desenvolvimento de novos materiais com propriedades de remoção de fármacos, torna-se imperativa para enfrentar esse desafio crescente. Investimentos em pesquisa e desenvolvimento são fundamentais para aprimorar a compreensão desses poluentes e para o desenvolvimento de estratégias mais eficazes de tratamento. Além disso, a conscientização pública sobre a importância da destinação correta de medicamentos vencidos ou não utilizados também desempenha um papel crucial na redução da carga desses resíduos nos sistemas hídricos (OSCAR et al, 2017).

As atividades humanas, incluindo práticas médicas e veterinárias, são responsáveis pela maior parte da poluição de lagos, rios e córregos causados por produtos farmacêuticos, pois para a maioria das drogas o corpo humano metaboliza apenas uma fração da dose consumida, com o restante sendo excretado na urina ou fezes e terminando em águas residuais. Ademais, muitas famílias têm medicamentos não utilizados ou vencidos que quando não descartados corretamente podem trazer sérios danos ao meio ambiente, pois geralmente as estações de tratamento de resíduos não tem um tratamento efetivo na remoção de contaminantes emergentes (HEBA, 2023).

O surto da doença do coronavírus em 2019 foi desencadeado pelo vírus SARS-CoV-2 (Coronavírus Respiratório Agudo Grave 2), desencadeando uma série de repercussões de alcance global. Além dos impactos bem documentados na saúde humana, este vírus trouxe consigo efeitos negativos adicionais para o ambiente aquático, exacerbados pelo aumento significativo no uso de desinfetantes e produtos farmacêuticos. A dinâmica desse evento epidemiológico gerou um aumento sem precedentes no consumo e na aplicação de desinfetantes em ambientes domésticos, públicos e institucionais, levando à eventual liberação desses produtos nas águas residuais. Paralelamente, o uso crescente de medicamentos para tratar e mitigar os efeitos da doença também contribuiu para a presença de uma gama diversificada de compostos farmacêuticos nas águas, por meio da excreção humana e subsequente descarte inadequado (ZHANG, 2022).

A literatura apresenta alguns tipos de adsorventes que são capazes de reduzir ou eliminar esse tipo de poluente como os carvões ativados comerciais, que são atraentes pela elevada área superficial. Entretanto, apresentam alto custo e são de difícil regeneração. Uma alternativa que associa baixo custo, eficiência e redução de impactos ambientais são os biocarvões obtidos de resíduos agrícolas, industriais ou da silvicultura (LIU X, 2014).

A pirólise, um processo termoquímico, tem emergido como uma alternativa sustentável de grande potencial para converter resíduos diversos em energia renovável, mitigando impactos ambientais. Essa técnica opera através da degradação térmica de materiais em um ambiente livre de oxigênio, onde o sólido é submetido a altas temperaturas, resultando na quebra das moléculas complexas em componentes menores. Um dos produtos obtidos é o *biochar*, um carvão com elevado teor de carbono e estrutura porosa. Ao passar por um processo subsequente de ativação química, o *biochar* tem sua área superficial consideravelmente ampliada pela formação de microcavidades em sua estrutura. Esse material transformado, conhecido como carvão ativado, revela-se altamente eficiente em processos de adsorção, sendo capaz de adsorver e remover uma ampla gama de contaminantes presentes em efluentes, tais como fármacos, corantes e outras substâncias que frequentemente poluem as águas provenientes de esgotos domésticos e industriais. A eficiência do carvão ativado na adsorção de contaminantes se deve à sua estrutura porosa, que oferece uma grande área superficial para interações químicas. Essas microcavidades fornecem locais de ligação onde os compostos indesejados presentes nos efluentes são capturados e retidos, purificando a água residual e tornando-a adequada para descarte ou reutilização (GRIMA et al, 2016).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficácia do carvão ativado de eucalipto na remoção de hidroxiclороquina de efluentes por meio do processo de adsorção química.

2.2 Específicos

- Caracterizar a biomassa de eucalipto através da análise imediata, análise elementar, FTIR, TGA/DTG e densidade aparente;
- Pirolisar o eucalipto na melhor condição de processo definida, com o intuito de ter um maior rendimento de *biochar*;
- Caracterizar o subproduto sólido, obtido através do processo de pirólise com as análises de MEV, DRX e BET;
- Realizar a ativação química do *biochar* obtido;
- Caracterizar o carvão ativado através das análises de MEV, BET, FTIR, DRX, análise imediata e análise elementar;
- Realizar os testes de afinidade do carvão ativado com a solução de hidroxiclороquina;
- Avaliar a adsorção do carvão ativado nas soluções de hidroxiclороquina através dos testes de cinética e isoterma de adsorção;
- Produzir o carvão a partir do resíduo do eucalipto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A água é um recurso natural vital que desempenha um papel fundamental na sustentação da vida humana e na preservação dos ecossistemas. Além de ser essencial para a saúde e o bem-estar humanos, ela é a base para a saúde dos ecossistemas terrestres e aquáticos. No entanto, garantir a qualidade desse recurso tão precioso tornou-se um desafio cada vez mais complexo e premente nos tempos atuais, em meio a um cenário de crescentes ameaças ambientais. A contaminação da água por substâncias químicas provenientes de atividades humanas, como pesticidas agrícolas, fármacos, produtos químicos industriais e resíduos domésticos, representa uma ameaça significativa à qualidade da água. Esses contaminantes podem persistir no ambiente por longos períodos, afetando não apenas a qualidade da água para consumo humano, mas também impactando negativamente a saúde dos organismos aquáticos e a funcionalidade dos ecossistemas (SCHRODER, 2023).

Os impactos da pandemia de COVID-19 transcenderam os limites da saúde humana, deixando uma marca profunda na saúde ambiental. O aumento significativo no uso de produtos químicos antiepidêmicos para combater a propagação da doença impulsionou uma nova forma de degradação ambiental. O uso extensivo desses medicamentos gerou um tipo particular de poluição, representando uma ameaça para os ecossistemas e a ecologia em geral. Os sistemas de tratamento convencionais, projetados para lidar com resíduos comuns, enfrentaram desafios significativos na remoção eficiente desses produtos químicos dos corpos d'água (CHEN, 2021).

3.1 COVID-19

A COVID-19, causada pelo vírus SARS-CoV-2, emergiu como uma pandemia a partir de um surto inicialmente identificado em dezembro de 2019 na cidade de Wuhan, China. Rapidamente, a propagação do vírus ultrapassou fronteiras nacionais, assumindo dimensões globais em um curto período de tempo. Seu impacto foi profundamente significativo, desencadeando consequências sem precedentes na história recente da humanidade. O rápido ritmo de transmissão do SARS-CoV-2 levou a uma disseminação massiva e veloz pelo mundo, desafiando a capacidade de resposta dos sistemas de saúde, governos e comunidades em todo o planeta. A pandemia impôs restrições e medidas de emergência, impactando drasticamente a vida cotidiana das pessoas, afetando desde a mobilidade e interação social até a economia global (DUDUZILE, 2021).

Essa infecção foi causada pelo vírus SARS-CoV-2, causando aglomerados de doença respiratória grave, caracterizando-se como uma condição desafiadora e complexa. Análises filogenéticas revelaram que esse vírus pertence à família Coronaviridae e apresenta uma alta similaridade genética com o coronavírus de morcego RaTG13, sugerindo uma origem zoonótica. Por ser uma doença emergente e sem um tratamento específico conhecido, o panorama inicial da pandemia foi marcado por tentativas de tratamento que variaram amplamente. Diversas abordagens terapêuticas foram investigadas e aplicadas, destacando a utilização de medicamentos antivirais e potenciais agentes terapêuticos. Entre esses medicamentos, incluem-se o nirmatrelvir, ritonavir, molnupiravir, remdesivir, oseltamivir, lopinavir, cloroquina, hidroxicloroquina, ivermectina, além de imunomoduladores como dexametasona e metilprednisolona. Antibióticos e anti-inflamatórios também foram recomendados para o tratamento da COVID-19 e de eventuais coinfeções bacterianas (HAN et al, 2023).

A busca por tratamentos eficazes para a COVID-19 foi desafiadora, uma vez que a compreensão da doença e do comportamento do vírus estava em constante evolução. Essas intervenções terapêuticas foram testadas em ensaios clínicos e estudos observacionais, visando reduzir a gravidade dos sintomas, diminuir a progressão da doença e melhorar os desfechos clínicos dos pacientes. No entanto, muitas dessas terapias tiveram resultados variados e sua eficácia foi objeto de intensos debates e análises científicas. Por exemplo, o uso da cloroquina e da hidroxicloroquina mostrou-se controverso, com estudos inicialmente sugerindo benefícios potenciais, mas pesquisas subsequentes não confirmaram esses resultados positivos de forma consistente. Da mesma forma, o papel dos corticosteroides e outras intervenções terapêuticas foi reavaliado à medida que novas evidências surgiram ao longo do tempo. Corticosteroides, terapias com anticorpos monoclonais e a transfusão de plasma convalescente (PAN et al, 2020).

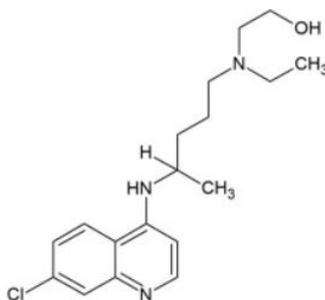
O cenário da pandemia de COVID-19 impulsionou um aumento significativo na descarga de resíduos farmacológicos em diversas fontes de água. O consumo massivo de certos medicamentos durante a pandemia acentuou essa problemática, especialmente no que se refere aos antivirais. O uso em larga escala desses fármacos gera preocupações significativas quanto ao iminente risco ambiental que representam. A eliminação desses compostos através das fezes e urina, juntamente com a ineficiência das estações de tratamento de esgoto em sua remoção completa, pode resultar na persistência dessas substâncias no ambiente. Essa persistência é alarmante, pois os resíduos farmacológicos têm potencial para impactar negativamente não apenas a saúde humana, mas também a de outras espécies. Esses compostos podem afetar ecossistemas aquáticos e terrestres, introduzindo-se nos ciclos naturais da água e do solo,

podendo se acumular ao longo do tempo. O risco ambiental gerado pela presença prolongada desses fármacos é complexo e multifacetado. Além de possíveis efeitos diretos na saúde humana, há preocupações sobre os impactos nas populações de organismos aquáticos, incluindo peixes e vida microbiana nos corpos d'água. Estudos indicam que a exposição contínua a doses baixas desses compostos pode interferir nos processos fisiológicos e comportamentais desses organismos, afetando a reprodução, o crescimento e até mesmo a sobrevivência. A natureza persistente desses compostos no ambiente, devido à sua baixa taxa de remoção pelas estações de tratamento de água, também levanta preocupações sobre os efeitos cumulativos ao longo do tempo. A exposição constante a doses subclínicas desses fármacos poderia resultar em impactos imprevistos e de longo prazo na saúde dos ecossistemas, desencadeando desequilíbrios ecológicos e reduzindo a biodiversidade (NIPPES et al, 2021).

3.2 HIDROXICLOROQUINA

A hidroxicloroquina, Figura 1, é um tipo de medicamento com ampla aplicação farmacêutica, ela é uma das drogas mais antigas utilizadas na reumatologia, mas ao longo do tempo vem sendo utilizada no tratamento de diversas patologias, incluindo doenças infecciosas, distúrbios imunológicos, diabetes, dislipidemia, neoplasias, lúpus, artrite reumatoide e malária. Ademais, durante a pandemia da COVID-19 hidroxicloroquina foi testada em diversas terapias no tratamento da doença, por conta da sua alta aplicabilidade em tratamentos de diversas doenças, grandes quantidades de efluentes contaminados com hidroxicloroquina são lançados no meio ambiente (ALINA et al, 2021).

Figura 1 – Estrutura molecular da hidroxicloroquina



Fonte: MUKHERJEE, 2022

A hidroxicloroquina e a cloroquina são fármacos amplamente conhecidos por seu uso no tratamento de condições como lúpus eritematoso, artrite reumatoide e malária. Embora esses medicamentos compartilhem similaridades estruturais e função, a hidroxicloroquina é

considerada menos tóxica devido à presença de um grupo hidroxila, mantendo a mesma atividade terapêutica. Esses compostos atuam direcionando os lisossomos e desempenham um papel crucial no controle da doença do enxerto contra o hospedeiro em humanos. A acumulação de cloroquina nos lisossomos resulta em alterações significativas no pH intracelular, afetando a atividade da protease e impactando a degradação dos glicosaminoglicanos. Estudos iniciais indicaram que a cloroquina tinha a capacidade de inibir a entrada do SARS-CoV-2, vírus causador da COVID-19, interferindo na fusão do vírus com a célula hospedeira. Especificamente, essa ação ocorre por meio da interferência na glicosilação do receptor ACE-2 e na ligação com a proteína spike do vírus. Esses mecanismos de ação indicavam que tanto a cloroquina quanto a hidroxicloroquina possuíam eficácia potencial nos estágios iniciais da infecção por COVID-19. No entanto, é importante ressaltar que apesar das investigações promissoras sobre o potencial uso desses medicamentos contra o SARS-CoV-2, os resultados clínicos e estudos posteriores demonstraram que esses fármacos não são efetivos no tratamento da COVID-19 (MUKHERJEE, 2022).

A cloroquina e seu derivado, HCQ, pertencem à classe das 4- aminoquinolonas. A hidroxicloroquina foi sintetizada pela primeira vez em 1946 com a incorporação do grupo hidroxila a cloroquina durante a segunda guerra mundial, quimicamente este medicamento é 2-[[4-[7-cloro-4-quinolil)amino]pentil]etanol com sal de sulfato, ela possui uma estrutura de núcleo aromático plano e é considerada uma base fraca (GAURAV et al, 2021). Nesse sentido, em virtude das suas propriedades biológicas e químicas este medicamento tem um alto potencial para persistir e bioacumular, assim, a hidroxicloroquina pode trazer sérios danos, causando poluição do ar, por ser uma substância destruidora da camada de ozônio, poluição ao solo, pois ela pode bioacumular na vegetação e poluição das águas, por ser uma substância persistente, então, por conta da sua alta produção e utilização este fármaco requer uma maior atenção para limitar seus efeitos nocivos a população e o meio ambiente. Segundo estudos realizados em processos de adsorção desse medicamento, ela pode ser detectada através de espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda de 340 nm (NASR et al, 2020).

Segundo a literatura, com relação as águas superficiais, a hidroxicloroquina foi um dos medicamentos que apresentou a maior taxa de crescimento em vendas durante o ano de 2020, evidenciando um aumento significativo no consumo em comparação com o mesmo período de 2019. Esse crescimento está diretamente associado aos picos mais elevados da pandemia, quando houve uma busca mais intensa por tratamentos. Além disso, às águas residuais domésticas tiveram um alto aumento na concentração de hidroxicloroquina, chegando a 833 ng L⁻¹ (MORALES et al, 2022).

3.3 BIOMASSA

A biomassa é definida como toda matéria orgânica que pode ter tanto origem vegetal quanto animal, sendo um recurso natural renovável em período relativamente curto de tempo (ECKERT et al., 2013). É constituída principalmente por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio e o tipo de biomassa influencia diretamente o processo de pirólise e os produtos de diversas formas (DHYANI, V.; BHASKAR, T, 2018; TAO et al, 2016).

São diversos os recursos de biomassa disponíveis, abrangendo uma variedade de materiais naturais e seus derivados. Entre eles, destacam-se espécies lenhosas e herbáceas, resíduos de madeira, bagaço, resíduos de papel, resíduos sólidos urbanos, serragem, resíduos de animais, plantas aquáticas, bem como resíduos agrícolas e industriais, entre outros (NOR et al., 2012; YAMAN, 2004).

A madeira do eucalipto tem sido uma ótima opção para ser utilizada como biomassa em processos de pirólise, a sua alta produtividade e elevada eficiência em processos de adsorção, ela possui alto teor de lignina e baixa relação H/C gerando um maior caráter aromático (SINGH, R. et al, 2021).

De acordo com os dados do IBA, as espécies do gênero *Eucalyptus* sp. ocupam aproximadamente 5,6 milhões de hectares no Brasil. Essas plantações são encontradas em praticamente todo o território nacional, com destaque para Minas Gerais, que atualmente lidera em área plantada. Além disso, São Paulo, Mato Grosso do Sul, Bahia, Rio Grande do Sul e Paraná também são regiões onde essas plantações são bastante evidentes. Com incentivos fiscais desde os anos 60, houve uma busca por ampliar as áreas de plantio em vários estados, visando distintos propósitos. Durante os anos 80, foram iniciados esforços para aprimorar a qualidade do eucalipto através de cruzamentos genéticos, impulsionando a produtividade e reduzindo o tempo necessário para o plantio (SILVA et al, 1986).

3.4 PIRÓLISE

A pirólise é um processo de decomposição térmica que tem sido considerada promissora na produção de combustíveis sustentáveis, ou seja, uma alternativa ao uso de combustíveis fósseis (ZHENG, 2021). A pirólise é um processo termoquímico complexo que transforma materiais orgânicos ou inorgânicos em uma variedade de produtos sólidos, líquidos e gasosos. Esse método de decomposição é ativado por altas temperaturas na ausência de oxigênio ou em condições de baixa quantidade desse elemento (BRIDGWATER, 2012). Ao submeter a

matéria-prima à pirólise, ela passa por uma série de reações químicas complexas (MONG et al, 2022). As condições de processamento, incluindo temperatura, tipos de reatores, fonte de matéria-prima, tempo de residência e taxa de aquecimento são fatores que podem influenciar no rendimento e perfil químico e a proporção dos produtos gerados. A escolha e a composição da matéria-prima também desempenham um papel significativo na determinação da saída de produtos resultantes da pirólise. Os produtos obtidos através desse processo variam consideravelmente, dependendo das condições operacionais empregadas e do tipo de material utilizado como entrada. Podem ser produzidos produtos sólidos, *biochar* ou biocarvão, líquidos (bio-óleo) e gases combustíveis (LIANGLIANG, 2017).

3.5 BIOCHAR

O *biochar*, também conhecido como o carvão produzido através da biomassa, apresenta-se como um produto com um percentual elevado de carbono e com alta porosidade em sua estrutura, resultado da pirólise (LEMOS,2016).

O *biochar*, por ser um material rico em carbono, tem sido utilizado em uma ampla variedade de aplicações devido a características importantes como área superficial específica, volume de poros, poder calorífico superior, grupos funcionais de superfície, capacidade de troca catiônica e estabilidade estrutural. Ele tem o potencial de sequestro de carbono, removendo efetivamente o carbono do ciclo do carbono atmosférico e transferindo-o para armazenamento de longo prazo no solo. *Biochar* pode ser usado como um adsorvente para remover poluentes da água e do ar. O uso catalítico do biocarvão inclui uma ampla gama de aplicações industriais, como produção de biodiesel, produção de gás e eletrodos de célula a combustível microbiana. O desempenho do *biochar* nessas aplicações e os impactos ambientais associados dependem das propriedades físico-químicas do *biochar* que estão intimamente relacionadas às condições do processo de pirólise e à composição das matérias-primas. Os benefícios ou desvantagens socioeconômicos e ambientais de uma tecnologia de produção de biocarvão estão fortemente interligados com a seleção de matéria-prima, condições operacionais, especificações de reatores e aplicações direcionadas, o que requer a adoção de uma abordagem de sistema completo para o rápido projeto e otimização do processo (YIZI et al, 2023).

3.6 CARVÃO ATIVADO

Devidos aos fatores citados anteriormente o *biochar* pode passar por um processo químico de ativação, com o intuito de aumentar seus poros e trazer resultados satisfatórios em

processos de adsorção de contaminantes. O carvão ativado é uma forma de carbono que foi processada para criar poros, ou seja, esse processo aumenta a área superficial do material o que o torna adequado para diversos processos voltados a adsorção. O processo de produção do carvão ativado inicia com o processo de pirólise, em que, é produzido o *biochar*, nesse processo esse subproduto gerado desenvolve uma porosidade interna, baixa comparada com a desenvolvida posteriormente após o processo de ativação. Assim, a principal característica do carvão ativado é alta capacidade de adsorção, como resultado do alto grau de microporosidade (OLMEDO, G. et al, 2016).

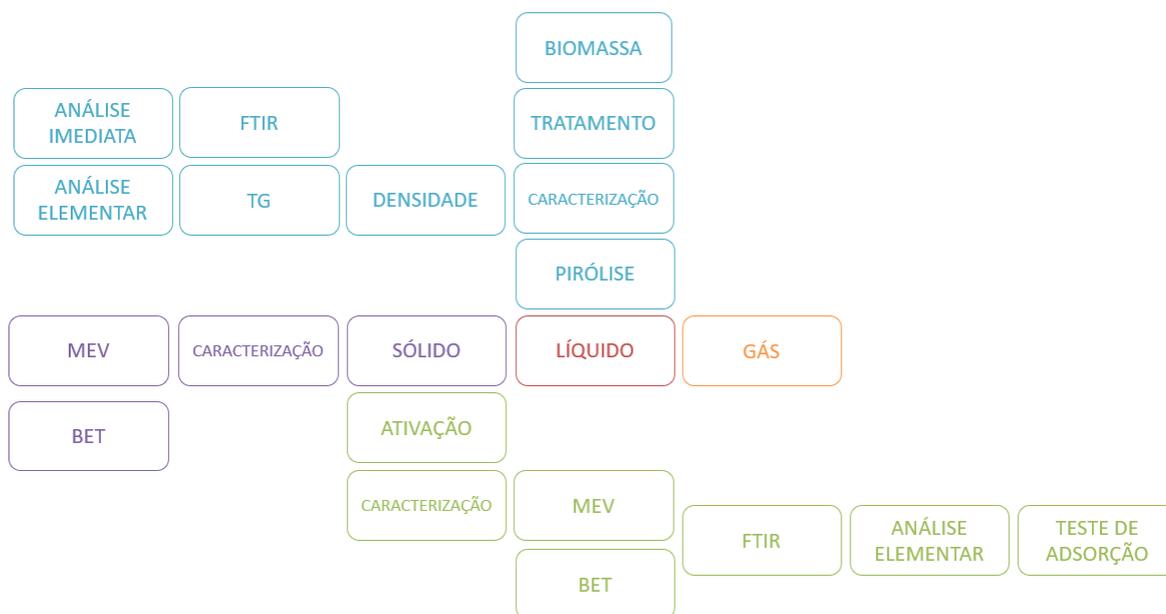
O carvão ativado quando utilizado como adsorvente no tratamento de água e purificação do ar traz resultados efetivos devido a sua imensa área superficial e alta porosidade, geralmente o método utilizado para realizar a ativação do carvão é a ativação química, pois apresenta alto rendimento, utiliza baixas temperaturas e o tempo de ativação é considerado baixo (ZHUHUA, 2019).

Vários processos podem ser utilizados para o tratamento e preservação das fontes de água doce, porém dentre os métodos existentes a adsorção tem sido desenvolvida e aplicada por conta das diversas vantagens, incluindo fácil operação, custo operacional e alta eficiência de remoção. Esses tipos de adsorventes podem ser oriundos de diversos materiais residuais o que reduz consideravelmente os custos do material associado ao processo, entre eles, esses biorresíduos podem ser de origem agrícola, orgânica ou plantas não comestíveis (WONG, 2018).

4 METODOLOGIA

Nesta seção será descrita a metodologia empregada para a realização da pirólise e obtenção do carvão ativado, abordando o preparo da matéria-prima, caracterização da biomassa que envolve o cálculo da densidade aparente, análise imediata, análise elementar, FTIR, TGA/DTG. É descrita a produção do *biochar* e sua caracterização (MEV, DRX e BET). Ademais, é descrito o processo de ativação química do carvão e sua caracterização através das análises de MEV, BET, FTIR, DRX, análise imediata e análise elementar. Por fim, é descrito a avaliação de adsorção do carvão ativado quando posto em contato com a solução de hidroxiclороquina. O fluxograma descrito na Figura 2 descreve as etapas de desenvolvimento do trabalho.

Figura 2 – Etapas desenvolvidas na metodologia do trabalho



Fonte: Autor, 2023

Os cavacos de Eucalipto sp. utilizado neste trabalho foram cedidos pela Casa da Indústria, localizada no município de Maceió-AL. Antes da caracterização e do processo de pirólise a biomassa passou por tratamento físico como trituração no moinho de facas para promover a homogeneidade das partículas. A biomassa foi caracterizada por análise de densidade, análise imediata, análise elementar, FTIR e TGA. Após a pirólise, foi realizada a caracterização do *biochar* por MEV e BET, enquanto as caracterizações dos carvões ativados foram: MEV, BET, FTIR e CNHO

4.1 Caracterização da biomassa

Para a caracterização das biomassas em termos de análise de densidade, análise imediata, análise elementar, FTIR e TGA foi necessário triturar a amostra utilizando um moinho tipo Wilie modelo TE-650, do Laboratório de Bioprocessos e Alimentos (LTBA), como mostra a Figura 3.

Figura 3 – Moinho tipo Wilie utilizado para triturar a biomassa



Fonte: Autor, 2023

4.1.1 Densidade aparente

A determinação da densidade aparente foi determinada com base no procedimento descrito pela norma ASTM D2854. A densidade aparente foi determinada medindo o volume ocupado pela biomassa numa proveta de 50 mL. Acoplou-se a proveta na balança analítica e a massa da proveta foi registrada. Em seguida, obteve-se as massas (g) das amostras nas três sucessivas adições nos respectivos volumes de 10mL, 30mL e 50 mL. Calculou-se a densidade média e o desvio padrão.

4.1.2 Análise elementar

A análise elementar foi realizada num equipamento de análise elementar modelo CHN628 da LECO, conforme Figura 4 e os resultados foram tratados no Software CHN628 versão 1.30. O equipamento operou com Hélio (99,995%) e Oxigênio (99,99%) com a temperatura do forno primário em 950 °C e do Afterburner em 850 °C. Outros parâmetros foram ajustados para uma melhor sensibilidade. O equipamento foi calibrado com um padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) usando um range de massa entre 10 – 200 mg. As amostras foram analisadas pesando-se aproximadamente 50 mg em uma folha de estranho. As razões atômicas foram determinadas pelas equações: $H/C = ((\%H/1)/(\%C/12))$; $O/C = ((\%O/16) / (\%C/12))$.

Figura 4 – Equipamento de análise elementar (CNHO)



Fonte: LECOS, 2023

4.1.3 Análise imediata

A determinação do teor de umidade foi realizada pesando-se 10g de biomassa na balança analítica, modelo SHAMADZU AY 220 e manteve-se na estufa, modelo A-HT FANEM, a 100 ± 5 °C para secagem durante 24h. As amostras foram retiradas da estufa e colocadas no dessecador por 30 min. Após resfriar, as amostras foram pesadas novamente. Os experimentos foram realizados em triplicata. O teor de umidade foi obtido pela Equação 1.

$$TBU = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 * 100)} \quad (1)$$

Para a determinação do teor de materiais voláteis e teor de cinzas as amostras foram previamente secas em estufa a $105\pm$ °C durante 24h e em seguida levadas para o dessecador durante 30 min.

Para materiais voláteis os cadinhos foram inicialmente calcinados a 200 °C por 30 min. na mufla modelo EDG – 3PS. Após a calcinação, os cadinhos foram colocados no dessecador até temperatura ambiente para posterior pesagem. Nestes cadinhos foram pesados 1,000g da amostra e levadas à mufla onde permaneceram por 7 min, numa temperatura de 950 °C. Após o período estabelecido, os cadinhos foram retirados da mufla e resfriados no dessecador até temperatura ambiente para posterior pesagem da massa final. O Teor de Materiais Voláteis foi calculado, conforme a Equação 2.

$$M_V = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 * 100)} \quad (2)$$

Para a determinação do teor de cinzas, após o cadinho calcinado, foi pesado 1,0000g da amostra e esta foi levada à numa temperatura de 800 °C durante 3h para garantir a combustão completa. Após esse período, os cadinhos foram colocados no dessecador para resfriar. Após isso, foi iniciada a pesagem dos cadinhos com as cinzas. A quantificação de cinzas das amostras foi calculada através da Equação 3.

$$C_z = \frac{(m_{2c} - m_{1c})}{(m_a * 100)} \quad (3)$$

O teor de carbono fixo é uma medida indireta que relaciona o teor de materiais voláteis e de cinzas. Foi determinada em (%) conforme a Equação 4.

$$C_f = 100 - M_v + C_z \quad (4)$$

4.1.4 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando uma balança SHIMADZU, modelo DTG - 60H, conforme Figura 5. Foi pesado 10 mg da amostra e a análise térmica foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em uma faixa de temperatura de 25 °C a 1000 °C, sob atmosfera inerte de nitrogênio, numa vazão de 40 mL/min. Esta análise é realizada com o intuito de verificar a variação da massa das amostras em função do aumento da temperatura ou tempo, empregando uma taxa de aquecimento pré-estabelecida.

Figura 5 – Balança para análise termogravimétrica



Fonte: Autor, 2023

4.1.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

As análises de FTIR serão realizadas num equipamento modelo IRPrestige-21, Figura 6, com região de varredura que abrangeu de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , transmitância de 50 scans, utilizando pastilhas de KBr como agente dispersante. O objetivo desta análise é de verificar a existência de grupamentos funcionais na superfície das biomassas em questão.

Figura 6 – Equipamento de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier

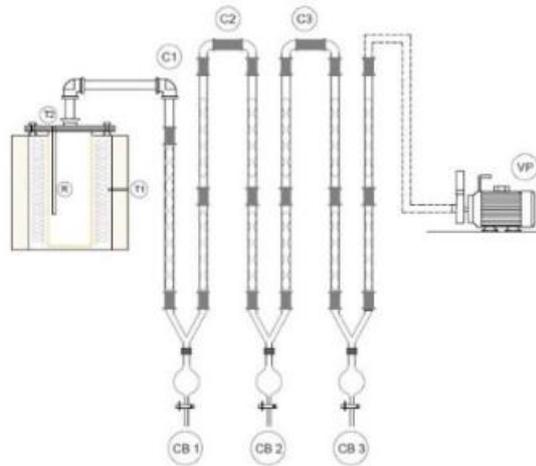


Fonte: Autor, 2023

4.2 Pirólise

O eucalipto sp. foi submetido a pirólise à vácuo, utilizando para isso um reator tubular de aço inoxidável, com 51,2 cm de altura, diâmetro interno de 7,89 cm e flange de 19,7 cm, m forno tubular modelo JUNG LT6 2010 de 1kW de potência revestido por uma manta térmica, com controlador de temperatura e taxa de aquecimento, JUNG J400, modelo 6.2010 de 2,5 kW. Havia um sistema de condensação em série constituído por 4 condensadores de vidro ligados em série e resfriados por meio de um banho termostático, modelo TECNAL TE-18, a fim de condensar os gases do processo que são coletados em kitassatos de vidro conectados na parte inferior dos condensadores. O vácuo do sistema era promovido pela bomba de vácuo FANEM, modelo 089 Cal, numa pressão negativa de 20 kPa. Um sistema de filtração na saída dos condensadores garantia a sucção de gotículas do produto líquido para a bomba, Figura 7.

Figura 7 – Unidade experimental da pirólise a vácuo



FONTE: Oliveira, 2020

As condições de processo foram temperaturas de 400 e 600 °C, taxa de aquecimento de 10 e 50 °C.min⁻¹ e tempo de residência de 2h. A temperatura do banho termostático para o resfriamento dos condensadores será de 5°C. A massa inicial de cada experimento foi de 400 g de biomassa. Para a obtenção do quantitativo dos produtos da pirólise, os cálculos do rendimento em massa para os produtos sólido, líquido e gasoso serão obtidos conforme as Equações 5, 6 e 7.

$$R_{\text{sólido}} = \frac{(m_{\text{carvão}})}{(m_{\text{inicial}})} \times 100 \quad (5)$$

$$R_{\text{líquido}} = \frac{(m_{\text{óleo}})}{(m_{\text{inicial}})} \times 100 \quad (6)$$

$$R_{\text{gasoso}} = 100 - (R_{\text{sólido}} + R_{\text{líquido}}) \quad (7)$$

4.3 Ativação do *biochar*

A ativação química dos *biochars* de eucalipto foi realizada semelhante a mesma metodologia utilizada por ALMEIDA (2021), utilizado carbonato de potássio (K₂CO₃). A

relação das massas de *biochar* e agente ativador foi 1:3, utilizando para este ensaio 6 g de *biochar* e 18 g de K_2CO_3 . Foi adicionado 10 mL de água destilada a mistura, mantendo-a sob agitação por 12 h a temperatura ambiente. O material foi posteriormente levado a estufa, modelo LT 100 CR, para secagem a $110^\circ C$, com agitações periódicas para evitar a formação de cinzas. Após a remoção do maior conteúdo de água da mistura, esta foi colocada no reator na temperatura de $500^\circ C$ na taxa de aquecimento de $10^\circ C \cdot min^{-1}$, em atmosfera inerte e tempo de residência de 1h. após a ativação, o conteúdo de K_2CO_3 foi removido com água destilada até que a água de lavagem apresentasse o pH neutro (6-7).

4.4 Caracterização do *biochar*

Após o processo de pirólise o *biochar* foi caracterizado com o intuito de identificar a estrutura do material e para podermos conseguir estabelecer uma comparação entre a estrutura porosa do *biochar* e do carvão ativado. Para a caracterização do *biochar* foram realizadas as seguintes análises: MEV, DRX e BET.

4.4.1 MEV – Microscopia eletrônico de varredura

A morfologia do material bem como a composição elementar na sua superfície foi analisada em microscópio eletrônico de varredura modelo LEO Electron Microscopy/Oxford (Cambridge, Inglaterra). O recobrimento metálico de ouro foi realizado no equipamento Sputter Coater EMITECH, modelo K450 (Kent, Reino Unido) com a espessura da camada de Au estimada em 200 \AA .

4.4.2 BET

Para as isotermas de adsorção de nitrogênio, as análises foram realizadas no instrumento Micromeritics ASAP 2020 (Sistema de Área de Superfície Acelerada e Porosimetria). Para o pré-tratamento da amostra para limpeza e retirada de umidade, os parâmetros empregados foram temperatura de $300^\circ C$ por 3h, num vácuo de $<10^{-3}$ mmHg sobre as amostras. A determinação da área superficial, diâmetro de poros e volume de poros foram realizadas pelo método BET.

4.5 Caracterização do carvão ativado

Após a ativação do carvão, este recebeu o nome de carvão ativado e foi caracterizado com o intuito de melhor identificar a estrutura do material. Para a caracterização do carvão ativado foram realizadas as análises de MEV, BET, FTIR, DRX, análise imediata e análise elementar.

Todas as análises realizadas no carvão ativado seguiram os procedimentos já citados nessa metodologia.

4.6 Teste de afinidade com a hidroxicloroquina

O teste de afinidade da solução de hidroxicloroquina com o carvão ativado foi realizado para testar se ocorre a adsorção do contaminante utilizando o carvão ativado do eucalipto, foram colocados 25 mL da solução de hidroxicloroquina em contato com 0,025 g de carvão ativado por 120 minutos, e realizou-se a leitura no espectrofotômetro no comprimento de onda de 340 nm.

4.7 Cinética de adsorção

Para obtenção da cinética de adsorção foi utilizada uma incubadora shaker, sendo adicionados 25 mL da solução de hidroxicloroquina, nas concentrações de 20, 40 e 60 mg/L, com 0,025 g de carvão ativado, em diferentes intervalos de tempo (0 a 120 min). Após o tempo pré-determinado, foi retirada uma alíquota da solução (sem o adsorvente), e realizou-se a leitura no espectrofotômetro no comprimento de onda de 340 nm. Os modelos foram previstos segundo as Equações 8 e 9.

Modelo de pseudo-primeira ordem

$$\frac{d_{qt}}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Modelo de pseudo-segunda ordem

$$\frac{d_{qt}}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

4.8 Isoterma de adsorção

Os experimentos de isoterma de adsorção foram realizados, em triplicata, utilizando 0,025g de carvão ativado, em contato com 25 mL de solução de hidroxicloroquina durante 120 minutos. Manteve-se a agitação constante na incubadora shaker em diferentes temperaturas (30, 40 e 50 °C). A faixa de concentração foi variada de 20 a 100 mg/L.

Após o tempo pré-determinado, foram retiradas alíquotas, sem a presença do adsorvente, e realizou-se a leitura no espectrofotômetro no comprimento de onda de 340 nm. Os modelos de isoterma foram previstos segundo as Equações 10 e 11.

Isoterma de Freundlich

$$q_e = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

Isoterma de Langmuir

$$q_e = \frac{K_L q_{máx} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

5 RESULTADOS

Nesta seção foi possível avaliar as características dos cavacos de eucalipto e os aspectos dessa biomassa após o processo de pirólise à vácuo em diferentes temperaturas e taxas de aquecimento. Ademais, foi realizada a avaliação das características do carvão após o processo de ativação química.

5.1 Caracterização dos cavacos de eucalipto

5.1.1 Densidade aparente

De acordo com Beline (2008), a densidade aparente dos cavacos de eucalipto é citada como 0,432 g/cm³. No entanto, após a análise, foi obtido um valor ligeiramente menor de 0,33 g/cm³, comparado ao valor reportado pela autora. Vários fatores podem influenciar as características da madeira, e embora a densidade seja uma propriedade hereditária crucial para a qualidade da biomassa, diversos elementos podem afetar essa característica. Fatores como temperatura, precipitação, textura do solo, crescimento e formação da madeira desempenham papéis significativos na compreensão das influências sobre as características do material (COSTA et al, 2020).

5.1.2 Análise elementar

Através da análise elementar, foi possível obter os resultados da composição elementar dos cavacos de eucalipto, que expressa os valores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O) presentes na biomassa estudada, tais valores estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Análise elementar dos cavacos de eucalipto

C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
44,75	6,157	0,034	49,06

Fonte: Autor, 2023

O mapeamento dos constituintes químicos inorgânicos na biomassa é crucial devido ao papel fundamental desses elementos na formação dos polímeros essenciais, como celulose, hemicelulose e lignina. A identificação precisa desses componentes é essencial para entender as propriedades e o comportamento da biomassa em processos específicos. A presença de altos teores de carbono elementar, por exemplo, indica níveis mais elevados de lignina, sugerindo uma propensão à formação de produtos sólidos durante processos pirolíticos. Por outro lado, teores elevados de oxigênio estão associados à presença de umidade e também de holocelulose (celulose + hemicelulose). Esses componentes têm a tendência de se decompor, originando compostos voláteis e compostos oxigenados, tais como aldeídos, fenóis e cetonas (MACEDO, L. A. DE; ROUSSET, P. L. A.; VALE, A., 2014).

Através da análise elementar, notou-se que os cavacos de eucalipto apresentaram quantidade considerável de carbono elementar (44,75%), importante para a produção de carvão em processos de pirólise e 49,06% de oxigênio elementar que está associado ao conteúdo de voláteis da biomassa.

5.1.3 Análise imediata

Para a análise imediata foram realizadas as análises de umidade, teor de cinzas, voláteis e carbono fixo.

O teor de umidade foi (6,69%) pouco inferior ao valor encontrado por Heiradi et. al. (2014) e Veiga et al. (2017), sendo este um resultado satisfatório, uma vez que um alto conteúdo de água favorece a formação de produto líquido, além disso um alto teor de água livre exige um maior gasto energético para a realização do processo de degradação térmica.

É recomendado um baixo teor de cinzas da biomassa para garantir o um carvão com maior poder calorífico, assim o resultado obtido foi de 2,60% para os cavacos de eucalipto.

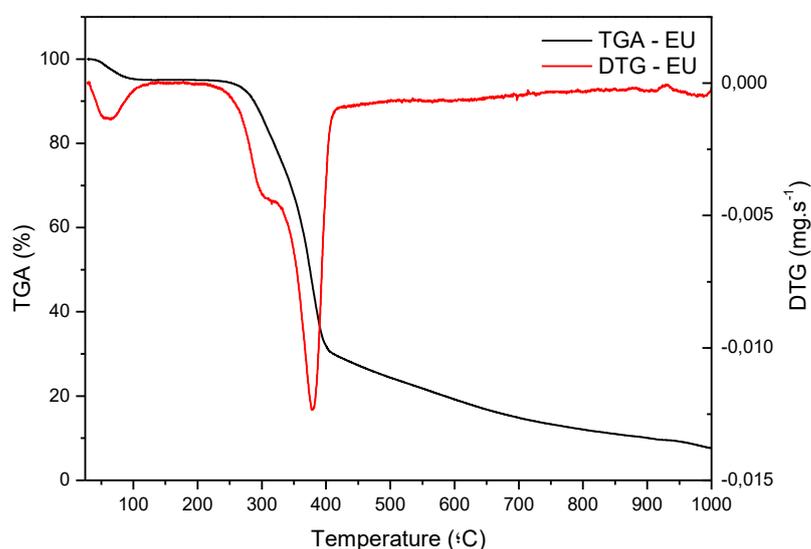
O teor de voláteis está relacionado com os componentes da biomassa que volatilizaram no processo de degradação térmica e para os cavacos de eucalipto identificou-se um teor de 76,35%, um pouco inferior ao resultado de (HEIDARI et al. 2014; VEIGA et al., 2017).

O teor de carbono fixo avalia quanto da biomassa processada resultará em produto sólido (*biochar*), segundo (MEILI et al., 2019). Para a biomassa em questão, o teor de carbono fixo obtido foi de 21, 05%, abaixo do teor apresentado por (HEIDARI et al., 2014) e acima do valor apresentado por (VEIGA et al., 2017), para mesma biomassa. Esta diferença pode estar associada às espécies de eucalipto ou ao tipo de material processado: toras, cavacos envelhecidos, cavacos novos.

5.1.4 Análise termogravimétrica

A degradação dos cavacos de eucalipto pode ser observada na Figura 8 por meio da análise termogravimétrica e a derivada.

Figura 8 – Análise termogravimétrica dos cavacos de eucalipto



Fonte: Autor, 2023

Observando o perfil de perda de massa com o aumento da temperatura, foi possível perceber três estágios de perda para os cavacos de eucalipto, onde nas proximidades de 100 °C houve uma perda de cerca de 5% referente a umidade absorvida pela amostra. Esse valor pode

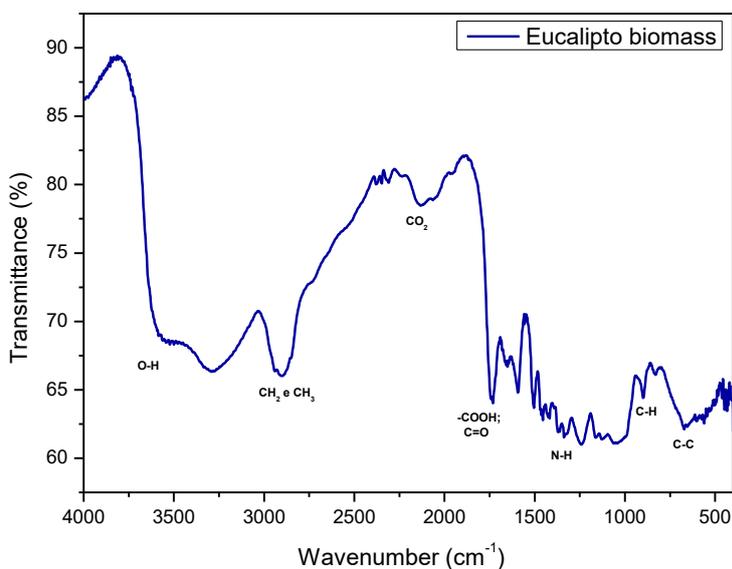
ser confirmado pela análise de umidade realizada, em que, obtemos um valor de 6,69% de umidade. Segundo Paradela (2012), a hemicelulose é primeiro componente a se decompor entre 200 a 260°C, em seguida temos a degradação da celulose nas temperaturas entre 240 a 350°C e por último a lignina começa a ser degradada entre 280 a 500°C.

A perda de massa mais expressiva ocorreu no segundo pico entre 250 e 400 °C, com perda de aproximadamente 60%, associada a desvolatilização exotérmica da hemicelulose e da lignina. Após 400 °C houve um perfil de perda menos acentuada, provavelmente relacionada a decomposição de lignina, com cerca de 15 % e a estabilização curva ocorre nas proximidades de 900 °C. A partir da curva termogravimétrica foram determinadas as temperaturas de pirólise para este estudo sendo definidas as temperaturas de 400 °C e 600 °C com taxas de aquecimento de 10 e 50 °C/min, respectivamente.

5.1.5 Espectroscopia de infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR)

Após a análise de FTIR foi obtido um espectro de infravermelho, Figura 9, em que é possível identificar os grupos funcionais presentes na superfície do material em estudo, cavacos de eucalipto.

Figura 9 – Espectro de infravermelho dos cavacos de eucalipto



Fonte: Autor, 2023

Como pode ser visto na Figura 9, percebe-se vibração em 3579,50 cm⁻¹, indica uma ligação do tipo O-H, provavelmente relacionada a presença de umidade (AHMAD, et al., 2012).

Outro autor como (KIM et al.,2013) sugere que as vibrações de estiramento OH podem estar relacionadas também a fenóis decorrentes da degradação da hemicelulose e da celulose.

A banda em 2882,99 cm⁻¹ foi atribuída ao estiramento -CH, mais precisamente CH₂ e CH₃, semelhante ao comprimento identificado por Chen et al (2011). O pico 1729,13 cm⁻¹, representa provável estiramento da ligação éster C=O, descrito por Silverstein (2007) como sendo ésteres fenólicos. Para as bandas de 1600-1400 cm⁻¹ pode ser atribuído a presença do estiramento C=C referente a anéis aromáticos presentes em cetonas conjugadas, segundo (GHOSH et al, 2011). Para esse trabalho foi encontrado na banda 1509,48. As bandas de adsorção em 1262,76, segundo Silverstein (2007) podem estar relacionadas a presença de grupamento amina. A banda localizada entre 900 e 690 cm⁻¹ foi 894,94 e segundo Kim et al (2013) está relacionada ao desdobramento de aromáticos C-H comuns em estruturas de hemicelulose e lignina. Por fim, as bandas entre 700 e 400 cm⁻¹ foram referentes a estiramentos C-C presente na lignina, apresentando 663,79 (NASCIMENTO et al., 2012).

5.2 Pirólise

Após a degradação térmica dos cavacos de eucalipto foi possível realizar a avaliação do rendimento dos subprodutos gerados ao final do processo de pirólise, essa avaliação foi importante para verificar a eficiência do processo à vácuo para geração de *biochar*, fração líquida e fração gasosa. Os rendimentos foram obtidos por balanço da biomassa e os resultados estão expressos na Tabela 2.

Tabela 2 – Rendimento dos produtos de pirólise à vácuo dos cavacos de eucalipto.

	Fração sólida (%)	Fração líquida (%)	Fração gasosa (%)
BCEU 400-10	30,25±0,220	44,685±0,915	25,065±0,135
BCEU 600-50	27,68±0,120	56,25±0,350	16,07±0,470

Fonte: Autor, 2023

Fatores como temperatura e taxa de aquecimento influenciam na distribuição e nas características físicas e químicas dos produtos gerados como avaliado por (MEILI, et al., 2019; VIEIRA et al., 2013; SIEBENEICHLER et. al., 2017). Segundo (BRIDGEWATER, 2012), para taxas de aquecimento mais lentas e temperaturas mais amenas, o processo de pirólise favorece a formação de *biochar*, devido à baixa velocidade de decomposição da biomassa. Quando submetida a temperaturas mais elevadas e taxas de aquecimento mais rápidas, ocorre a intensa despolimerização do material sólido que vai formar o produto líquido e os gases não-

condensáveis (GARCIA-PEREZ et al., 2008; VIEIRA, et al., 2013). Esse comportamento pode ser verificado com os cavacos de eucalipto que apresentaram maior rendimento em *biochar* na menor temperatura e menor taxa de aquecimento, como verificado por (SIEBENEICHLER et. al. 2017).

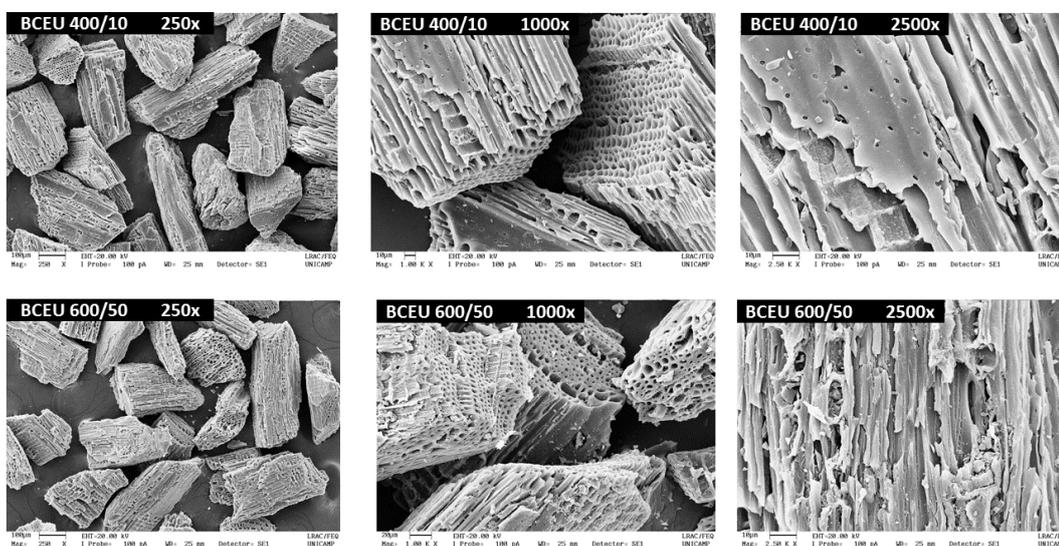
Visando melhorar as propriedades adsorptivas do bichar obtido, o material foi submetido ao processo de ativação química submetendo o *biochar* a altas temperatura, num sistema a vácuo.

5.3 Caracterização dos bioadsorventes

5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura *biochar*

A Figura 10 apresenta imagens da morfologia do *biochar* do eucalipto produzidos a 400 °C na taxa de aquecimento de 10 °C/min e 600 °C a taxa de aquecimento de 50 °C/min dos cavacos de eucalipto com aumentos de 250, 1000 e 2500x.

Figura 10 – Micrografias dos biochars



Fonte: Autor, 2023

Avaliando as micrografias da microscopia eletrônica de varredura dos *biochar* foi possível perceber a modificação da estrutura original da biomassa que passou a apresentar fissuras e poros em toda superfície de carbono. Percebeu-se que o aumento da temperatura pouco influenciou na morfologia de superfície do *biochar* ao passo que ambos adsorventes

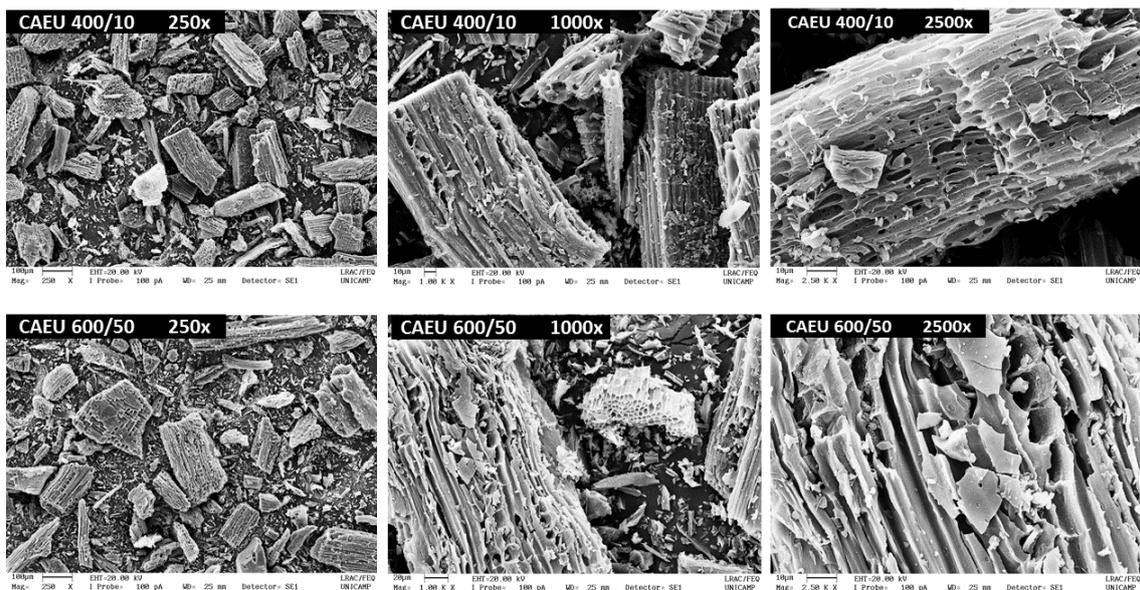
apresentaram eficiência de remoção da hidroxicloroquina relativamente semelhantes, conforme será abordado nas próximas sessões.

O *biochar* possui uma superfície porosa e rica em carbono, dessa forma ele pode trazer benefícios quando aplicado em processos de adsorção (PELLEGRINO, 2021). Ainda assim pode ser realizadas modificações na superfície do carvão com o intuito de aumentar a capacidade de remoção de poluentes. Nesse sentido, pode-se realizar a ativação desse *biochar* com a finalidade de aumentar o tamanho dos poros e com isso aumentar a capacidade de adsorção do material trazendo benefícios para a sua aplicação (RENAN et al., 2021). Assim, a adsorção pode ser vista como uma difusão de um determinado soluto na parte interior de um sólido poroso, neste caso o *biochar*, em que ocorre a afinidade entre o soluto e a matriz porosa em determinados sítios específicos (CREMASCO).

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura carvão ativado

A microscopia eletrônica de varredura para o carvão ativado produzidos a partir dos *biochars* 400 °C na taxa de aquecimento de 10 °C/min (BCEU 400/10) e 600 °C a taxa de aquecimento de 50 °C/min (BCEU 600/50). forneceu as imagens presentes na Figura 11.

Figura 11 - Micrografias dos carvões ativados de eucalipto



Fonte: Autor, 2023

Após o processo de ativação o carvão apresentou uma morfologia diferente do *biochar* evidenciando-se o aumento do tamanho dos poros e camadas subjacentes mais expostas, melhorando a porosidade do carvão. Entretanto, o aumento da temperatura e taxa de aquecimento reduziu o aspecto poroso do carvão, diferente do resultado indicado por (Brodowski et al., 2005; ZHANG; LIU; LIU, 2015) onde essa divergência pode estar associada a utilização de um reator à vácuo. Evidentemente os carvões ativados apresentaram morfologia mais porosa frente aos *biochars*, sugerindo uma área superficial mais expressiva para o material ativado com maior capacidade de adsorção e retenção de água (LEHMANN et al., 2003).

5.3.3 Análise elementar carvão ativado

Em relação a composição elementar, como pode ser visto nos resultados expostos na Tabela 3, percebe-se que a temperatura de pirólise e a taxa de aquecimento não apresentaram grande influência sobre o quantitativo de CNHO, entretanto, quando comparado com os cavacos, percebe-se que houve um aumento da quantidade de carbono elementar, provavelmente devido à degradação da celulose que levou a perda de grupos oxigenados (NIETO-MÁRQUEZ et al., 2014; FIGUEIREDO et al., 2017).

Tabela 3 – Análise elementar do carvão ativado de eucalipto

	CAEU 400/10	CAEU 600/50
C (%)	86,78±0,69	85,33±0,60
H (%)	0,72±0,05	0,843±0,01
N (%)	1,17±0,03	1,058±0,02
S(%)	0,159±0,002	0,157±0,008
O* (%)	11,17±0,60	12,61±0,60

Fonte: Autor, 2023

5.3.4 Análise de superfície pelo método BET

A análise dos bioadsorventes por adsorção de N₂ permitiu a determinação da área superficial específica e da distribuição do tamanho poros pelo método BET. Na Tabela 4 estão apresentados os valores de área superficial (S) para o *biochar* e carvão ativado.

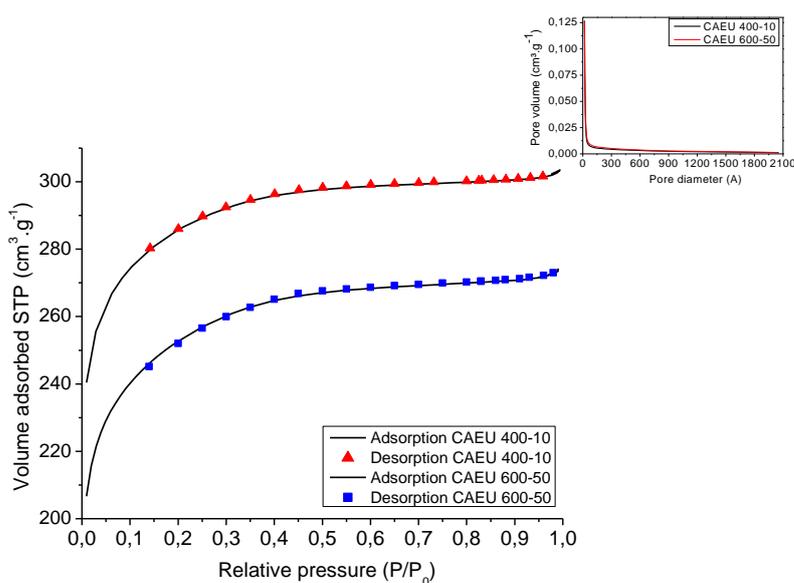
Tabela 4 – Análise textural do biochar e do carvão ativado de eucalipto

S (m ² .g ⁻¹)			
<i>Biochar</i> 400/10	<i>Biochar</i> 600/50	C. ativado 400/10	C. ativado 600/50
15.83	244.60	1.078,62	947,22

Fonte: Autor, 2023

O processo de ativação melhorou a qualidade dos poros, aumentando o diâmetro e ainda área superficial do material, como sugerido por (MOPOUNG, 2008). As áreas obtidas para os carvões ativados foram muito superiores as áreas de *biochar*. Para os carvões ativados, percebeu-se que o aumento da temperatura e da taxa de aquecimento da pirólise pode ter causado o encolhimento da estrutura do carbono ou provocado a obstrução dos poros pelo alcatrão causando a redução na área superficial do material, como sugerido por Kumar & Jena (2016) e Jin et al. (2016). Resultados semelhantes de área superficial de carvão de lignina utilizando como agente ativante o K_2CO_3 , foram obtidos por (SUN et al., 2010; JIN; YU; WU, 2012) que trabalharam com temperatura de ativação mais elevada ($800\text{ }^\circ\text{C}$). Grima-Olmedo et al. (2016) obteve área inferior ($436,51\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) de carvão ativado de eucalipto ativado fisicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$, comparado com o resultado deste trabalho. Ahmed et al. (2019) também avaliaram a área superficial de carvões de eucalipto ativados com $ZnCl_2$ e KOH durante a pirólise numa temperatura de $580\text{ }^\circ\text{C}$, durante 2h, obtendo a maior área para $1185\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Para esta pesquisa, na temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ foi possível obter uma área $1078,62\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ com tempo de ativação de 1h, utilizando K_2CO_3 . A Figura 12 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o carvão ativado de eucalipto nas condições de $400\text{ }^\circ\text{C}$ e $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Figura 12 – Volume adsorvido em função da pressão relativa e representação da relação e de volume de poros e diâmetro de poros dos carvões ativados.



Fonte: Autor, 2023

Ambas as isotermas apresentaram formas semelhantes, sendo classificadas como do tipo I pela IUPAC (1985), que está associada a estruturas microporosas. Percebe-se que para pressões relativa baixas houve uma adsorção mais significativa de N₂ pelo sólido, o que corresponde à adsorção em microporos. Quando comparados os aspectos texturais do *biochar* e do carvão ativado, percebe-se que a ativação gerou uma estrutura mais porosa. Na curva de distribuição de volume de poros em relação ao diâmetro do poro, obtida pelo método BJH, percebeu-se que houve um aumento do volume adsorvido em poros com diâmetros médios menores e houve uma distribuição de poro estreito com intervalo inferior a 100 Å.

5.4 TESTE DE AFINIDADE

Foram avaliadas as afinidades dos bioadsorventes obtidos em diferentes condições de temperatura e taxa de aquecimento e os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Percentual de remoção adsorvida da hidroxiclороquina a 20 ppm

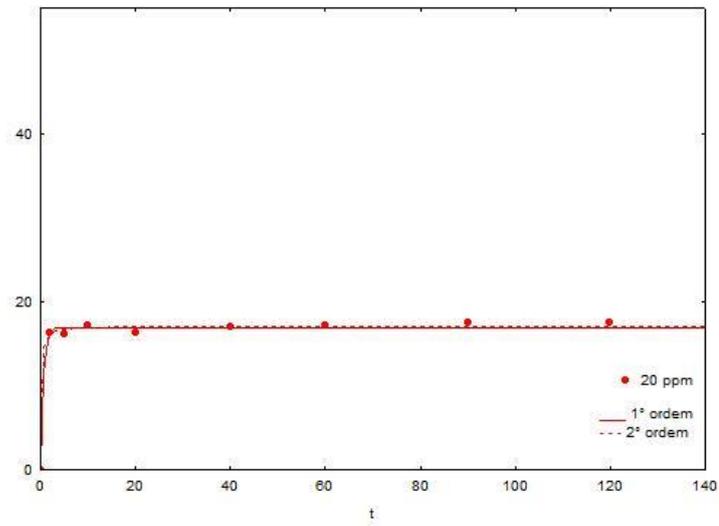
	C. ativado 400/10	C. ativado 600/50
%remoção	87,06	84,13

Fonte: Autor, 2023

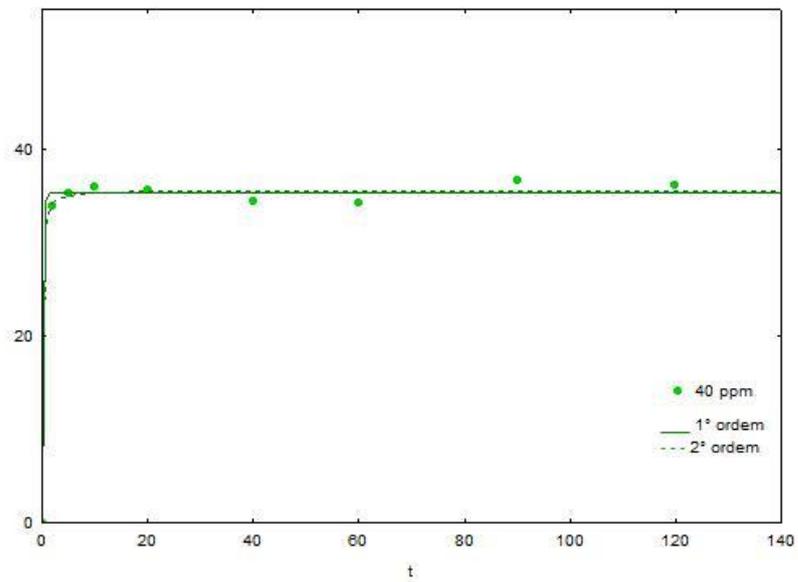
O efeito da ativação na resposta do percentual de remoção dos biomateriais ficou muito evidente, sobretudo pela abertura dos poros após o processo de ativação e o aumento da área superficial (NUNES et al, 2009). Dessa forma, os carvões ativados apresentaram uma diferença mínima de 2,93% nos percentuais de remoção para a condição de 400 °C e 10 °C/min e condição de 600 °C e 50 °C/min para a solução de 20 ppm.

5.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção foi determinado com objetivo de mensurar a taxa de adsorção da hidroxiclороquina pelo carvão ativado. As Figuras 13, 14 e 15 evidenciam o efeito do tempo de contato na adsorção do fármaco pelo carvão ativado e são utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para predição do comportamento.

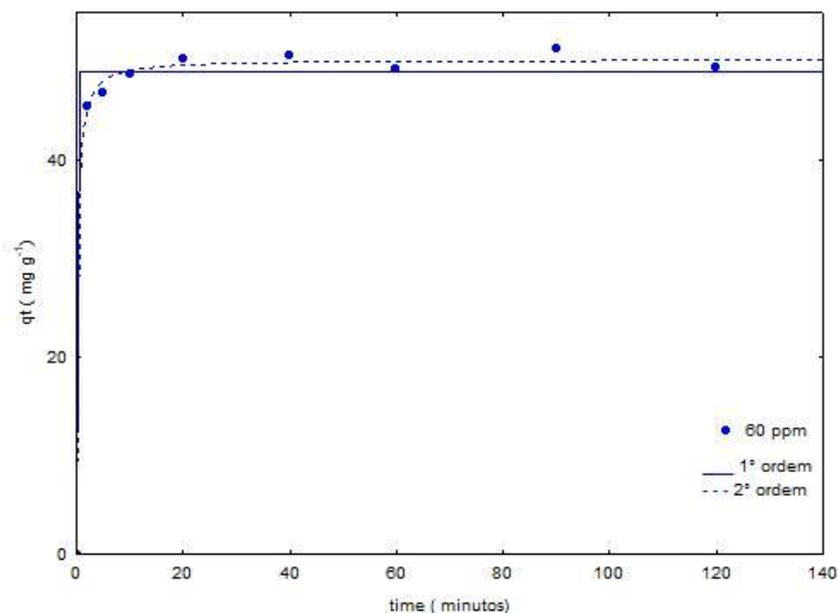
Figura 13 – cinética de adsorção (20 ppm)

Fonte: Autor, 2024

Figura 14 – cinética de adsorção (40 ppm)

Fonte: Autor, 2024

Figura 15 – cinética de adsorção (60 ppm)



Fonte: Autor, 2024

O estudo cinético revelou que o tempo de equilíbrio da reação foi em cerca de 10 minutos e que os ajustes proporcionados pelo modelo pseudo-segunda ordem é o mais adequado para o processo de adsorção da hidroxicloroquina no carvão ativado, em todas as concentrações estudadas, o que permite propor que a interação de cada molécula de hidroxicloroquina com a superfície do carvão ativado ocorre pela ocupação de dois sítios do material (ZANELLA, 2021). Os dados das constantes cinéticas e os valores estatísticos referentes aos ajustes dos modelos estão apresentados na Tabela 6, sendo R^2 , o ajuste do modelo.

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos da adsorção

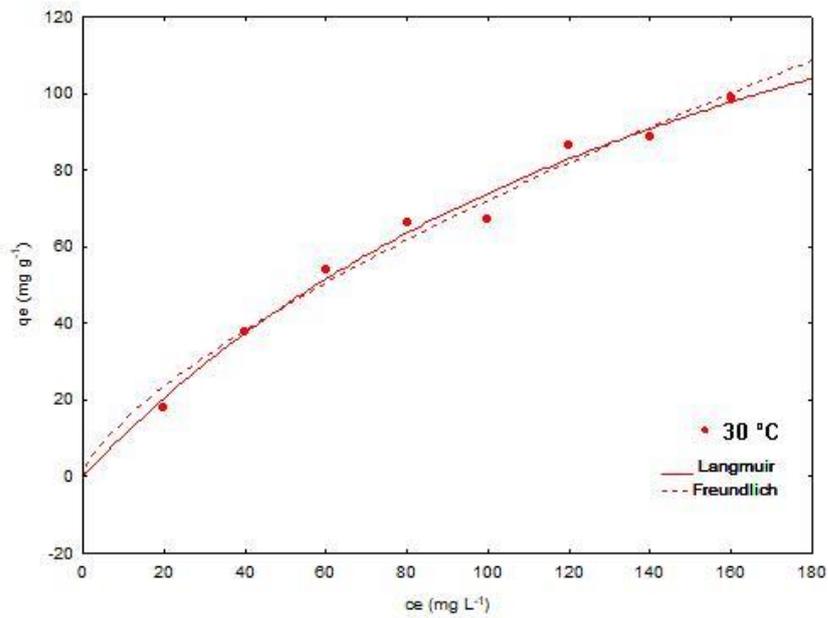
Conc. (ppm)	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
	q_e cal (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e cal (mg/g)	K_2 (min^{-1})	R^2
20	16,9854	1,6327	0,9967	17,1439	0,4548	0,9977
40	35,2906	5,4101	0,9970	35,6294	0,3270	0,9978
60	48,9752	10,6955	0,9936	50,2227	0,0847	0,9987

Fonte: Autor, 2024

Para definir o mecanismo e as características de adsorção foram utilizados modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, a fim descrever os dados de equilíbrio obtidos em duas

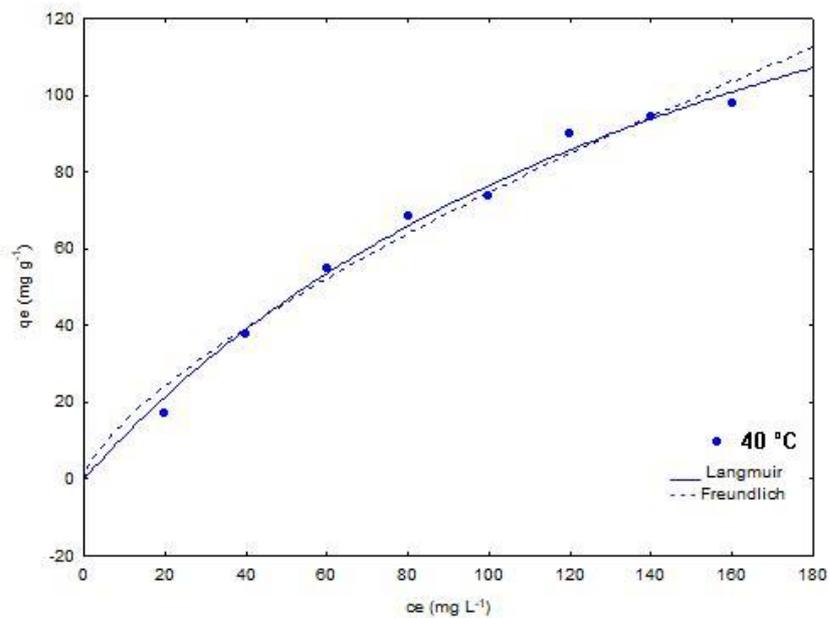
temperaturas diferentes. Os resultados da aplicação dos modelos são apresentados na Figura 16, 17 e 18.

Figura 16 – Isoterma de adsorção (30 °C)

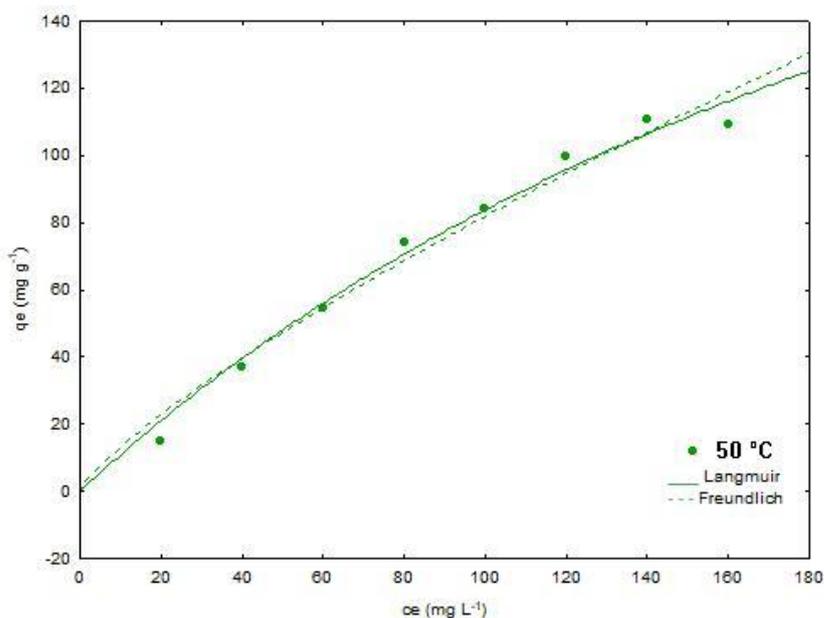


Fonte: Autor, 2024

Figura 17 – Isoterma de adsorção (40 °C)



Fonte: Autor, 2024

Figura 18 – Isoterma de adsorção (60 °C)

Fonte: Autor, 2024

O processo demonstrou que a 50 °C a quantidade adsorvida no equilíbrio demonstrou ser melhor em relação as outras temperaturas. A adequação dos modelos foi avaliada com base nos parâmetros obtidos (K_L , K_f , n) e no coeficiente de correlação (R^2).

O equilíbrio de adsorção é um requisito crucial para a análise de um determinado adsorvente, uma vez que esse equilíbrio acontece quando as taxas de adsorção e dessorção são as mesmas. O modelo de Langmuir desempenha um papel significativo nesse contexto, permitindo a previsão da capacidade máxima de adsorção do material e fornecendo uma descrição precisa do comportamento dos dados experimentais. Segundo o modelo descrito por Freundlich quando o valor de $1/n$ for igual a 1, isso implica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção, observando os valores da Tabela 7, os resultados de $1/n$ não são próximos a 1, ou seja, a adsorção não é linear (NASCIMENTO, 2014).

Tabela 7 - Parâmetros das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas.

MODELOS	PARÂMETROS	30°C	40°C	50°C
	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	210,8845	214,3519	327,3814
Langmuir	K_L (L/mg)	0,0053	0,0055	0,0034
	R^2	0,99182	0,9945	0,9913

	Kf	2,93507	3,0004	2,1421
Freundlich	N	1,4382	1,4332	1,2639
	R ²	0,9885	0,9877	0,9856

Fonte: Autor, 2024

Analisando a Tabela 7, nota-se que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou com os dados de adsorção da hidroxiclороquina em diferentes temperaturas. Segundo Zanella, para a isoterma de Freundlich, um valor de n entre 1 e 10 indica que o processo de adsorção é favorável, quanto maior for o valor de n, mas forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente, o que podemos comprovar com base nos dados expostos na Tabela 7.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, fica evidente que os cavacos de eucalipto representam uma promissora fonte de biomassa para a produção de bioadsorventes com alta eficácia na remoção de fármacos. A ativação física do biochar revelou-se crucial para melhorar a qualidade dos poros e aumentar significativamente as áreas superficiais dos materiais, aprimorando assim a capacidade de adsorção dos contaminantes. Os testes realizados, incluindo análises de BET e testes de afinidade, confirmaram o potencial do carvão ativado obtido, com destaque para o carvão ativado de 400°C/10, que alcançou uma impressionante remoção de 87,06% de hidroxiclороquina.

Adicionalmente, os estudos cinéticos revelaram que o equilíbrio de adsorção foi rapidamente atingido, em cerca de 10 minutos, e a aplicação dos modelos cinéticos demonstrou que o modelo de pseudo-segunda ordem é o mais adequado para descrever o processo de adsorção da hidroxiclороquina no carvão ativado. Esses resultados reforçam a eficácia do carvão ativado na remoção de fármacos de águas residuais contaminadas.

Diante disso, torna-se claro que uma abordagem holística é fundamental para enfrentar os desafios ambientais relacionados aos fármacos presentes nas águas residuais. Isso envolve a implementação de tecnologias avançadas, o estabelecimento de regulamentações mais rigorosas, o aumento da conscientização da comunidade e a continuidade da pesquisa científica. Somente através desse conjunto de medidas poderemos garantir a preservação dos ecossistemas aquáticos e proteger a saúde pública contra os impactos negativos desses contaminantes.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, M. *et al.* Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell derived *biochar* properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*, v. 118, p. 536–544, 2012.
- AHMAD, A. *et al.* A comparative study of the removal of Cr (vi) from synthetic solution using natural biosorbents, *New J. Chem.*, vol. 41, p. 10799–10807, 2017.
- ALINA, D.; CIPRIAN, J.; LAURENT, A. Hydroxychloroquine in systemic and autoimmune diseases: Where are we now?. *Joint Bone Spine*, v. 88, 2021.
- ALMEIDA, A. *et al.* Caffeine removal using activated *biochar* from açai seed (*Euterpe oleracea* Mart): Experimental study and description of adsorbate properties using Density Functional Theory (DFT). *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 9, 2021.
- AWADHESH, K. S. *et al.* “Hydroxychloroquine in patients with COVID-19: A Systematic Review and meta-analysis.”, 2020.
- BELINI; U. L. *et al.* Caracterização da estrutura anatômica, densidade básica e morfologia de cavacos da madeira de *Eucalyptus grandis* para a produção de painéis MDF. *Rev. Árvore* vol.32 no.4, 2008.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v. 38, p. 68–94, 1, 2012.

- BRODOWSKI, S. *et al.* Morphological and chemical properties of black carbon in physical soil fractions as revealed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. *Geoderma*, vol. 128, Issues 1–2, p. 116-129, 2005.
- CHEN, X. *et al.* Adsorption of copper and zinc by *biochars* produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 19, p. 8877–8884, 2011.
- CHEN, X. *et al.* Occurrence and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPS) against COVID-19 in lakes and WWTP – river – estuary system in Wuhan, China. V. 792, 2021.
- COSTA, S. E. L. *et al.* The effects of contrasting environments on the basic density and mean annual increment of wood from Eucalyptus clones. *Forest Ecology and Management*. V. 458, 2020.
- CRESMASCO, M. A. *Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidodinâmicos*. Ed. Blucher, 2012
- DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, v. 129, p. 695–716, 2018.
- DUDUZILE, N. CHARLES, S. W. Covid- 19 vaccines. *Current Opinion in immunology*, v. 71, p. 111-116, 2021.
- ECKERT, C. T. *et al.* Biomassa residual vegetal. *Revista Brasileira de Energias Renováveis Biomassa Residual Vegetal*. n. 3, p. 1–11, 2013.
- FIGUEREDO, N. A *et al.* Characterization of *biochars* from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants. *Revista Ciência Agronômica*, v. 48, n. 3, p. 395-403, jul-set, 2017.
- GARCIA-PEREZ, M. *et al.* Effects of temperature on the formation of lignin-derived oligomers during the fast pyrolysis of Mallee woody biomass. *Energy Fuels*, v.22, p.2022-2032, 2008.
- GAURAV, J.; SHIKHA, T.; MAYANK; RAMARAO, P. Exploring insights of hydroxychloroquine, a controversial drug in covid-19: an update. *Food and chemical toxicology*, v. 151,2021.
- GHOSH, U. *et al.* In-situ Sorbent Amendments : A New Direction in Contaminated. *Environmental Science and Technology*, v. 45, p. 1163–1168, 2011.
- GRIMA, O. C. *et al.* Activated carbon from flash pyrolysis of Eucalyptus residue. V. 2, 2016.
- GUILAINE, J., VÂNIA, C.; VALDEMAR, I. E.; MARTA, O. Overview of relevant economic and environmental aspects of waste-based activated carbons aimed at adsorptive water treatments. *Journal of cleaner production*, v. 344, 2022.

HAN, D.; CHAOQI, W.; WANGYANG, Y.; JIE, H. Tracing COVID – 19 drugs in the environment: Are we focusing on the right environmental compartment?. *Environmental pollution*. V. 339, 2023.

HEBA, GHAZAL. Pharmaceuticals contamination in the environment. *Environmental toxicology and pharmacology*. V. 103, p 104251, 2023.

HEIDARI, A. *et al.* Adsorptive removal of CO₂ on highly microporous activated carbons prepared from Eucalyptus camaldulensis wood: effect of chemical activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, n. 2, p. 579–588, 2014.

JIN, X.; YU, Z.; WU, Y. Preparation of activated carbon from lignin obtained by straw pulping by KOH and K₂CO₃ chemical activation. *Cellulose Chem. Technol.*, vol. 46 (1-2), 79-85, 2012.

JIN, J.W. *et al.* Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in *biochars* derived from municipal sewage sludge. *J. Hazard. Mater*, vol. 320 p. 417- 426, 2016

KUMAR, A.; JENA, H. M. Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄. *Results in Physics*, vol. 6, 2016, p. 651-658.

LEHMANN, J. *et al.* Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer manure charcoal amendments. *Plant Soil* , vol. 249, pp. 343 – 357, 2003.

LEMOS, L. *et al.* Produção de *biochar* a partir da pirólise de resíduos agroindustriais. Simpósio de Engenharia de Produção de Sergipe. Universidade Federal de Sergipe. São Cristovão - SE, 2016.

LIANGLIANG, Fan *et al.* Bio-oil pyrolysis of lignin: Effects of process and upgrading parameters. *Bioresource Technology*, v 241, p. 1118-1126, 2017.

LIU X, LEE D. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters. *Bioresour Technol*, vol. 160, p. 24-31, 2014.

KIM, W. *et al.* Characterization of cadmium removal from aqueous solution by *biochar* produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology*, v. 138, p. 266–270, 2013.

NASCIMENTO, R. *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa universitária, 2014.

MACEDO, L. A. DE; ROUSSET, P. L. A.; VALE, A. T. DO. Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis da torrefação de resíduos vegetais. *Brazilian Journal of Forestry Research*, v. 34, p. 417–424, 2014.

MEILI, L. *et al.* Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) stump *biochar*: Physical/chemical characteristics and dye affinity. *Journal Chemical Engineering Communications*, v. 206, 2019.

MONG, G. R. *et al.* Progress and challenges in sustainable pyrolysis technology: Reactors, feedstocks and products. *Fuel*. V. 324, 2022.

MOPOUNG, S. Surface image for charcoal activated charcoal from banana peel. *Journal of microscopy society of Thailand*, v.22., p. 15-19, 2008.

MORALES, C. A. P.; JOAN, M. R. D.; BOTELLA, N. B. Pharmaceutical compounds used in the COVID-19 pandemic: A review of their presence in water and treatment techniques for their elimination. *Science of the total environment*. V. 814, 2022.

MUHAMMAD, A. S. *et al.* Covid-19 infection: Emergence, transmission, and characteristics of human coronaviruses, V. 24, P. 91-98, 2020.

MUKHERJEE, S.; SINHA, D. Therapeutic options in coronavirus treatment: COVID-19 drug Discovery update. *Coronavirus Drug Discovery*. V. 1, p. 101-135, 2022.

NASR, B.; SONDOS, M.; MOHAMMAD, I. A.; AHMED, B. Degradation of hydroxycloquine by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 402, 2020.

NASCIMENTO, R. F. DO. *et al.* Biomass Adsorbent for Removal of Toxic Metal Ions From Electroplating Industry Wastewater. In: HASAN, D. S. AND S. B. H. (Ed.). . *Electroplating*. Ceará: InTech, p. 101–136., 2012

NASR, B. *et al.* Degradation of hydroxycloquine by electrochemical advanced oxidation processes, V. 402, 2020.

NIETO-MARQUEZ, A. *et al.* Effective Adsorption of Sulfur Dioxide by Activated Carbons Containing Calcium Carbonate from Deinking Paper Sludge. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 53, p. 15620–15628, 2014.

NIPPES, R. P. *et al.* A critical review on environmental presence of pharmaceutical drugs tested for the covid-19 treatment. *Process Safety and Environmental Protection*. V. 152, p. 568-582, 2021.

NOR, W. *et al.* A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 8, p. 5910–5923, 2012.

OLMEDO, G. C. *et al.* Activated carbon from flash pyrolysis of Eucalyptus residue. *Heliyon*. V. 2, 2016.

OSCAR, M. R. N. *et al.* Treatment Technologies for emerging contaminants in water : a review. *Chemical Engineering Journal*. V. 323, p. 361-380, 2017.

PAN, Z. *et al.* The epidemiology, diagnosis and treatment of COVID-19. *International journal of antimicrobial agents*. V. 55, 2020.

PARADELA, F. M. R. Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa. *Dissertação (Doutorado em Engenharia Química)*. Universidade Nova Lisboa. Lisboa - PT. 2012.

- PAREDES, C. A. M.; DÍAZ, J. M. R.; BOTELLA, N. B. Pharmaceutical compounds used in the COVID-19 pandemic: A review of their presence in water and treatment techniques for their elimination, V. 814,2022.
- PELLEGRINO, C. Applications of fast field cycling NMR relaxometry. Annual Reports oh NMR spectroscopy. V. 104, p. 144-188, 2021.
- RENAN, V. *et al.* Biochar role in improving pathogens removal capacity of stormwater biofilters. Advances in chemical pollution, Environmental Management and Protection. V. 7, p. 175-201, 2021.
- SCHRODER, S.; ORTIZ, I.; SAN-ROMÁN, M. Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans (PCDD/Fs) in the electrochemical oxidation of polluted waters with pharmaceuticals used against COVID-19. V. 11, 2023.
- SIEBENEICHLER, E. A. *et al.* Influência de temperatura e taxas de aquecimento na resistência mecânica, densidade e rendimento do carvão da madeira de Eucalyptus cloeziana. Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science) 8(2), p. 82-94, 2017.
- SILVA, J. DE C. E; BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. Endocarpos de babaçu e de macaúba comparados a Madeira de eucalyptus grandis para a produção de carvão vegetal. IPEF, v. 34, p. 31–34, 1986.
- SINGH, R. *et al.* High surface área Eucalyptus wood *biochar* for the removal of phenol from petroleum refinery waswater. Environmental Challeges. V. 5, 2021.
- SUN L, WAN SG, LUO WS. *Biochars* prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: characterization, equilibrium, and kinetic studies. Bioresour Technol, vol. 140, p. 406–413, 2013.
- SUN, Y. *et al.* Production of activated carbon by K₂CO₃ activation treatment of cornstalk lignin and its performance in removing phenol and subsequent bioregeneration. Journal Environ. Technol., p. 31-53, 2010.
- TAO, K.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, v. 57, p. 1126-1140, 2016.
- VEIGA, T. R. L. A. *et al.* Different plant biomass characterizations for *biochar* production. CERNE, v. 23 n. 4, p. 529-536, 2017.
- VIEIRA, R.S. *et al.* Influência da temperatura no rendimento dos produtos da carbonização de Eucalyptus microcorys. Cerne, vol.19, p.59-64, 2013.
- WONG, S. *et al.* Recent advances in applications of activated carbono from biowaste for wastewater treatment: a short review. Journal of cleaner production. V. 175, p. 361-375,2018.
- YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. Elsevier, v. 45, p. 651–671, 2004.
- YIZE, L.; ROHIT, G.; QIAOZHI, Z.;SIMING, Y. Review of *biochar* production via crop residue pyrolysis: Development and perspectives. Bioresource Technology. V. 369,2023.

ZANELLA, I. *et al.* Adsorption of 17 β -estradiol in graphene oxide through the competing methanol co-solvent: experimental and computational analysis. *Journal of molecular liquids*. V. 321, 2021.

ZHANG, J.; LIU, J.; LIU, R. Effects of pyrolysis temperature and heating time on *biochar* obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. *Biossource Technology*, vol. 176, p. 288-291., 2015.

ZHANG, Z. *et al.* Impacts of COVID-19 pandemic on the aquatic environment associated with disinfection byproducts and pharmaceuticals, V. 811, 2022.

ZHENG, A. *et al.* Directional valorization of eucalyptus waste into value-added chemicals by a novel two-stage controllable pyrolysis process. *Chemical engineering journal*, v. 404, 2021.

ZHUHUA, X. *et al.* Insights into the pyrolysis behavior and adsorption properties of activated carbon from waste cotton textiles by FeCl_3 – activation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. V. 582, 2019.