



MARIA ELISA AVILA FARIA

**EFEITO DE ETAPAS DE AQUECIMENTO
SOBRE A OBTENÇÃO DE BIOCARVÕES
DE PSEUDOCAULE DA BANANEIRA PARA
ADSORÇÃO DE TETRACICLINA DE
SOLUÇÕES AQUOSAS**

**LAVRAS-MG
2023**

MARIA ELISA AVILA FARIA

**EFEITO DE ETAPAS DE AQUECIMENTO SOBRE A
OBTENÇÃO DE BIOCÁRVÕES DE PSEUDOCÁULE DA
BANANEIRA PARA ADSORÇÃO DE TETRACICLINA DE
SOLUÇÕES AQUOSAS**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química para obtenção do título de Bacharel.

Prof^ª. Dra. Miriany Avelino Moreira Fernandes
Orientadora

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Coorientador

**LAVRAS-MG
2023**

MARIA ELISA AVILA FARIA

**EFEITO DE ETAPAS DE AQUECIMENTO SOBRE A
OBTENÇÃO DE BIOCÁRVÕES DE PSEUDOCÁULE DA
BANANEIRA PARA ADSORÇÃO DE TETRACICLINA DE
SOLUÇÕES AQUOSAS**

**EFFECT OF HEATING STEPS ON OBTAINING BANANA
PSEUDOSTEM BIOCHARS FOR TETRACYCLINE
ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

Monografia apresentada à Universidade
Federal de Lavras, como parte das
exigências do Curso de Química para
obtenção do título de Bacharel.

Aprovada em 06 de setembro de 2023
Dr. Guilherma Max Dias Ferreira – DQI-UFLA
Dr. Fabiano Magalhães – DQI-UFLA
Dra. Evanise Silva Penido – DQI-UFLA

Prof^a. Dra. Miriany Avelino Moreira Fernandes
Orientadora

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Coorientador

**LAVRAS-MG
2023**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Elizabeth e Carlos, pelos anos de apoio, força e paciência, principalmente por nunca perderem a fé no meu potencial, por todo amor, carinho e dedicação, que foram essenciais na minha caminhada até aqui.

A minha irmã Carla, que sempre cuidou e esteve do meu lado, nunca me deixou desamparada, mesmo que a presença fosse em oração. Ao meu irmão Lucas e cunhada Letícia, por todo o apoio, carinho e amor, principalmente pelo dom da vida do meu sobrinho José. Vocês são meu exemplo de luta e perseverança!

A minha falecida avó, Carlota, por todos os ensinamentos preciosos, cuidado e amor transmitidos ao longo desses anos. A minha prima Maria Clara por todo companheirismo, carinho e experiências que adquirimos ao longo de 20 anos de amizade.

Ao meu namorado João Antonio, por todo amor, companheirismo e paciência ao longo do nosso tempo juntos, por todas as contribuições a este trabalho e principalmente força transmitida.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Miriany Avelino Moreira Fernandez por todos os ensinamentos, desde minha primeira iniciação científica, até o final deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira, pela orientação, disponibilidade e principalmente ter abraçado o projeto e contribuído com sua experiência e incentivo.

A Prof^a Dr. Evanise Silva Penido, por todas as vezes que me ajudou no laboratório, por aceitar participar desta banca examinadora e pelas contribuições ao projeto.

Ao Prof. Dr. Fabiano Magalhães, pela disponibilidade de participar desta banca examinadora e contribuições ao projeto.

A Universidade Federal de Lavras (UFLA) e Departamento de Química (DQI) pela oportunidade de formação acadêmica.

Aos colegas do grupo MatIS e Laboratório de Química Inorgânica, por todo apoio e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu padrinho de curso, Pedro, por todos esses anos de altos e baixos, mas sempre com a amizade e vínculo inquebrável.

As minhas amigas Milena, Lorena e Emilly, por tudo que passamos juntas, por todas as fases que vivemos e pela amizade que perdura mesmo com a distância física. Aos meus amigos João e Pedrinho, por todo companheirismo.

A todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para minha formação, muito obrigada!

*“Sometimes we must grow stronger and
You can't be stronger when I'm gone
When I'm here, no longer
You must be stronger and
If I could be with you tonight
I would sing you to sleep
Never let them take the light behind your
eyes”*

(My Chemical Romance)

RESUMO

A geração de resíduos pelo cultivo da banana impulsiona a busca por formas de aproveitamento da biomassa, principalmente com aplicações para remediação ambiental. Materiais adsorventes, como os biocarvões, são uma alternativa viável e de baixo custo para descontaminação de corpos hídricos contendo diversos contaminantes, sobretudo fármacos. O presente trabalho teve como objetivo produzir e avaliar o desempenho de biocarvões do pseudocaule da bananeira, obtidos com ou sem patamares de aquecimento e pré-modificação, como adsorventes para a remoção do fármaco tetraciclina de soluções aquosas. Inicialmente, as temperaturas de degradação das frações lignocelulósicas foram avaliadas por TGA, definindo os patamares de pirólise em duas temperaturas, 215 a 400°C. Os biocarvões (BPC) foram caracterizados por meio de análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e número de grupos ácidos e básicos. A capacidade inicial de adsorção dos biocarvões em água sem ajuste de pH foi analisada, e somente os pré modificados foram utilizados para os ensaios posteriores específicos de adsorção. Os efeitos dos patamares de aquecimento, tempo de equilíbrio e concentração inicial de adsorvato sobre a quantidade do fármaco adsorvida foram investigados na presença de tampão R-B ($\text{pH} = 6,0$). Análise de FTIR indicou a presença de grupos $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ e $-\text{COC}$ na superfície dos materiais. Além disso, os biocarvões apresentaram $\text{pH}_{\text{PCZ}} > 9,0$ e aumento no número de funções básicas, o que sugere composição alcalina. A capacidade máxima de adsorção, sem a presença de tampão, foram obtidas para BPC(215-400)M e BPC(400)M, com q_e de 69 e 35,4 mg g^{-1} , respectivamente. O tempo de equilíbrio para BPC(215-400)M e BPC(400)M foi alcançado com 12 e 18h, respectivamente, ambos se ajustaram ao modelo de pseudo-segunda ordem. O modelo de Freundlich se ajustou melhor às isotermas e indica que os sítios de adsorção na superfície dos biocarvões são distintos. O estudo da metodologia de pirólise com duas temperaturas resultou na produção de um material com características promissoras para adsorção de tetraciclina de soluções aquosas. Por fim, faz-se necessário o emprego de técnicas de otimização na produção do material para aumentar a eficácia na remoção de tetraciclina.

Palavras-chave: Adsorventes; Resíduos agroindustriais; Efluentes; Fármacos; Descontaminação ambiental.

ABSTRACT

The generation of waste from banana cultivation drives the search for ways to utilize biomass, especially for environmental remediation applications. Adsorptive materials, such as biochars, are a viable and low-cost alternative for decontaminating water bodies containing various contaminants, especially pharmaceuticals. The present study aimed to produce and evaluate the performance of biochars derived from banana pseudostems, obtained with or without different heating steps and pre-modification as adsorbents for removing the pharmaceutical compound tetracycline from aqueous solutions. Initially, the degradation temperatures of lignocellulosic fractions were assessed using TGA, defining pyrolysis levels at two temperatures, 215 to 400 °C. The biochars (BPC) were characterized through Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis, point of zero charge (pH_{PCZ}) measurements, and the determination of acidic and basic groups. The initial adsorption capacity of biochars in untreated water was analyzed, and only the pre-modified ones were used for specific subsequent adsorption assays. The effects of heating levels, equilibrium time, and initial adsorbate concentration on the amount of adsorbed pharmaceutical were investigated in the presence of R-B buffer ($\text{pH} = 6.0$). FTIR analysis indicated the presence of -OH, -COOH, and -COC groups on the material surfaces. Furthermore, the biochars exhibited a $\text{pH}_{\text{PCZ}} > 9.0$ and an increase in the number of basic functional groups, suggesting an alkaline composition. The maximum adsorption capacities in the absence of buffer were obtained for BPC(215-400)M and BPC(400)M, with q_e values of 69 and 35.4 mg g^{-1} , respectively. The equilibrium time for BPC(215-400)M and BPC(400)M was achieved at 12 and 18 hours, respectively, both fitting the pseudo-second order model. The Freundlich model provided a better fit to the isotherms, indicating distinct adsorption sites on the biochars surfaces. The study examined the pyrolysis methodology with two different temperatures in the production of a material with promising characteristics for the adsorption of tetracycline from aqueous solutions. Finally, it is necessary to employ optimization techniques in the material production process to enhance its effectiveness in removing tetracycline.

Keywords: Adsorbents; Agro-industrial waste; Effluents; Pharmaceuticals; Environmental remediation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formatos possíveis para isotermas de adsorção.	23
Figura 2 - Mecanismos de transporte para a cinética de adsorção.	26
Figura 3 - Número de publicações no período de 2012 a 2023 relacionadas a patamares de aquecimento na produção de biocarvões na base Web of Science.	31
Figura 4 - Possível rota de deposição dos fármacos no meio ambiente.	35
Figura 5 - Estrutura química da molécula de TC e constantes de dissociação ácida.	38
Figura 6 - Espécies da Tetraciclina em solução com diferentes valores de pH.....	39
Figura 7 - Produção das biomassas in natura e modificada do pseudocaule da bananeira.	42
Figura 8 - Produção dos biocarvões a partir das biomassas in natura e modificada do pseudocaule da bananeira.	43
Figura 9 - Curva termogravimétrica (TGA, esquerda, linha preta) pela sua derivada (DTG, direita, linha vermelha) do pseudocaule da bananeira in natura em granulometria 60 mesh.....	49
Figura 10 - Micrografias do BPC(400) (esquerda) e BPC(215-400) (direita).	51
Figura 11 - Micrografias do BPC(400)M (esquerda) e BPC(215-400)M (direita).	52
Figura 12 - Composição elementar dos biocarvões (a) BPC(400) (b) BPC(400)M (c) BPC(215-400) (d) BPC(215-400)M.....	54
Figura 13 - Espectro de FTIR para a biomassa in natura, BPC(400), BPC(215-400), BPC(400)M e BPC(215-400)M.	56
Figura 14 - pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para os biocarvões.....	58
Figura 15 - Curvas de titulação condutimétrica para o experimento controle e biocarvões (a) BPC(400) (b) BPC(400)M (c) BPC(215-400) (d) BPC(215-400)M.	59
Figura 16 - Porcentagem de remoção de tetraciclina para os biocarvões do pseudocaule da bananeira.	61
Figura 17 - Espectro no ultravioleta para tetraciclina a 25 mg L ⁻¹ em diferentes valores de pH.	62
Figura 18 - Curva analítica em dois comprimentos de onda (357 e 276 nm) para a tetraciclina	64
Figura 19 - Efeito do pH na adsorção de tetraciclina para os biocarvões (a) BPC(400)M (b) BPC(215-400)M.	65

Figura 20 - Cinética de adsorção de tetraciclina (a) BPC(215-400)M (b) BPC(400)M e ajustes no modelo de difusão intraparticula (c) BPC(215-400)M (d) BPC(400)M	67
Figura 21 - Ajuste para as isotermas de adsorção de tetraciclina pelos biocarvões (a) BPC(215-400)M (b) BPC(400)M.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição (%) química de materiais lignocelulósicos.....	18
Tabela 2- Uso do pseudocaule da bananeira como precursor de materiais adsorventes para remoção de contaminantes.....	21
Tabela 3 - Concentrações médias em diferentes condições para antibióticos (Continua).....	36
Tabela 3 - Concentrações médias em diferentes condições para antibióticos (Conclusão).	23
Tabela 4 - Reagentes aplicados nos ensaios experimentais.....	41
Tabela 5 - Faixas de temperatura da curva de análise em relação aos quatro eventos de decomposição térmica para o pseudocaule da bananeira in natura.	50
Tabela 6 - Composição elementar da superfície dos biocarvões.....	53
Tabela 7 - Valores de grupos ácidos e básicos da superfície dos biocarvões.....	60
Tabela 8 - Comprimento de onda em diferentes valores de pH para TC.	63
Tabela 9 - Parâmetros de ajuste para os modelos de PPO, PSO e Difusão intrapartícula (Continua).....	67
Tabela 9 - Parâmetros de ajuste para os modelos de PPO, PSO e Difusão intrapartícula (Conclusão).....	68
Tabela 10 - Ajustes de isoterma de adsorção para TC nos biocarvões BPC(215-400)M e BPC(400)M (Continua).	70
Tabela 10 - Ajustes de isoterma de adsorção para TC nos biocarvões BPC(215-400)M e BPC(400)M (Conclusão).....	71

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Constante de taxa de difusão intrapartícula, mg g^{-1}
C_o	Concentração inicial, em mg L^{-1}
C_e	Concentração no equilíbrio, em mg L^{-1}
C_f	Concentração final, em mg L^{-1}
K	Constante de equilíbrio de adsorção, em L g^{-1}
K_1	Constante de taxa de adsorção do modelo de pseudoprimeira ordem, em min^{-1}
K_2	Constante de taxa de adsorção do modelo de pseudossegunda ordem, em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$
K_{dif}	Constante de taxa de adsorção do modelo de difusão intrapartícula, em $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$
K_F	Constante de Freundlich, em $(\text{mg g}^{-1})/(\text{mg}^{-1})^{1/n}$
K_L	Constante de Langmuir no equilíbrio, em L mg^{-1}
m	Massa de adsorvente, em g
n	Constante da isoterma de Freundlich
q_1	Quantidade adsorvida no equilíbrio no modelo de pseudoprimeira ordem, em mg g^{-1}
q_2	Quantidade adsorvida no equilíbrio no modelo de pseudossegunda ordem, em mg g^{-1}
q_{ad} / q_t	Quantidade do adsorvato retido na fase sólida, em mg g^{-1}
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio, em mg g^{-1}
q_{max}	Quantidade máxima adsorvida, em mg g^{-1}
R^2	Coefficiente de determinação
t	Tempo, em min
V	Volume, em L

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

BC	Biocarvão
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BPC	Biocarvão do pseudocaule da bananeira
Cepea	Centro de estudos avançados em economia aplicada
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto
ABIB	Associação Brasileira das Indústrias de Biomassa
FDA	Food and Drug Administration
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICTQ	Instituto de Ciência Tecnologia e Qualidade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PE	Poluentes emergentes
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH _{PCZ}	Ponto de carga zero
PIB	Produto Interno Bruto
PSO	Pseudo-segunda ordem
pK _a	Constante de dissociação ácida
SINDUSFARMA	Sindicato da Indústria de Produtos Farmacêuticos
TC	Tetraciclina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1 Resíduos agroindustriais no Brasil	17
2.2 Pseudocaule da Bananeira	19
2.3 Adsorção.....	22
2.3.2 Isotermas de adsorção.....	23
2.3.2.1 Modelo de Langmuir	24
2.3.2.2 Isotherma de Freundlich	25
2.3.2.3 Isotherma de Sips	25
2.3.3 Cinética de adsorção.....	26
2.3.3.1 Modelo de pseudoprimeira ordem.....	27
2.3.3.2 Modelo de pseudo-segunda ordem.....	27
2.3.3.3 Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris.....	28
2.4 Pirólise.....	28
2.5 Biocarvão.....	31
2.6 Poluentes emergentes	33
2.6.1 Fármacos	34
2.6.1.1 Tetraciclina.....	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 Materiais	41
3.2 Preparo e pré modificação da biomassa	41
3.3 Determinação das temperaturas de pirólise por análise termogravimétrica.....	42
3.4 Produção dos biocarvões do pseudocaule da bananeira	42
3.5 Caracterização dos biocarvões	44
3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS)	44
3.5.2 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	44
3.5.3 Número de funções ácidas e básicas	44
3.5.4 pH no ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	45
3.6 Ensaio adsorptivos	46
3.6.1 Avaliação inicial da capacidade de adsorção dos materiais	46

3.6.2	Preparo da solução tampão.....	46
3.6.3	Quantificação do fármaco Tetraciclina em espectroscopia UV-vis	46
3.6.4	Efeito do pH	47
3.6.5	Cinética de adsorção.....	47
3.6.6	Isoterma de adsorção	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1	Determinação das temperaturas de pirólise por análise termogravimétrica.....	49
4.2	Caracterização dos biocarvões	51
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS)	51
4.2.2	Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	55
4.2.3	pH no ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	57
4.2.4	Número de funções ácidas e básicas	59
4.3	Ensaio adsorptivos	61
4.3.1	Avaliação inicial da capacidade adsorptiva dos materiais	61
4.3.2	Quantificação do fármaco Tetraciclina em espectroscopia UV-vis	62
4.3.3	Efeito do pH	64
4.3.4	Cinética de adsorção.....	66
4.3.5	Isoterma de adsorção	69
5	CONCLUSÃO.....	72
	REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

A agroindústria no Brasil gera impactos em diversos setores da economia, além de atuar como um pilar importante para o desenvolvimento do país. Entretanto, quantidades significativas de resíduos são descartadas pelas instituições, muitas vezes no solo e na água, o que leva ao acentuamento de problemas ambientais, e também contribui para a inviabilização do reaproveitamento desses resíduos. Maior parte da matéria orgânica de origem agrícola, é de natureza lignocelulósica, ou seja, suas frações dominantes são a celulose, hemicelulose e lignina (MARZO *et al.*, 2019; NNOLIM; OKOH; NWODO, 2020). Dessa forma, há uma crescente preocupação da comunidade acadêmica em desenvolver estudos com foco no aproveitamento de resíduos agroindustriais para a remediação ambiental de recursos hídricos e solos (DE ALMEIDA *et al.*, 2017; CHAKHTOUNA *et al.*, 2021; XAVIER *et al.*, 2021; WEN *et al.*, 2022; BAHSAINE *et al.*, 2023).

De acordo com o IBGE (2022), a banana foi considerada a fruta fresca mais consumida pelo mundo, ocupando uma área de produção de aproximadamente 466.19 mil hectares. A cadeia produtiva fatura cerca de R\$ 13,8 bilhões/ano e gera 500 mil empregos diretos, além de incentivar a agricultura familiar. Entretanto, o ciclo de colheita da banana leva a um acúmulo de resíduos, entre eles o pseudocaule em abundância (CORDEIRO *et al.*, 2010). Por isso, o pseudocaule da bananeira pode ser considerado uma biomassa precursora para aplicações em diferentes áreas, como por exemplo, a obtenção de materiais adsorventes.

Dentre os diversos materiais adsorventes que podem ser obtidos a partir de biomassas lignocelulósicas, o biocarvão se destaca pela capacidade de remoção de poluentes das águas, solo e ar, por meio do fenômeno da adsorção (TAN *et al.*, 2017). A adsorção é amplamente utilizada para remoção de fármacos. Essa classe molecular apresenta resistência aos tratamentos tradicionais aplicados nas Estações de tratamento de água (ETA) e Estações de tratamento de esgoto (ETE), e podem ser denominados como contaminantes emergentes. A exposição crônica a esses compostos, que normalmente estão dispostos em baixas concentrações em corpos hídricos, torna complexa a avaliação de risco, no âmbito da vida aquática, uso para consumo animal, recreação ou à saúde humana (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Um exemplo de contaminante encontrado em corpos hídricos é a tetraciclina (TC), um antibiótico que apresenta diversas propriedades, como espectro de ação amplo, baixo

custo e toxicidade, além de que, na maioria dos casos, é administrada por via oral (PEREIRA-MAIA *et al.*, 2010). É amplamente empregada na medicina humana e animal, porém, apresenta baixa absorção e não é completamente metabolizada pelo organismo. Esse fator em conjunto ao uso indiscriminado, leva a excreção de quantidades significativas do fármaco, ocasionando diversas consequências ambientais (MOHAMMED; KAREEM, *et al.*, 2019).

Portanto, este trabalho apresenta como objetivo a produção de biocarvões em diferentes condições, oriundos da biomassa do pseudocaule da bananeira, para adsorção de tetraciclina. Além disso, os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas, com o intuito de obter informações importantes sobre a superfície. Por fim, experimentos de cinética e equilíbrio também foram avaliados para melhor entendimento do processo de adsorção.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Resíduos agroindustriais no Brasil

A agroindústria pode ser considerada um dos pilares mais importantes para a economia brasileira, assim como sua implicação nas atividades humanas, pela produção de alimentos, fibras e bioenergia. Por definição, é considerada o conjunto de transformações de determinada matéria-prima da agricultura, pecuária, aquicultura ou silvicultura que agregue valor ao produto (VAZ JUNIOR, 2020). De acordo com o CEPEA (Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada), no ano de 2022 a soma de bens e serviços gerados pelo agronegócio chegou a 24,7% do PIB brasileiro.

A elevada produção agrícola global gera também uma alta produção de biomassa residual, por meio de seus sistemas de cultivo e de processamento. Estima-se pelos dados da Associação Brasileira das Indústrias de Biomassa (ABIB), que anualmente a geração de resíduos sólidos gerados pela agroindústria atinja 967 mil toneladas (ABIB, 2022). A abundância de resíduos da agroindústria pode levar a problemas relacionados à destinação final e descarte, que quando realizado de maneira incorreta, apresenta elevada contribuição para a poluição de solos e corpos hídricos (ROSA, *et al.*, 2011; COSTA FILHO *et al.*, 2017).

No Brasil, entre as grandes produções agrícolas, é possível citar a cana-de-açúcar (bagaço e palha), sabugo de milho, trigo, arroz, bananeira (folhas e pseudocaule), entre outros. Esses materiais desde sua produção até o consumidor final, geram uma gama de resíduos, que podem ser palhas, folhas, cascas e caules (CONAB, 2011; IBGE, 2015).

A alta heterogeneidade e vasta complexidade química das matrizes vegetais as tornam matérias-primas para vários produtos, como energia, alimentos, produtos químicos e biomateriais. É possível destacar quatro principais grupos de biomassa vegetal que possuem interesse econômico, sendo: oleaginosas, sacarídeas, amiláceas e lignocelulósicas. Os resíduos agroindustriais constituídos principalmente da biomassa lignocelulósica são os mais abundantes quando comparados às outras matrizes. São formados principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, elementos básicos da parede celular, estruturais e morfológicos das plantas (VAZ JUNIOR, 2020).

A celulose é um polímero linear composto por porções amorfas e cristalinas, disposto unicamente por D-glicose conectadas entre si pela ligação β -1,4-glicosídica. As hemiceluloses são polissacarídeos que possuem diversos açúcares em sua composição, como glicose, manose, galactose, xilose e outros grupos. A lignina é uma macromolécula

aromática amorfa considerada um polímero tridimensional, de alta complexidade constituída principalmente de unidades fenilpropano (CASTRO; PEREIRA JR, 2010; AGUIAR; FERRAZ, 2011). A Tabela 1 apresenta proporções de celulose, hemicelulose e lignina em diferentes biomassas presentes na agricultura brasileira.

Tabela 1 - Composição (%) química de materiais lignocelulósicos.

Material	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Referência
Sabugo de milho	26,7	23,2	36,1	Zubiolo <i>et al.</i> , 2021
	26,51	25,82	34,16	Santana <i>et al.</i> , 2021
Bagaço de cana	41,4	28,3	22,5	Klein <i>et al.</i> , 2017
	43,43	17,63	25,34	Pego <i>et al.</i> , 2019
Palha de arroz	36,1	27,9	7,8	Neto, 2018
	36,98	36,87	13,84	Azevedo <i>et al.</i> , 2016
Pseudocaule da bananeira	52	10	11	Romero-Anaya <i>et al.</i> , 2011
	38,5	29,4	8,3	Souza <i>et al.</i> , 2017
Palha de trigo	32	17	21	Wang <i>et al.</i> , 2014
	34,6	37,5	4,9	Figueiró e Graciolli, 2011

Fonte: Da Autora (2023).

No que diz respeito ao descarte dos resíduos contendo biomassa lignocelulósica, os métodos mais empregados são a disposição em aterros, incineração e compostagem. A principal desvantagem dos aterros é a capacidade limitada, principalmente pela elevada demanda em quantidade desses materiais, além de contrariar os princípios do desenvolvimento sustentável. Em termos energéticos, a incineração pode ser considerada vantajosa, porém acarreta poluição do ar. Apesar de apresentar baixo dano ao ambiente, a compostagem tem como desvantagem a matéria-prima, um composto biológico de elevado valor comparado aos fertilizantes disponíveis tradicionalmente no mercado, direcionando a um encarecimento do produto (CHEN *et al.*, 2016; COSENZA *et al.*, 2019).

Atualmente com a crescente preocupação com o meio ambiente, diversas agroindústrias têm adotado o conceito de economia circular, que propõe o reaproveitamento dos resíduos com sua reinserção no ciclo produtivo. O objetivo principal é minimizar a deposição no ambiente e evitar os impactos ambientais, além de agregar valor a um material normalmente descartado (FOSTER *et al.*, 2016). A partir desse pressuposto, o desenvolvimento de materiais oriundos do aproveitamento de

resíduos agroindustriais se mostra uma alternativa viável, propondo uma utilização sustentável e de baixo valor agregado.

2.2 Pseudocaule da Bananeira

A banana é uma das culturas alimentares mais importantes no âmbito global, desde a produção até a comercialização, principalmente por sua relevância social e econômica (FIORAVANÇO, 2003). Estima-se que no ano de 2022 foram produzidas 7 milhões de toneladas no Brasil, recebendo destaque na posição de quarto maior produtor mundial. Em esfera nacional, as maiores produções correspondem às regiões Nordeste e Sudeste que, em 2022, arrecadaram juntas aproximadamente 4,66 milhões de toneladas, o proporcional a 67% da produção total brasileira. Classificando por estados, São Paulo, Bahia, Minas Gerais, Santa Catarina e Pernambuco são os cinco principais produtores de banana (IBGE, 2023).

O ciclo de vida da bananeira tem início com a formação do rebento. Posterior ao seu crescimento há a formação da planta, cachos com frutos que se desenvolvem, amadurecem e caem. Em seguida, todas as folhas secam, caracterizando a morte da planta (PEREIRA *et al.*, 2010). Apresenta ciclo considerado precoce quando comparado a outras frutíferas, podendo variar de 12 a 24 meses dependendo da espécie. Após a colheita do cacho, o pseudocaule que deu o fruto, ao completar dois meses deve ser eliminado, processo denominado de desbaste. Para a operação, é necessário escolher e agrupar três plantas, sendo que a maior é a planta mãe, a intermediária é a filha e a menor, a neta. O rebento eliminado após a colheita do cacho é pertencente a planta mãe, dando espaço para a planta filha tornar-se planta mãe que irá crescer e dar frutos, o processo é repetido com a planta neta (BLEINROTH; MEDINA, 1985).

É visto que a colheita da banana gera uma elevada quantidade de resíduos, que incluem o pseudocaule, o engaço e as folhas. Em uma estimativa realizada pelos estudos de Fernandes *et al.* (2011) para uma indústria de alimentos, em 1 tonelada de banana colhida são geradas 4 toneladas de resíduos lignocelulósicos. Ainda, pelo mesmo autor, 75% dos resíduos são referentes ao pseudocaule, representando parte significativa do total apresentado. O excesso desses materiais descartado no ambiente, sem tratamento adequado, leva à poluição de corpos hídricos e solos, além da inviabilização no reaproveitamento das biomassas (RICARDINO *et al.*, 2020).

Em decorrência, uma ampla gama de trabalhos tem sido elaborada, dado a importância de agregar valor aos resíduos visando a sua aplicação sustentável. Diversas são as tecnologias propostas para reutilização do pseudocaule. De acordo Pimentel *et al.*, (2018), o pseudocaule da bananeira foi utilizado para produção de pasta celulósica e posteriormente papel. Além da aplicação na indústria de papel e celulose, Twardowski *et al.* (2019) propuseram o desenvolvimento de bandejas biodegradáveis a partir do pseudocaule da bananeira, como alternativa ao uso do poliestireno expandido (isopor). Também, com o crescente interesse na geração de bioetanol a partir de biomassas lignocelulósicas pela indústria, Just *et al.* (2015) empregaram o pseudocaule de bananeira para produção de bioetanol por diferentes espécies de micro-organismos.

Os resíduos agroindustriais também podem ser considerados precursores para preparação de materiais adsorventes com o intuito de remover poluentes ambientais, como corantes, íons de metais tóxicos, medicamentos, entre outros (LUO *et al.*, 2016). Materiais oriundos de resíduos agrícolas como pseudocaule da bananeira, bagaço de cana-de-açúcar, coco verde entre outros, têm sido estudados com esta finalidade (DE ALMEIDA *et al.*, 2017; CHAKHTOUNA *et al.*, 2021; XAVIER *et al.*, 2021). A Tabela 2 apresenta a aplicação do pseudocaule da bananeira como adsorvente para remediação ambiental.

Tabela 2- Uso do pseudocaule da bananeira como precursor de materiais adsorventes para remoção de contaminantes.

Material	Modificação	Contaminante	q_e (mg g⁻¹) (sem modificação)	q_e (mg g⁻¹) (modificado)	Referência
Carvão ativado	Cloreto de zinco	Ciprofloxacina	-	150	Spenassatto, 2019
Biocarvão	-	Cromo (VI)	125,44	-	Xu <i>et al.</i> , 2018
Biossorvente	-	Azul reativo BF-5G	72,21	-	Rigueto <i>et al.</i> , 2021
Biocarvão	Ferritina de cobalto	Amoxicilina	19,99	133,89	Chakhtouna <i>et al.</i> , 2021
Fibra	Hidróxido de sódio	Chumbo (II)	60,86	44,39	Sheng <i>et al.</i> , 2018
		Cádmio (II)	50,33	40,53	
Biocarvão	Cloreto de ferro (III)	Furazolidona	31,45	37,86	Gurav <i>et al.</i> , 2020
Biocarvão	Água do mar	Tetraciclina	16,75	100,59	Wen <i>et al.</i> , 2022
		Azul de metileno	55,96	447,79	
Biossorvente	-	Chumbo (II)	34,21	-	Bagali <i>et al.</i> , 2017
Biocarvão	Ácido fosfórico	Cádmio (II)	-	12,25	Bahsaine <i>et al.</i> , 2023

Fonte: Da Autora (2023).

2.3 Adsorção

A adsorção pode ser definida como um mecanismo superficial no qual uma espécie química é transferida e acumulada na interface. A espécie que se acumula na interface do sólido (adsorvente) é denominada como adsorvato (ATKINS & DE PAULA, 2008; MOHAN; PITTMAN, 2006). A adsorção geralmente possui como principal vantagem a alta taxa de remoção, baixo custo de investimento, possibilidade de reutilização e regeneração do material adsorvente (SOPHIA; LIMA, 2018).

O fenômeno de adsorção, de acordo com Macedo (2012) pode ser classificado como físico (fisissorção) ou químico (quimissorção), sendo os dois mecanismos diferentes, porém não completamente independentes. A adsorção física parte do princípio em que as forças entre o adsorvato e a superfície do material são fracas, semelhantes às forças de coesão de vapores, nomeada como adsorção de Van der Waals. Já a adsorção química ocorre pelo compartilhamento ou transferência de elétrons entre os sítios ativos da superfície do adsorvente com o adsorvato, formando uma ligação química (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Veras (2006) ressalta que o mecanismo da fisissorção encontra-se em uma faixa de difusão controlada, portanto não há energia de ativação envolvida. O processo de quimissorção apresenta uma elevada energia de ativação associada, o que resulta em baixa reversibilidade. Além disso, quando há a adsorção física, existe a possibilidade de em nível molecular a formação de camadas sobrepostas na superfície do material, enquanto na química a adsorção tende a ocorrer em monocamada.

A área superficial específica é um fator determinante para o processo de adsorção. Sua determinação baseia-se na quantificação do adsorvato necessária para recobrir a superfície de uma monocamada do adsorvente (TEIXEIRA *et al.*, 2001). Além disso, a natureza do adsorvente, como tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material são características relevantes. De outro modo, em relação ao adsorvato, é possível citar a dependência da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e pH (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

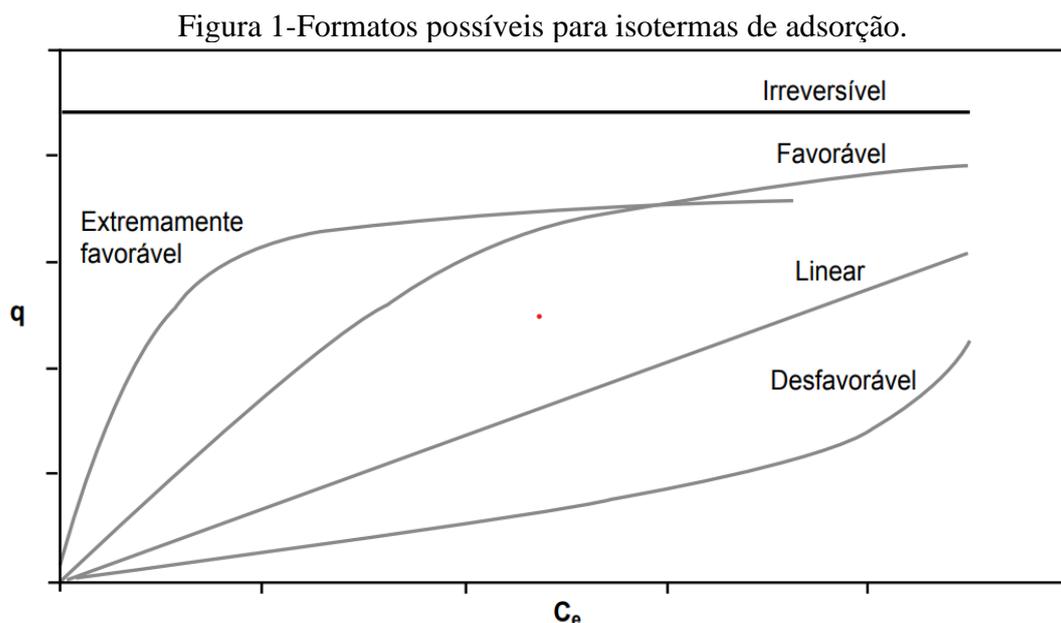
Modelos matemáticos e seus pressupostos teóricos são amplamente empregados para descrever aspectos importantes do processo de adsorção. A cinética de adsorção mede a taxa de transferência de massa entre o adsorvato dissolvido em uma fase fluída para o adsorvente em relação ao tempo, sob pressão ou concentração constante. A isoterma de adsorção caracteriza quantitativamente o equilíbrio de distribuição do

adsorvato entre a fase fluida e a partícula do adsorvente, sob temperatura constante (KUMAR; SAMARPITA, 2020; WANG; GUO, 2020).

2.3.2 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção descreve o equilíbrio atingido pela adsorção quando determinada quantidade de adsorvente entra em contato com uma dada concentração de adsorvato na fase fluida, mantendo temperatura constante (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Quando adsorvato e adsorvente são misturados, a transferência espontânea de adsorvato para a interface acontecerá até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse ponto assume-se que o sistema está em equilíbrio, e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada. As isotermas de adsorção podem permitir descrever sobre as características e natureza do material adsorvente, como sítios ativos e distribuição dos poros, e do adsorvato, como dipolos e tamanho molecular (ANDIA, 2009).

Graficamente a isoterma de adsorção é representada por uma curva que relaciona a quantidade adsorvida (q_e) em equilíbrio por unidade de massa de adsorvente com a concentração de equilíbrio do adsorvato (C_e). As isotermas de adsorção podem ser classificadas como extremamente favorável, favorável, linear e desfavorável, conforme a Figura 1 (NASCIMENTO *et al.*, 2020).



Fonte: NASCIMENTO *et al.*, (2020).

Analisando os diferentes formatos para as isotermas de adsorção, é possível obter informações importantes sobre o fenômeno. Quando a isoterma é dita favorável, significa que a quantidade em massa adsorvida por unidade de adsorvente é superior quando comparada à baixa concentração de adsorvato, no estado de equilíbrio. A forma linear mostra que a quantidade de massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente é proporcional à concentração do adsorvato em equilíbrio. É possível dizer que a isoterma irreversível indica que a quantidade de massa adsorvida por unidade de adsorvente não sofre influência pela concentração do adsorvato no equilíbrio. Já a desfavorável sugere que a massa retida de adsorvato por unidade de adsorvente é inferior, mesmo em relação ao adsorvato no estado de equilíbrio (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005; MOREIRA, 2008).

Abordagens matemáticas podem ser utilizadas para descrever a condição de equilíbrio, com o objetivo de prever o comportamento das isotermas. Nessas abordagens, modelos matemáticos como os de Langmuir, Freundlich, Sips, Brunauer–Emmett–Teller (BET), são empregados para análise dos dados obtidos experimentalmente (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

2.3.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir (1918) prevê que na interface o número de sítios de adsorção é finito, uniforme e isolado. A interação entre a molécula e os sítios será irreversível, não haverá interação mútua e mudança no sítio de ligação. Os pressupostos demonstram a preferência do adsorvato por sítios específicos. Sendo assim, quando todos os sítios estão ocupados a partir de uma dada concentração de equilíbrio, a superfície do material torna-se saturada, formando uma monocamada. A equação que descreve a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 1.

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

na qual o termo Q_0 representa a capacidade de adsorção máxima na monocamada (mg g^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), b refere-se a constante de Langmuir relativa à energia de adsorção ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) e C_e a concentração da solução no equilíbrio (mg L^{-1}). A utilização dos parâmetros supracitados permite determinar as constantes Q_0 e b (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

2.3.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich (1926) é baseado em uma equação empírica e pondera que as energias superficiais de interação adsorvato-sítio são heterogêneas. De acordo com Suzuki (1990), os sítios possuem energias de adsorção distintos ocorrendo em multicamadas, ou seja, os sítios ativos próximos podem interferir na adsorção de outras moléculas, tornando possível a adsorção de várias moléculas em um único sítio ativo. A partir desse fenômeno, não é possível prever a saturação do material, visto que a quantidade adsorvida irá tender ao infinito. A equação que descreve a isoterma de Freundlich é destacada pela Equação 2.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

na qual q_e caracteriza a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e refere-se à concentração de soluto em solução no equilíbrio (mg L^{-1}), K_F representa a constante de Freundlich, que diz respeito à capacidade de adsorção do sólido ($\text{mg g}^{-1}/(1 \text{ mg}^{-1})^{1/n}$) e n é uma constante adimensional de Freundlich que estima a intensidade da adsorção.

O parâmetro $1/n$ é considerado o fator de heterogeneidade e supõe-se a isoterma é favorável ou não. No intervalo de $0,1 < 1/n < 1$ demonstram condições de adsorção favoráveis. A equação de Freundlich costuma apresentar bom ajuste de dados para isotermas extremamente favoráveis, sobretudo em adsorção sólido-líquido (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005).

2.3.2.3 Isoterma de Sips

O modelo de Sips (1948) é uma forma híbrida com contribuição de ambos os modelos de Langmuir e Freundlich e descreve sistemas homogêneos ou heterogêneos. A partir de baixas concentrações do adsorvato, é associado a isoterma de Freundlich. Consequentemente, em altas concentrações, pressupõe adsorção em monocamadas, característica do modelo de Langmuir (FOO; HAMEED, 2010). A forma não linearizada é representada pela Equação 3.

$$q_e = \frac{q_{ms}K_S C_e^{n_s}}{1 + K_S C_e^{n_s}} \quad (3)$$

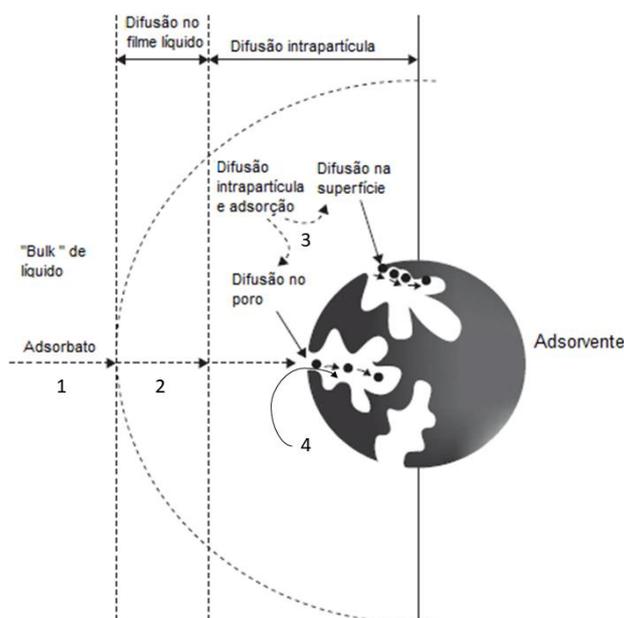
na qual, q_{ms} (mg g^{-1}) é a quantidade máxima adsorvida, K_S ($\text{L}^{n_s} \text{mg}^{-n_s}$) e n_s são constantes do modelo de Sips.

2.3.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção permite avaliar a taxa de transferência das partículas do adsorvato da fase fluída para o material adsorvente, sob concentração ou pressão constante. A determinação do tempo para alcançar o equilíbrio permite avaliar a viabilidade da utilização de determinado material como adsorvente (PAVAN, 2004; WANG; GUO, 2020).

De acordo com Nascimento *et al.* (2020), ao final do processo cinético é possível supor o mecanismo associado e taxa de adsorção do soluto, através dos parâmetros obtidos. Suzuki (1990) completa que é possível ocorrer diferentes mecanismos ao mesmo tempo, porém o processo dominante dependerá da interação entre o adsorvato e o adsorvente e das condições de adsorção. A Figura 2 demonstra os possíveis mecanismos de transporte envolvidos na cinética do processo de adsorção.

Figura 2 - Mecanismos de transporte para a cinética de adsorção.



Fonte: Adaptado de Vale (2018).

Pouretedal e Sadegh (2004) explicam que a cinética do processo de adsorção em sistemas sólido-líquido é dividida nas seguintes etapas sucessivas: (1) Transporte das moléculas da fase contínua para a interface (difusão externa); (2) Difusão das moléculas pelo filme de líquido presente ao redor da partícula sólida do adsorvente (difusão superficial); (3) Transporte entre os poros da partícula através de combinação de difusão molecular pelo do líquido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna); (4) Adsorção, que pode ocorrer pela interação do adsorvato em um sítio ativo na superfície do adsorvente.

Diversos modelos matemáticos têm sido empregados para compreender o comportamento cinético de adsorção. Os mais utilizados são a cinética de pseudoprimeira ordem (modelo de Lagergren), cinética de pseudossegunda ordem (modelo de Ho e Mckay) e a difusão intrapartícula (modelo de Weber e Morris), descritos nas próximas seções.

2.3.3.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

Lagergren (1898) propôs um modelo cinético de pseudoprimeira ordem, no qual apresenta equação amplamente empregada para descrever processos de adsorção sólido-líquido, fundamentando-se na capacidade de adsorção do sólido. No modelo, assume-se que a velocidade de remoção do adsorvato em relação ao tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. A equação que simboliza o modelo de pseudoprimeira ordem é dada pela Equação 4:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

na qual K_1 corresponde à constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), q_t a capacidade de adsorção em relação ao tempo t (mg g^{-1}) e t que representará ao tempo (min).

2.3.3.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, proposto por Ho e Mckay (1999), pressupõe que a velocidade da adsorção depende da quantidade de soluto adsorvido na

superfície do material adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Além disso, descreve que a taxa de adsorção do adsorvato é proporcional ao quadrado da quantidade de sítios disponíveis presentes no adsorvente (KAJJUMBA *et al.*, 2018).

A equação que descreve o modelo de pseudo-segunda ordem é dada pela Equação 5:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

na qual q_e e q_t são as quantidades adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, K_2 é a constante de taxa de adsorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e t é o tempo (min).

2.3.3.3 Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris

Weber e Morris (1963) propuseram um modelo que expressa que se a etapa limitante do processo de adsorção for o mecanismo de difusão do soluto dentro da partícula do adsorvente, através dos poros do material, a remoção irá variar com a raiz quadrada do tempo de forma linear, como mostra a Equação 6:

$$q_t = K_{dif} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (6)$$

na qual q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}), K_{dif} é a constante de taxa de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), t é o tempo (min) e C é a constante de taxa de difusão intrapartícula (mg g^{-1}).

É observado que o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ pode apresentar multilinearidade, caracterizando diferentes patamares de adsorção, sendo a transferência de massa pela difusão intrapartícula no macro, meso e microporos. Nesse caso, o valor de C é medido pela primeira parte linear (ALLEN; MCKAY; KHADER, 1998).

2.4 Pirólise

Diferentes metodologias têm sido propostas ao longo dos anos para produção de materiais adsorventes a partir do reaproveitamento de resíduos agroindustriais, com o objetivo de remover contaminantes orgânicos de matrizes aquosas (DOTTO *et al.*, 2011). As principais formas de obtenção são: a produção de biossorventes através da secagem e

separação granulométrica da biomassa, com posterior modificação ou não, e os biocarvões, obtidos através da pirólise, com ou sem modificação prévia da biomassa (OGATA; IMAI; KAWASAKI, 2015).

A pirólise é caracterizada pela despolimerização da biomassa através da decomposição térmica de seus componentes, em ausência parcial ou total de oxigênio, para produção de gases, sólidos (biocarvões) e líquidos (FILHO, 2014). No caso de biomassas lignocelulósicas, o aquecimento sob atmosfera inerte gera vapor orgânico, derivado dos fragmentos de decomposição da hemicelulose (250-350 °C), celulose (325-400 °C) e lignina (300-700 °C). As etapas de decomposição térmica são a evaporação da umidade em temperaturas mais baixas (<150 °C), degradação da biomassa (despolimerização, fragmentação), reações secundárias (incluindo craqueamento e repolimerização do óleo) e formação de biocarvão. A biomassa utilizada no processo é um fator determinante para o rendimento dos produtos do processo pirolítico e sua composição final (KUMAR *et al.*, 2011; RUTHERFORD *et al.*, 2012).

A formação de diferentes produtos depende do tipo de pirólise utilizada, que pode ser classificado como lenta, rápida e *flash*. Diferentes metodologias são empregadas nesses processos, com o uso de reatores de leito fixo, fornos rotativos, reatores de leito fluidizado, assistidos por micro-ondas, reatores de plasma ou solares (CHEN *et al.*, 2017). Na pirólise lenta são utilizadas temperaturas da ordem de 400-500 °C com taxas de aquecimento entre 6-60 °C min⁻¹ durante períodos entre 300 e 1800 s. Este processo favorece principalmente a formação de biocarvões (HIGASHIKAWA *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2017). Quando empregadas taxas de aquecimento de até 200 °C min⁻¹ em temperaturas de aproximadamente 500-650 °C, a pirólise é descrita como rápida e é utilizada quando se pretende equiparar a produção de líquidos e sólidos. A chamada *flash*, são pirólises em que a velocidade de aquecimento pode chegar a 1000 °C min⁻¹ em temperaturas de 850-1250 °C, com permanência no reator de 1 a 10 s, é frequentemente utilizada para produção de bio-óleo (BRIDGWATER 2012).

A otimização dos parâmetros de pirólise é crucial devido a sua influência nas propriedades finais do material. A temperatura de pirólise tem efeito significativo nas características físico-químicas do biocarvão, visto que à medida que a temperatura de pirólise aumenta, o pH, o teor de grupos funcionais básicos e o conteúdo de cinzas tendem a aumentar. Em contrapartida, há a diminuição de grupos funcionais ácidos e compostos voláteis. Além disso, o aumento da temperatura de pirólise afeta negativamente o rendimento final, visto que temperaturas elevadas facilitam a degradação térmica da

biomassa (JUNG *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2019). Também é observado que em temperaturas pirolíticas elevadas há um aumento na área superficial do biocarvão, pela formação de microporos. Isso ocorre principalmente pelo escape de voláteis oriundos da decomposição das matrizes hemicelulósicas e a produção de canais na estrutura durante a pirólise (RONSSE *et al.*, 2013; ZHOU *et al.*, 2014).

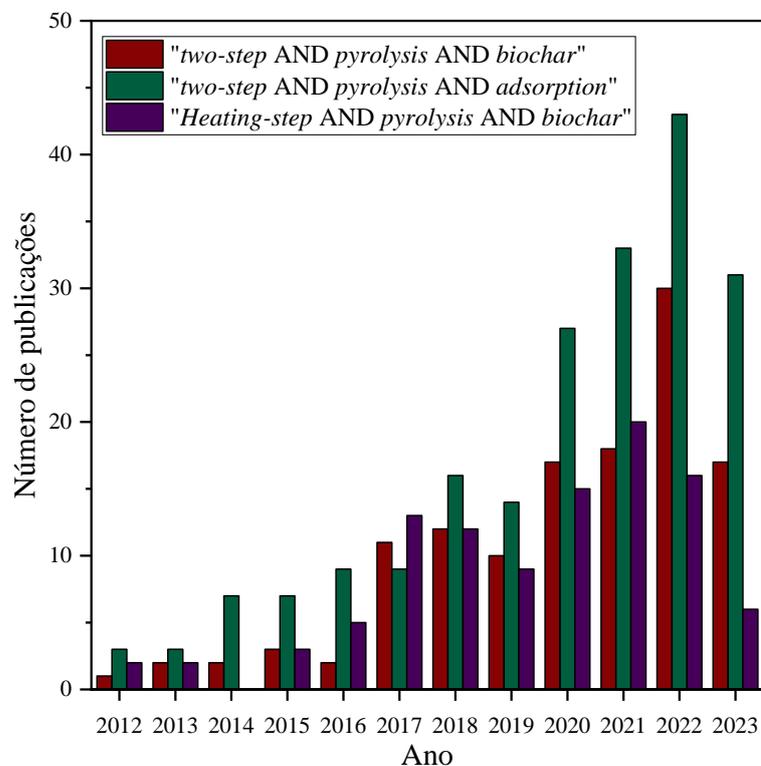
Biocarvões derivados de taxas de aquecimento variadas também possuem distribuições diversas quanto a seus grupos funcionais, além de apresentarem diferentes porosidades e áreas superficiais específicas, que são parâmetros de extrema importância para a efetividade do material (LI *et al.*, 2019). No trabalho de Angin (2013), por exemplo, o aumento da taxa de aquecimento de 10 para 50 °C min⁻¹ em biomassa de semente de cártamo, com temperatura de pirólise de 400 – 600 °C promoveu a diminuição do conteúdo de matéria volátil, dos valores totais de poros e da área de superfície BET dos biocarvões produzidos. De acordo com Cetin *et al.* (2004) uma menor taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ levou a presença de poros menores na superfície do biocarvão, quando comparado a taxa de 500 °C min⁻¹.

O tempo de residência apresenta efeitos semelhantes quando comparado à temperatura de pirólise em relação ao rendimento final do biocarvão. No trabalho de Sun *et al.* (2017) o aumento no tempo de residência em uma baixa temperatura de pirólise (300 °C) resultou em uma redução no rendimento e aumentou o pH dos biocarvões. Entretanto, o aumento no tempo de residência em maior temperatura de pirólise (600 °C) teve menor efeito no rendimento e pH. A quantidade de carga negativa na superfície do biocarvão aumentou com o tempo de residência de 60 minutos comparado a um tempo de residência de 180 minutos. Além disso, o pH foi maior em um tempo de residência maior, principalmente quando mantida em menor temperatura (SHAABAN *et al.*, 2014). Como dito, o impacto do tempo de residência nas características do biocarvão é certamente influenciado pela mudança na taxa de aquecimento e temperatura de pirólise, sendo esses parâmetros utilizados para otimização da eficiência do material.

Como dito, as características dos biocarvões são certamente influenciadas pelas mudanças na taxa de aquecimento, tempo de residência e temperatura de pirólise, sendo esses parâmetros utilizados para otimização da eficiência do material. Diferentes combinações de palavras-chave foram utilizadas para quantificar nos últimos anos, o número de publicações na base de pesquisa *Web of Science* no intervalo de 2012 a 2023, sobre pirólise na presença de patamares de aquecimento. O conjunto de palavras-chave utilizadas foram: “*two-step AND pyrolysis AND adsorption*”; “*two-step AND pyrolysis*

AND biochar”; “Heating steps AND pyrolysis AND biochar”. Os resultados estão dispostos na Figura 3.

Figura 3 - Número de publicações no período de 2012 a 2023 relacionadas a patamares de aquecimento na produção de biocarvões na base Web of Science.



Fonte: Da autora (2023).

Dos artigos analisados, poucos apresentaram metodologia semelhante de pré-modificação e pirólise com duas temperaturas consecutivas no mesmo programa de aquecimento (CHENG; WANG, 2017; FU *et al.*, 2019; BHATNAGAR *et al.*, 2022; SINGH *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2022). Além disso, o terceiro conjunto de palavras-chave remeteu a “heating rate”, que seria a taxa de aquecimento, outro parâmetro de otimização. O fato observado confirma a importância do estudo de diferentes metodologias para obtenção de biocarvões, através da otimização dos parâmetros de pirólise, que podem fornecer materiais com características promissoras.

2.5 Biocarvão

O biocarvão (BC) pode ser definido como um material rico em carbono, obtido a partir da conversão termoquímica de biomassa, como resíduos agroindustriais, ossos,

madeira, folhas e estrume, submetida ao aquecimento em ambiente isolado com pouco ou nenhuma presença de gás oxigênio, aplicando temperaturas entre 200 a 800 °C (LEHMANN; STEPHEN, 2015). A superfície do biocarvão apresenta elevada complexidade, contendo grupos oxigenados como hidroxilas, ácidos carboxílicos, aldeídos e outros. É possível dizer que a quantidade de grupos disponíveis na superfície do material carbonáceo é limitada pela aplicação de elevadas temperaturas, devido à decomposição das porções lignocelulósicas da biomassa. É intrínseco que as características físico-químicas dos biocarvões dependem do tipo de biomassa e condições aplicadas no processo de pirólise, sendo elas a temperatura, tempo de pirólise, tempo de retenção e taxa de aquecimento (GHAFFAR; YOUNIS, 2014; DOUMER, 2015; JIEN, 2019).

O potencial do biocarvão como material adsorvente para remoção de poluentes em matrizes aquosas pode ser justificado pela sua estrutura porosa e elevada área superficial específica (CHEN *et al.*, 2007). A área superficial é influenciada pela porosidade, sendo sua distribuição variável de acordo com o diâmetro interno do poro, classificado como micro- (<2 nm), meso- (2-50 nm) e macroporo (>50 nm) (NÓBREGA, 2011). Biocarvões produzidos sob temperatura inferior a 400 ° C demonstraram maior eficiência para sorção de contaminantes orgânicos devido ao desenvolvimento de uma maior área superficial e presença de microporos (UCHIMIYA *et al.*, 2010; AHMAD *et al.*, 2012). De acordo com Chen *et al.* (2008) a distribuição de contaminantes orgânicos em frações não carbonizadas do biocarvão derivados de pontas de pinheiro foram o mecanismo de sorção majoritário a temperaturas baixas de pirólise (100-300 °C), enquanto a adsorção em frações carbonizadas porosas foi dominante a temperaturas elevadas (400-700 °C).

Com o aumento da temperatura (>500 °C) há a perda de -O e -H dos grupos funcionais, tornando a superfície menos polar e mais aromática, o que pode afetar a adsorção de contaminantes orgânicos. A atração ou repulsão eletrostática entre os contaminantes orgânicos e o biocarvão é outro mecanismo de adsorção possível. As superfícies do biocarvão são normalmente carregadas negativamente, o que pode facilitar a atração eletrostática de componentes orgânicos carregados positivamente (CHEN; CHEN, 2009; AHMAD *et al.*, 2014).

Uma forma de otimizar o potencial adsorvente dos biocarvões é pela modificação do material, que pode ser física ou química, modulando a área superficial específica, tamanho dos poros, funcionalidade da superfície, estrutura cristalina e estabilidade

térmica (LIU; JIANG; YU, 2015). Os modificadores físicos mais utilizados podem ser gases inertes (CO_2 , N_2) e vapor d'água, com acréscimo de temperatura (AZARGOHAR; DALAI, 2008). Já as modificações químicas incluem soluções ácidas, básicas e outras substâncias, que podem ser óxidos ou compostos orgânicos, que transformam as características superficiais do material adsorvente e podem intensificar a adsorção (VU *et al.*, 2017).

2.6 Poluentes emergentes

Os poluentes emergentes (PE) são uma classe de compostos de origem natural ou sintética, potencialmente tóxicos e amplamente encontrados em matrizes aquosas, solo e ar. São um grupo com características relevantes, visto que em baixas concentrações (ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$) impelem danos à fauna e flora. A avaliação de risco se torna ainda mais complexa, devido ao uso crescente e escassez de informações sobre o perfil toxicológico de cada composto pertencente a esta classe (REICHERT *et al.*, 2019; CARTAXO *et al.*, 2020).

De acordo com a EMBRAPA (2018), essas substâncias podem ser hormônios endógenos e sintéticos, fármacos de diversas composições, cafeína, sucralose, nanomateriais, pesticidas, produtos de limpeza e de higiene pessoal, produtos de cloração e ozonização de águas, entre outros, totalizando mais de mil compostos conhecidos. Atuam como desreguladores endócrinos nos humanos e animais, bloqueando a ação dos hormônios naturais, além de influenciarem na seleção de bactérias patogênicas resistentes e alguns possuem bioacumulação (AQUINO *et al.*, 2013; FARTO *et al.*, 2021).

Esses compostos originam-se de atividades antrópicas e naturais, além de não estarem inclusos na fiscalização de rotina. Portanto não apresentam legislação vigente para monitoramento de seus parâmetros eco tóxicos. A partir disso, os riscos associados à exposição crônica a longo prazo não são totalmente conhecidos (MONTAGNER *et al.*, 2017; BILAL *et al.*, 2019). Os PE podem chegar ao ambiente de maneira difusa ou pontual. No primeiro, a contaminação é de difícil identificação, pois ocorre em áreas amplas, sendo a agricultura de áreas irrigadas o principal foco, devido aos agroquímicos empregados nas lavouras. A contaminação por fontes pontuais ocorre por descargas de rejeitos industriais, municipais e aterros sanitários (STUART *et al.*, 2012; JURADO *et al.*, 2012).

No Brasil, o sistema de saneamento básico emprega tratamentos convencionais, tanto para esgoto quanto para a água de consumo humano. As estações de tratamento de esgoto (ETE) apresentam rotas complexas seguindo pela eliminação de sólidos; sedimentação ou coagulação; biodegradação aeróbica e/ou biodegradação anaeróbica; degradação química, por hidrólise ou nitrificação e desinfecção (BOTERO, 2009). Em comparativo, as estações de tratamento de água (ETA) utilizam processos como clarificação, feita com floculadores, decantadores e filtros; desinfecção utilizando cloradores e/ou aminoadores e, por fim, ajuste de pH, correção do cloro residual e a fluoretação (aditivo usado no Brasil para evitar a ocorrência de cáries na população) (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Durante os procedimentos de rotina, raramente são utilizadas técnicas complementares, portanto há somente redução de orgânicos, patógenos e eventualmente nutrientes. Os poluentes emergentes são substâncias que não são removidas, devido as suas propriedades físico-químicas (alta solubilidade, por exemplo), e assim permanecem na matriz aquosa final (AQUINO; BRANDT, 2013; STARLING *et al.*, 2019).

Na conjuntura dos poluentes emergentes, um subgrupo que tem gerado preocupação exponencial dos órgãos ambientais é pertencente à indústria farmacêutica. O uso indiscriminado dos fármacos aumentou e, no ano de 2016, o Instituto de Ciência Tecnologia e Qualidade (ICTQ) estimou que 72% da população brasileira declara automedicar-se. Em 2018, esse índice variou para 79%; em 2020 cresceu para 81%, e em 2022 subiu para 90% (ICTQ, 2022). Nesse contexto, a presença de fármacos no meio ambiente pode apresentar efeitos eco tóxicos potencializados devido às interações sinérgicas que esses contaminantes são capazes de desenvolver entre si (LUO *et al.*, 2014).

2.6.1 Fármacos

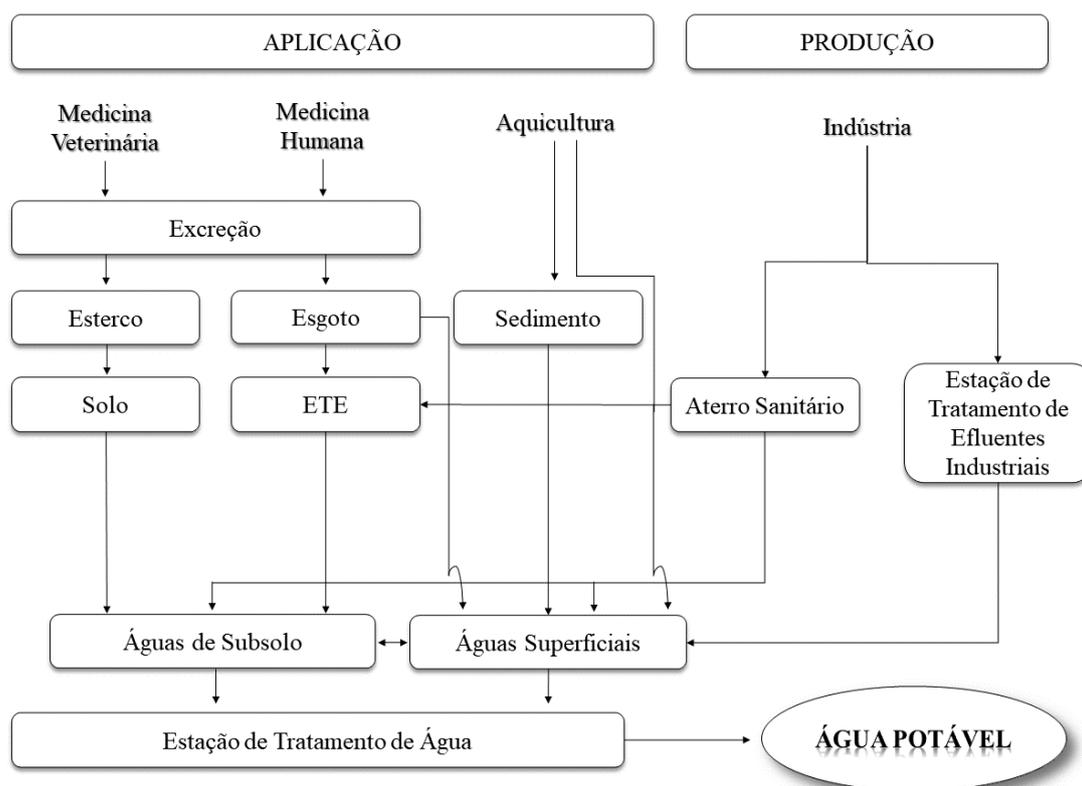
Os fármacos têm importância fundamental para a manutenção da qualidade de vida, tratando de enfermidades e aumentando a longevidade humana e animal. No Brasil, o Sindicato da Indústria de Produtos Farmacêuticos no Estado de São Paulo (SINDUSFARMA) previu a taxa de crescimento da indústria farmacêutica em 2022 de 13,5%, sendo esperado para 2023 um crescimento de 11,4% (SINDUSFARMA, 2022).

Para a produção de medicamentos, são empregados aproximadamente 3000 tipos de compostos ativos, incluindo aqueles com ação antidepressiva, anticoncepcionais e

antibióticos (MONTAGNER *et al.*, 2017). É importante destacar a atividade biológica dos fármacos, visto que após a administração no organismo humano ou animal, o princípio ativo é metabolizado, sendo de 30 a 90% excretado e agregado pelos solos e águas, acarretando efeitos indesejáveis no ecossistema (BILAL *et al.*, 2019).

Aproximadamente 30% dos fármacos apresentam baixa biodegradabilidade e características lipofílicas (hidrosolubilidade < 10%), sedimentando-se em ambientes aquáticos ou transferindo-se para a fase biótica, garantindo a persistência no ambiente e bioacumulação (CHRISTENSEN, 1998; HALLING-SORENSEN, 1998). Quando chega ao ambiente, a estrutura química da substância poderá sofrer alterações, de forma que a contaminação no ambiente não ocorra somente pelo princípio ativo inicial, mas também pelos subprodutos derivados de reações (NUNES, 2010). Na Figura 4 é possível observar uma possível rota para os fármacos no meio ambiente.

Figura 4 - Possível rota de deposição dos fármacos no meio ambiente.



Fonte: Adaptado de Bila e Dezzoti (2003).

Dentre os diversos fármacos presentes no mercado, uma classe que merece atenção são os antibióticos, visto que possuem uso na medicina humana e veterinária. São substâncias obtidas pela indústria através de rotas quimiossintéticas ou por compostos

encontrados na natureza. Esses compostos são normalmente culturas de microorganismos, posteriormente modificados quimicamente com o objetivo de combater infecções, impedindo o desenvolvimento de outros microorganismos (SILVA, 2012; PAIVA, 2013).

A principal problemática por trás da presença de antibióticos nos sistemas atingidos é na proliferação de bactérias resistentes. Esse processo pode ocorrer por seleção natural, através da mutação em genes comuns que estendem o seu espectro de resistência e pela transferência de genes de resistência entre diversos microorganismos (BILA; DEZOTTI, 2003; KEMPER, 2008).

A contaminação de recursos hídricos associada à presença de antibióticos pode estar associada a diferentes rotas, como por exemplo a disposição final incorreta de efluentes gerados pela indústria farmacêutica (ANTHONY *et al.*, 2018). Além disso, como maioria dos antibióticos possuem elevada polaridade, sendo solúveis em água, 90% podem ser excretados pelos animais (KEMPER, 2008). Sendo assim, o solo também pode ser uma fonte de contaminação pelo uso do adubo animal (esterco) em plantações próximas a corpos d'água, que pode ser direcionado por lixiviação (HUNTER *et al.*, 2003).

Os antibióticos são amplamente empregados para otimizar o crescimento na produção de gado, também são abundantemente usados em alimento de peixes como aditivos (RABØLLE; SPLIID, 2000; INGERSLEV *et al.*, 2001). Assim, águas de subsolo e superficiais acabam sendo contaminadas, visto que com o uso na cultura de peixes, alguns antibióticos empregados, como cloranfenicol e o oxitetraciclina são identificados na biota marinha (SMITH; SAMUELSEN, 1996; CHIEN; LAI; LIU, 1999).

A Tabela 3 mostra valores das concentrações médias de antibióticos encontrados em diversos tipos de matrizes aquosas.

Tabela 3 - Concentrações médias em diferentes condições para antibióticos (Continua).

Substância	Concentração média no ambiente	Condições	Referência
Ciprofloxacina	0,02 µg/L	Água natural	Kolpin <i>et al.</i> (2002)
	0,405 µg/L	Efluente de ETE	Golet <i>et al.</i> (2001)
Eritromicina	0,1 µg/L	Água natural	Kolpin <i>et al.</i> (2002)
	1,7 ng/L	Água superficial	Hirsch <i>et al.</i> (1999)
	2,5 µg/L	Efluente de ETE	Hirsch <i>et al.</i> (1999)

Tabela 3 - Concentrações médias em diferentes condições para antibióticos (Conclusão).

Substância	Concentração média no ambiente	Condições	Referência
Penicilina	1,8 – 5,9 ng/L	Água superficial	Mulroy, (2001)
Sulfametoxazol	30 – 85 ng/L	Água superficial	Hartig <i>et al.</i> (1999)
	410 ng/L	Água de subsolo	Sacher <i>et al.</i> (2001)
	0,4 µg/L	Efluente de ETE	Kolpin <i>et al.</i> (2002)
Lincomicina	21,1 ng/L	Água superficial	Boxall <i>et al.</i> (2005)
	730 ng/L	Água superficial	Kolpin <i>et al.</i> (2002)
Tetraciclina	0,11 µg/L	Água natural	Kolpin <i>et al.</i> (2002)
	1,2 – 4,2 µg/L	Água superficial	Mulroy, (2001)
	400 ng/L	Água subterrânea	Krapac <i>et al.</i> (2005)
	0,002 – 0,005 ng/L	Água superficial	Arikan <i>et al.</i> (2008)
	0,11 – 1,41 ng/L	Efluente de ETE	Choi <i>et al.</i> (2007)
Clorotetraciclina	0,42 µg/L	Água natural	Kolpin <i>et al.</i> (2002)
	690 ng/L	Água superficial	Krapac <i>et al.</i> (2005)
	0,001 – 0,186 ng/L	Água superficial	Arikan <i>et al.</i> (2008)
	0,18 – 0,50 ng/L	Efluente de ETE	Choi <i>et al.</i> (2007)
Oxitetraciclina	0,34 µg/L	Água natural	Kolpin <i>et al.</i> (2002)
	32 ng/L	Água subterrânea	Kay <i>et al.</i> (2005)
	0,24 – 6,53 ng/L	Efluente de ETE	Choi <i>et al.</i> (2007)
	0,005 – 0,388 ng/L	Água superficial	Arikan <i>et al.</i> (2008)
Doxiciclina	0,001 – 0,146 ng/L	Água superficial	Arikan <i>et al.</i> (2008)
	0,03 – 0,22 ng/L	Efluente de ETE	Choi <i>et al.</i> (2007)

Fonte: Da autora (2023).

2.6.1.1 Tetraciclina

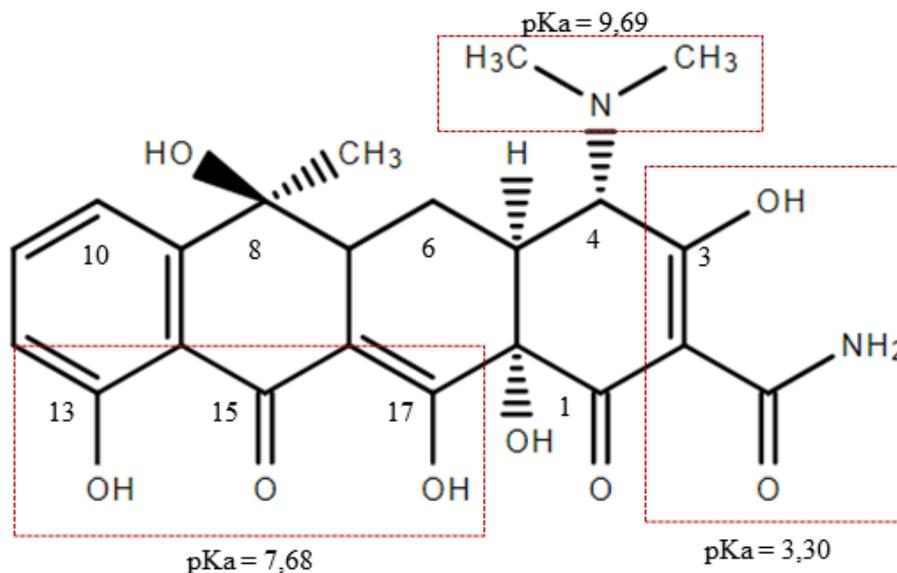
As tetraciclina (TCs) são uma classe de antibióticos obtidos por processos naturais a partir da fermentação de culturas do fungo *Streptomyces* e semisintéticos. Duggar (1948) foi o precursor da primeira tetraciclina, a clorotetraciclina, desenvolvida a partir do fungo *Streptomyces aureofaciens*. Posteriormente diversas estruturas foram obtidas, principalmente a partir de 1953 com o desenvolvimento da rota semisintética por desalogenação catalítica da clorotetraciclina (ANDERSON; RUPP; WU, 2005). Entre

elas, destacam-se a oxitetraciclina (OTC), tetraciclina (TC), clorotetraciclina (CTC), doxiciclina (DC) e Minociclina (MC).

O cloridrato de tetraciclina, também chamado apenas de tetraciclina (TC) é um antibiótico largamente utilizado na medicina humana e animal, por apresentar amplo espectro. Por isso é aplicado para bactérias Gran-negativas e Gran-positivas, riquetsias, micoplasma, clamídias e algumas classes de protozoários (KAALE; CHAMBUSO; KITWALA, 2008). Além disso, a TC possui utilidade na nutrição de animais confinados, para conservação de alimentos e controle microbiológico de processos fermentativos (CHEN; LIN, 1998).

A estrutura da TC (Figura 5) demonstra a disposição dos quatro anéis ligados de maneira linear com grupos funcionais ácido-base. Apresenta fórmula química $C_{22}H_{24}N_2O_8$ e massa molar $444,435 \text{ g mol}^{-1}$ (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019).

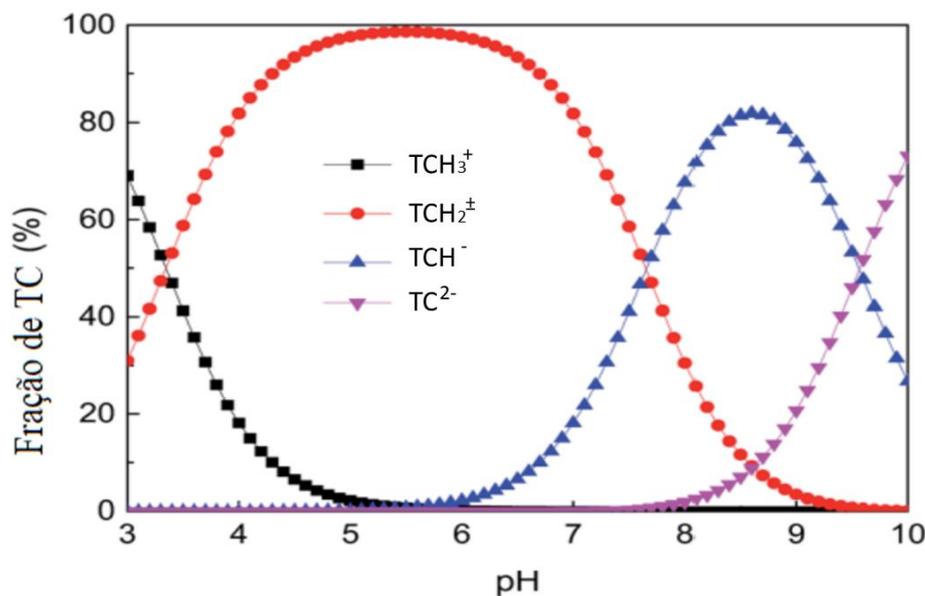
Figura 5 - Estrutura química da molécula de TC e constantes de dissociação ácida dos diferentes grupos funcionais.



Fonte: Adaptado de Caroni (2009).

A TC possui três valores de pKa em soluções aquosas, com diferentes formas de equilíbrio, como demonstra a Figura 6.

Figura 6 – Curva de distribuição de espécies da tetraciclina em solução aquosa com diferentes valores de pH.



Fonte: Adaptado de Costa (2019).

A espécie completamente protonada monocatiônica da TC, representada por TCH_3^+ , aparece em pH baixo e é formada quando todos os grupos ácido-base da espécie estão protonados. O primeiro valor de pKa ($pK_{a1}=3,3$) refere-se à constante de equilíbrio para a reação de equilíbrio ácido-base do grupamento hidroxila, ligado ao carbono C-3; pelo aumento do pH nas proximidades desse valor de pH, gera-se a presença de duas cargas na espécie (*zwitterion*), representada por TCH_2^\pm . O segundo equilíbrio ácido-base, associado ao pK_{a2} , ocorre nos grupos oxigenados ligados ao C-13 e ao C-17, sendo mais favorável no C-13 pela maior quantidade de híbridos de ressonância, que estabilizam a carga negativa formada por deslocalização, dando origem a forma TCH^- em valores de pH próximos de pK_{a2} . A terceira reação ácido-base, associada ao $pK_{a3}=9,69$, ocorre no grupo amino ligado ao carbono C-4, de forma que o aumento de pH para valores próximos a este pKa levam à formação de dois grupos carregados negativamente na espécie, denominada TC^{2-} . Como observado na Figura 6, a TC apresenta forma neutra em valores de pH entre 4 e 6 (ANDERSON; RUPP; WU, 2005; PAROLO *et al.*, 2008).

De acordo com Leal, (2012) a TC possui grupos que caracterizam funções ácidas, possibilitando a formação de ligações de hidrogênio por quelação com cátions bi ou trivalentes, em valores de pH próximos a neutralidade da molécula. Assim, ocasiona a formação de complexos insolúveis com diferentes tipos de íons metálicos, como Fe, Ca, Mg e Al.

Suas características físicas são: pó cristalino, inodoro, de sabor amargo e levemente higroscópico. Apresenta estabilidade ao ar, porém quando exposto a luz solar intensa, escurece. A alta densidade de grupos hidroxila (OH) faz com que a TC tenha solubilidade em álcoois como o metanol e o etanol e uma solubilidade moderada em solventes orgânicos como o acetato de etila, a acetona e a acetonitrila (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019). Apresenta baixa solubilidade em água em sua forma original, porém o cloridrato de tetraciclina por formar espécies iônicas e protonar o grupamento amino em água, preserva a interação do tipo íon dipolo, aumentando a hidrofiliabilidade (TAVARES, 1986).

A Agência regulatória de medicamentos dos Estados Unidos, Food and Drug Administration (FDA) (2017), alerta que o grupo das tetraciclinas (TCs) é pertencente a categoria D, que significa alto risco de teratogenicidade para fetos. A partir disso, é explícito a necessidade da identificação desses compostos e consequentemente, o desenvolvimento de tratamentos eficazes para sua remoção.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 4. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação anterior. Para o preparo de todas as soluções foi utilizada água deionizada.

Tabela 4 - Reagentes aplicados nos ensaios experimentais.

Reagente	Fórmula	Pureza	Fabricante
Cloridrato de Tetraciclina	$C_{22}H_{24}N_2O_8$ (HCl)	98,6%	Sigma- Aldrich
Ácido Clorídrico	HCl	37,2%	Sigma- Aldrich
Hidróxido de Sódio	NaOH	98%	Synth
Ácido Fosfórico	H_3PO_4	85%	Synth
Ácido Acético	H_3CCOOH	99,7%	Synth
Ácido Bórico	H_3BO_3	99,5%	Synth
Cloreto de sódio	NaCl	99,8%	Synth

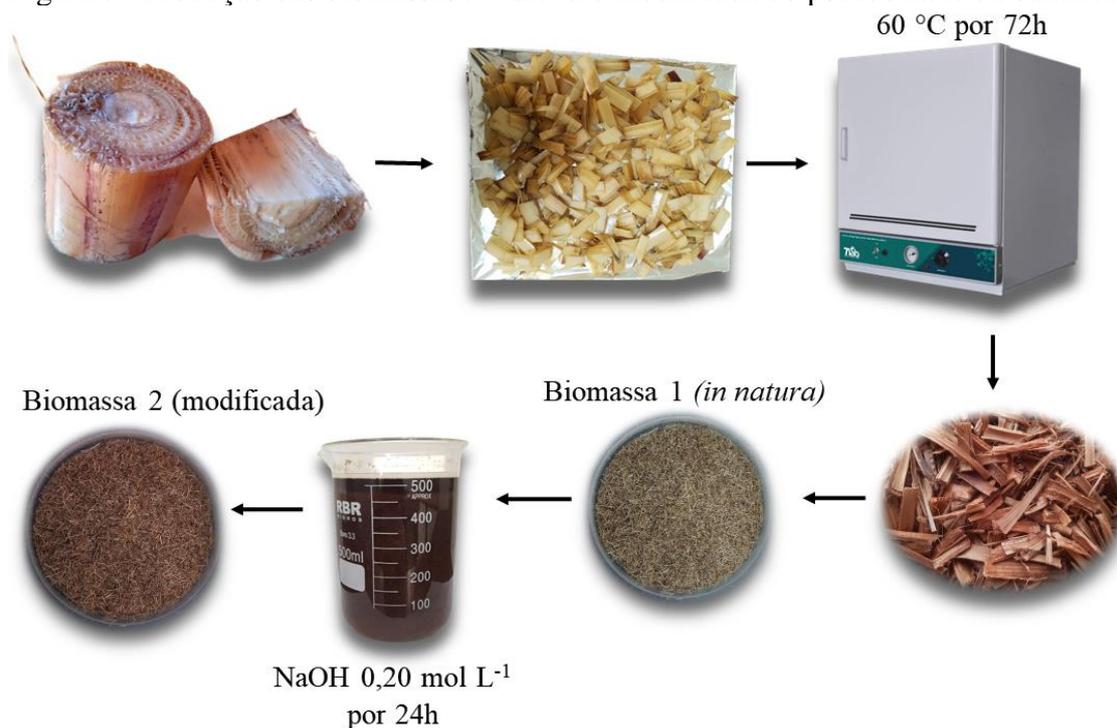
Fonte: Da autora (2023).

3.2 Preparo e pré modificação da biomassa

O pseudocaule da bananeira (*Musa spp.*) foi obtido na zona rural do município de Poços de Caldas, Minas Gerais. O pseudocaule foi cortado em pedaços e lavado com água corrente com o objetivo de garantir a remoção de impurezas na superfície do material. Em seguida, o material foi espalhado em uma forma e levado para secagem em estufa a 60 °C por 72 h. Posteriormente, o material seco foi triturado em um liquidificador industrial e em moinho de facas, até que pudesse ser passado por uma peneira de malha 60 mesh.

Parte do material foi separada para modificação pré-pirólise com solução de NaOH na proporção de 0,0025 mol para cada 1 g/0,011 L, resultando na concentração final de aproximadamente 0,2 mol L⁻¹, por 20 h de tempo de contato, seguida de secagem em estufa a 60 °C por 72 h. A Figura 7 demonstra o esquema de produção da parte inicial dos materiais.

Figura 7 - Produção das biomassas *in natura* e modificada do pseudocaule da bananeira.



Fonte: Da autora (2023).

3.3 Determinação das temperaturas de pirólise por análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada para a biomassa seca do pseudocaule da bananeira com o objetivo de observar o decaimento relativo à degradação das porções lignocelulósicas do material e temperatura máxima dos eventos térmicos.

Os experimentos foram realizados em um equipamento Q500 TA Instruments no CAPQ, localizado no Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras. As análises foram conduzidas em atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 50 mL min⁻¹. As amostras foram aquecidas a partir de 25 °C até 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Posteriormente as temperaturas de pirólise foram definidas dentro dos intervalos de degradação.

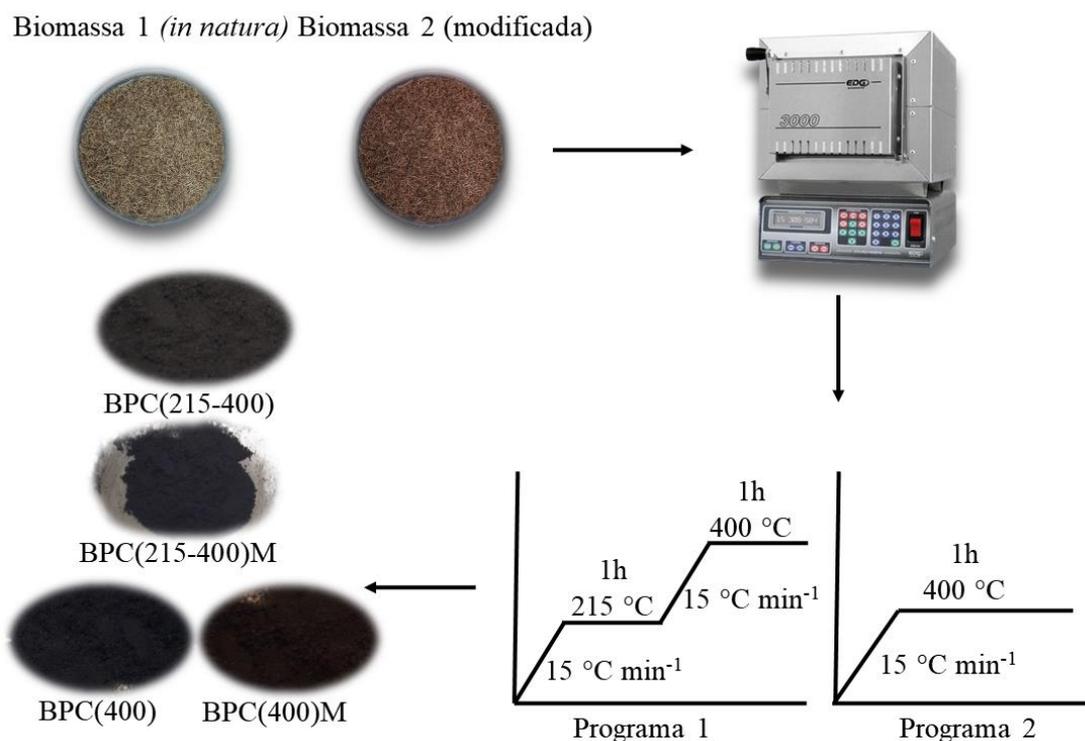
3.4 Produção dos biocarvões do pseudocaule da bananeira

Após os processos descritos anteriormente, a biomassa (tratada ou não) foi colocada em cadinhos de porcelana e levada para pirólise em uma mufla, utilizando dois programas de aquecimento, como mostrado na Figura 8. O primeiro processo se deu pela pirólise simples da biomassa (modificada com NaOH ou não), até a temperatura final de 400 °C, com uma rampa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ e tempo de residência de 1 hora.

No segundo, foi aplicado um patamar de temperatura intermediária, no qual a temperatura se manteve em 215 °C por 1 hora e então prosseguiu até a temperatura máxima de 400 °C com tempo de residência de mais 1 hora, ambas temperaturas alcançadas com rampa de aquecimento de 15 °C min⁻¹.

Após a etapa final de cada pirólise, os materiais foram deixados resfriar e foram retirados dos cadinhos e dispostos em recipientes dentro de um dessecador. Os materiais posteriormente foram peneirados em peneira inox com malha de 60 mesh para obtenção da granulometria final. A nomenclatura escolhida para os materiais refere-se à temperatura de pirólise do(s) patamar(es) utilizada e presença ou não de modificação, sendo chamados respectivamente de BPC(400), BPC(400)M, BPC(215-400) e BPC(215-400)M.

Figura 8 - Produção dos biocarvões a partir das biomassas *in natura* e modificada do pseudocaule da bananeira.



Fonte: Da autora (2023).

3.5 Caracterização dos biocarvões

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS)

A avaliação da morfologia e da composição elementar da superfície dos materiais produzidos foram realizadas utilizando um Ultra-High Resolution Scanning Electron Microscopy (UHR- SEM) (CLARA - Tescan) acoplado a espectroscopia de energia dispersiva por raio X (EDS) em sistemas de microanálise (Bruker - Quantax EDX), empregando uma tensão de 5keV e 20keV , respectivamente. Para isto, cerca de 8 mg das amostras foram colocadas sobre suportes de alumínio cobertos com fita de carbono dupla face, e posteriormente deixadas sob vácuo e banho de carbono previamente às análises.

3.5.2 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros para os biocarvões BPC(400), BPC(400)M, BPC(215-400) e BPC(215-400)M foram obtidos para observar a influência das condições de pirólise e modificação básica, nos grupos funcionais na superfície do material. As análises foram feitas em um espectrofotômetro Varian 600-IR Series no modo ATR. Cada espectro foi obtido na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , em um total de 32 *scans*.

3.5.3 Número de funções ácidas e básicas

O número de funções ácidas e básicas dos materiais foram determinadas pela titulação condutimétrica, utilizando condutivímetro. Primeiramente, uma suspensão de biocarvão foi obtida pela adição de 150 mg de cada biocarvão em 70,00 mL de solução aquosa de HCl 0,0035 mol L^{-1} , previamente padronizada. A mistura foi adicionada em uma cela de amostra conectada a um banho termostático com circulação de água para controle de temperatura em $25,0 \pm 0,5$ °C. O sistema foi mantido sob agitação magnética durante 1 h até a condutividade permanecer constante. Em seguida a dispersão foi titulada com uma solução aquosa de NaOH 0,20 mol L^{-1} realizando-se adições sequenciais de 0,300 mL (ou 0,150 mL) da solução. A condutividade da suspensão após cada adição foi registrada. O experimento na ausência dos biocarvões foi realizado, repetindo-se o procedimento descrito anteriormente.

A curva de titulação condutimétrica foi então obtida e aplicada na obtenção dos números de funções ácidas e básicas em cada material. A curva foi construída pela relação entre a condutividade elétrica corrigida em função do volume de solução de NaOH adicionado, em que a correção da condutividade elétrica experimental foi feita pelo fator de diluição realizado durante cada injeção de solução ao sistema, conforme a Equação 7:

$$K_{\text{corrigida}} = K \frac{(V_i + V)}{V} \quad (7)$$

na qual K e $K_{\text{corrigida}}$ são as condutividades elétricas ($\mu\text{S cm}^{-1}$) medida experimentalmente e corrigida pelo fator de diluição da solução, respectivamente, V_i é o volume inicial (mL) do sistema titulado e V é o volume total da solução titulante (mL) adicionado ao sistema.

O número de funções básicas foi calculado utilizando a Equação 8.

$$n_{\text{funções básicas}} = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_o - V_1)}{W_{\text{BC}}} \quad (8)$$

em que C_{NaOH} é referente a concentração da solução titulante em mol L^{-1} , e W_{BC} é a massa utilizada de biocarvão, expressando n funções básicas em mmol g^{-1} . O V_o é obtido pela primeira inclinação do experimento controle e o V_1 a partir do primeiro ensaio.

A segunda região da curva corresponderá a neutralização de grupos básicos fracos, a qual é possível determinar o número de grupamentos ácidos na superfície do biocarvão, através da Equação 9.

$$n_{\text{funções ácidas}} = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_2 - V_1)}{W_{\text{BC}}} \quad (9)$$

na qual o V_2 representa o volume em que ocorre o intercepto nas funções de primeiro grau ajustadas as regiões II e III da curva obtida. Os demais parâmetros descritos possuem mesmo significado aos da Equação 8.

3.5.4 pH no ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

Para determinar o ponto de carga zero foram misturados 20,0 mg dos biocarvões BCP(400), BCP(400)M, BCP(215-400) e BCP(215-400)M com 20,0 mL de solução aquosa de NaCl 0,100 mol L^{-1} em valores de pH inicial (pH₀) entre 2 e 12. Os valores de

pH foram ajustados utilizando soluções de NaOH e HCl. Os experimentos foram feitos em duplicata.

As misturas foram colocadas em agitador do tipo shaker por 24h, em temperatura ambiente, sendo o pH final (pH_f) determinado com o auxílio de um pHmetro de bancada Mpa210A (Tecnopon). Os valores finais de pH obtidos possibilitaram a construção do gráfico de ΔpH versus pH_0 , no qual o pH_{PCZ} correspondeu ao intercepto da curva em $\Delta\text{pH} = 0$.

3.6 Ensaios adsortivos

3.6.1 Avaliação inicial da capacidade de adsorção dos materiais

Com o intuito de definir quais materiais obtiveram melhor metodologia de pirólise, os ensaios iniciais de adsorção foram conduzidos pela dispersão de 10,0 mg dos biocarvões em 10,00 mL de uma solução 100,0 mg L⁻¹ de Tetraciclina, sem ajuste de pH, pelo período de 24 horas e agitação de 120 rpm.

A amostra foi centrifugada e o sobrenadante analisado em espectrofotômetro UV-Vis na região do ultravioleta. Os experimentos foram realizados em triplicata e os valores reportados são a média dos ensaios.

3.6.2 Preparo da solução tampão

Com objetivo de padronizar o pH nos ensaios adsortivos, soluções tampão foram preparadas empregando o método Britton-Robinson (B-R). A princípio, preparou-se uma solução contendo três ácidos (ácido fosfórico, ácido bórico e ácido acético) de maneira que a concentração final de cada ácido na solução foi de 0,01 mol L⁻¹. As soluções tamponantes em diferentes valores de pH desejados foram obtidas utilizando solução de NaOH 2,0 mol L⁻¹. O ajuste de pH foi realizado utilizando o pHmetro Mpa210A (Tecnopon).

3.6.3 Quantificação do fármaco Tetraciclina em espectroscopia UV-vis

As concentrações do fármaco nos sobrenadantes analisados foram determinadas através da curva analítica preparada em solução tampão ajustada em pH 6,0, com as mesmas condições de análise realizadas. A molécula possui dois comprimentos de onda

com valores de máxima absorção, portanto duas curvas foram plotadas com o objetivo de observar o melhor coeficiente de determinação (R^2) e coeficiente linear.

A quantidade de TC adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}) foi determinada pela Equação 10:

$$q = \frac{(C_i - C_e)}{m} V \quad (10)$$

em que C_i é a concentração inicial de TC na solução (mg L^{-1}), C_e é a concentração de TC em solução no equilíbrio (mg L^{-1}), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume de solução (L).

Para a determinação da porcentagem de remoção (%R) do fármaco do meio foi utilizada a Equação 11:

$$R(\%) = \frac{C_f}{C_i} \times 100 \quad (11)$$

em que C_f e C_i são, respectivamente, as concentrações final e inicial de corante na solução (mg L^{-1}).

3.6.4 Efeito do pH

Para avaliação do efeito de pH sobre a capacidade de adsorção dos materiais obtidos, foram misturados 10,0 mg dos biocarvões BPC(400)M ou BPC(215-400)M em 10,0 mL de solução do fármaco $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ com o pH ajustado em aproximadamente 4, 6, 8 ou 10. Os ajustes de pH foram realizados com soluções de NaOH e HCl, os experimentos foram feitos em triplicata e os valores reportados são a média dos ensaios. A porcentagem de remoção de TC para cada condição foi determinada como descrito na seção 3.6.3.

3.6.5 Cinética de adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados utilizando 10,0 mg dos biocarvões BPC(400)M ou BPC(215-400)M com 10,0 mL de uma solução do fármaco com concentração $50,0 \text{ mg L}^{-1}$, em tampão ajustado com pH igual a 6, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os sistemas foram colocados sob agitação em agitador do tipo shaker a 120 rpm e em tempos pré-

determinados (10, 25, 40, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 720, 1080, 1440, 1800 e 2160 min) foram recolhidas alíquotas de 5 mL e centrifugadas para análise em espectrofotômetro UV-Vis. A quantidade adsorvida de TC para cada tempo de contato foi determinada como descrito na seção 3.6.3. Os experimentos foram realizados em triplicata e os valores reportados são a média dos ensaios, a somatória dos erros quadrados foi calculada através da Equação 12.

$$ERRSQ = \sum_{i=1}^p (q_{exp} - q_{cal})_i^2 \quad (12)$$

onde q_{exp} é o valor experimental da amostra e q_{cal} é o valor correspondente estimado com o modelo da cinética.

3.6.6 Isoterma de adsorção

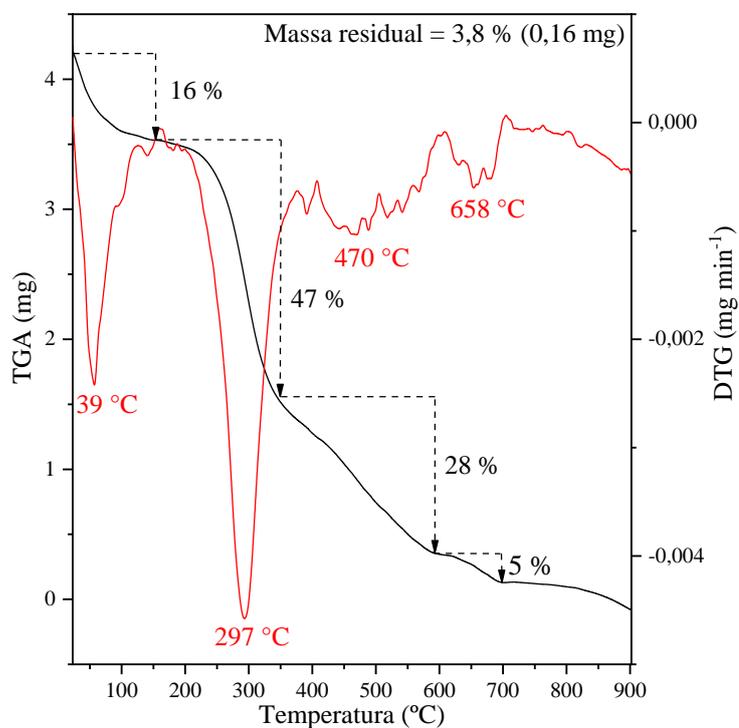
Para a determinação das isotermas de adsorção, os sistemas foram preparados misturando-se 10,00 mL de soluções de Tetraciclina nas diferentes concentrações (10, 15, 20, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200, 300 e 400 mg L⁻¹) com 10,0 mg de BPC(400)M ou BPC(215-400)M. Os sistemas foram levados para agitação por 36 horas, a 120 rpm, em temperatura de 25 °C. Após esse tempo, foram recolhidas alíquotas de 5 mL de cada mistura, sendo centrifugadas e posteriormente, o sobrenadante foi analisado em um espectrofotômetro UV-Vis. A quantidade adsorvida de TC para cada concentração foi determinada como descrito na seção 3.6.3. Os experimentos foram realizados em triplicata e os valores reportados são a média dos ensaios, a somatória dos erros quadrados foi calculada através da equação descrita no tópico anterior.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Determinação das temperaturas de pirólise por análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de determinar a faixa de temperatura de degradação das frações lignocelulósicas do pseudocaule da bananeira *in natura*. Posteriormente, determinou-se a temperatura dos patamares de aquecimento para o processo de pirólise. O termograma do pseudocaule é apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Curva termogravimétrica (TGA, esquerda, linha preta) e sua derivada (DTG, direita, linha vermelha) do pseudocaule da bananeira *in natura*, em granulometria 60 mesh obtidos em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Da autora (2023).

Os resultados da decomposição termogravimétrica da biomassa estão compilados na Tabela 5.

Tabela 5 - Faixas de temperatura máxima aproximada dos quatro eventos de decomposição térmica para o pseudocaule da bananeira *in natura*.

Patamares	T_{máx} (°C)
Desidratação θ_1	39
Hemicelulose e Celulose θ_2	297
Lignina θ_3	470

Fonte: Da autora (2023).

O termograma demonstra a presença de quatro estágios de decomposição térmica para a biomassa do pseudocaule da bananeira *in natura*. O primeiro evento de perda de massa ocorreu no intervalo de 26 a 152 °C e é associado à desidratação da biomassa, apresentando temperatura relacionada a maior taxa de perda de massa em 39 °C (T_{máx}). O segundo estágio de decomposição correspondeu à degradação das frações poliméricas da hemicelulose e celulose, na faixa de 152 a 346 °C, com T_{máx} de 297 °C. O terceiro estágio foi associado à despolimerização das frações de lignina, nos intervalos de 346 a 592 °C, com T_{máx} de 470 °C.

O perfil das curvas de DTG para o pseudocaule da bananeira com quatro etapas de degradação está de acordo com o reportado pelos autores Alwani *et al.* (2014) e Ghosh, Das e Chowdhury, (2019). Os intervalos de temperatura de degradação para as frações de hemicelulose e celulose encontrados estão em conformidade com a literatura, que estima aproximadamente 200 a 380 °C e 300 a 500 °C, respectivamente. Além disso, a lignina decompõe-se lentamente e é descrita na faixa de 300 até 900 °C, a depender da biomassa (YANG *et al.*, 2007).

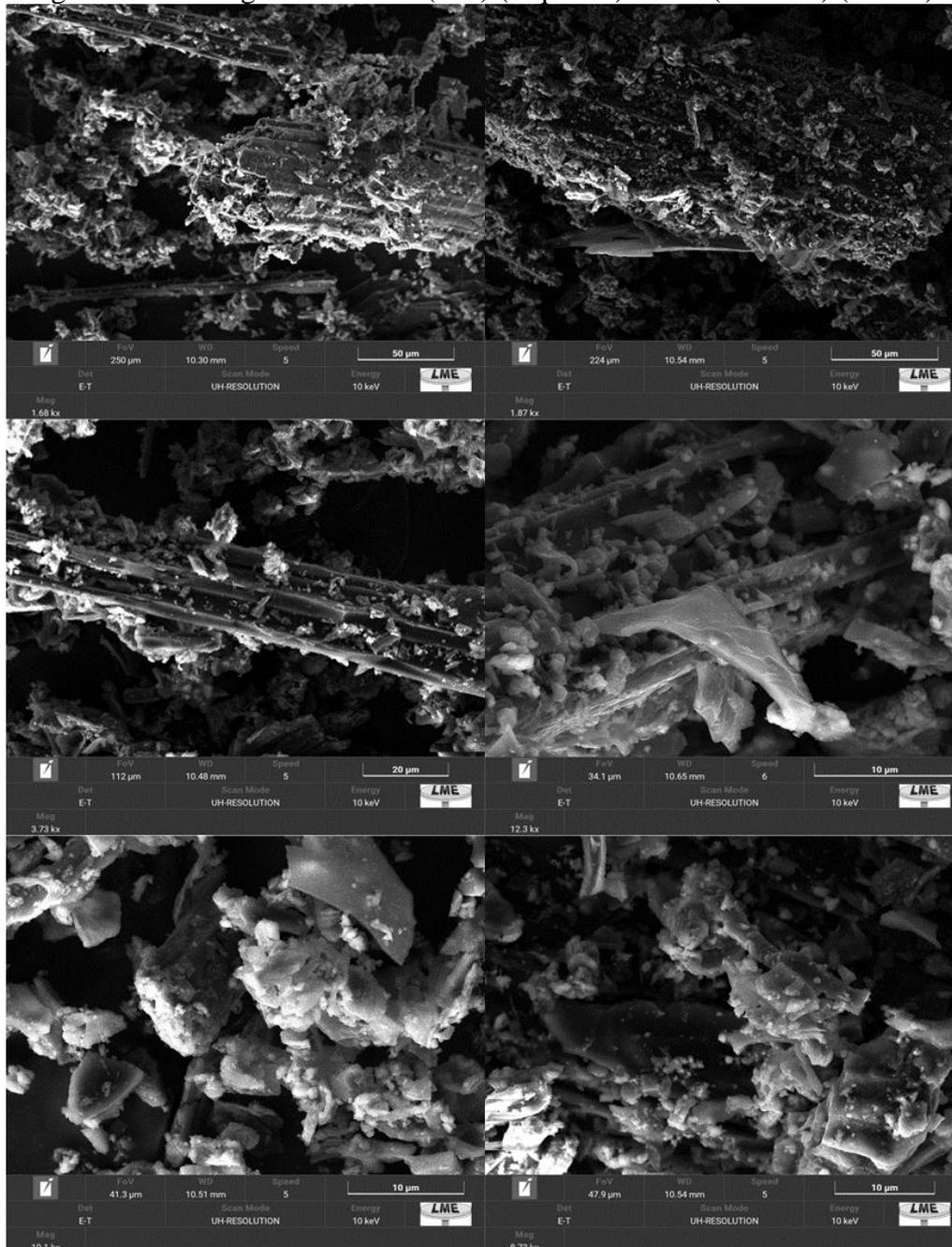
Considerando o perfil de degradação térmica do pseudocaule, os patamares de aquecimento no processo de pirólise foram determinados considerando apenas o início dos eventos de decomposição da hemicelulose (θ_2) e celulose (θ_3). As temperaturas escolhidas foram de 215 e 400 °C, com tempo de retenção de 1h e taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ para alcançar cada temperatura. O emprego do aquecimento progressivo resulta em uma liberação acentuada de compostos semivoláteis e na degradação de matrizes orgânicas fixas, promovendo uma reorganização térmica interna. Esse processo tende a formar superfícies com camadas pseudografíticas e presença de microporos (MACKAY; ROBERTS, 1982).

4.2 Caracterização dos biocarvões

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS)

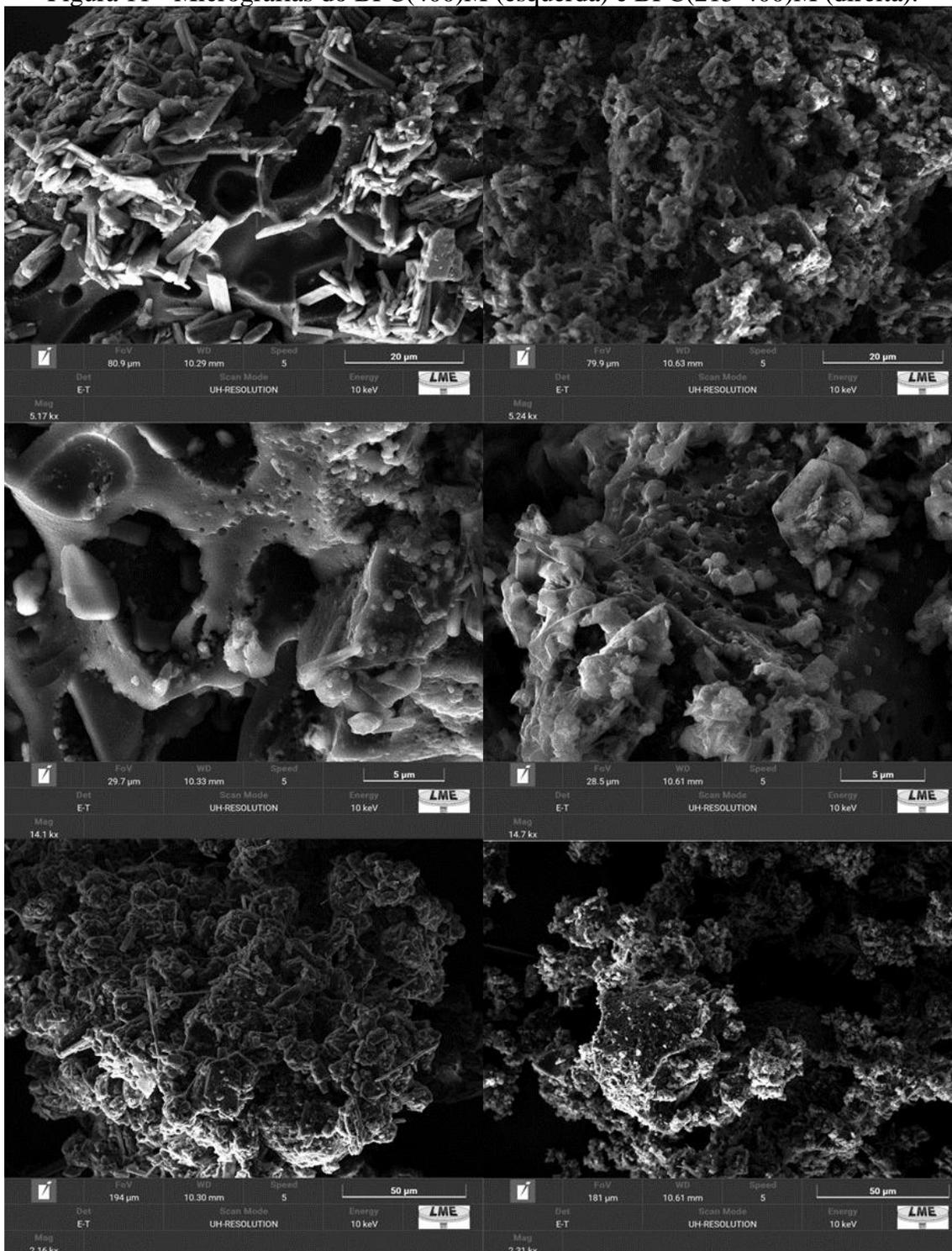
A microscopia eletrônica de varredura permite verificar alterações físicas na morfologia das amostras, devido às modificações na estrutura e no tecido celular. As micrografias dos biocarvões obtidos estão representadas abaixo (Figura 10-11).

Figura 10 - Micrografias do BPC(400) (esquerda) e BPC(215-400) (direita).



Fonte: Da autora (2023).

Figura 11 - Micrografias do BPC(400)M (esquerda) e BPC(215-400)M (direita).



Fonte: Da autora (2023).

Para o BPC(400) é possível observar filamentos estendidos com textura visualmente rugosa. Além disso, não há formações aparentes de canais. Em relação ao BPC(400)M, apresenta também os filamentos estendidos, porém um número mais elevado de canais de diversos tamanhos. Há a presença de aglomerados sobre a superfície

da amostra. O material BPC(215-400) demonstra estrutura semelhante ao BPC(400), superfície heterogênea, com rachaduras e livre de canais. É possível observar para o BPC(215-400)M a presença de uma estrutura flocular, com a presença de canais e superfície heterogênea. Em certas imagens a presença de pequenos orifícios na estrutura é sugerida.

De acordo com o reportado por Dinh *et al.* (2020), a temperatura de pirólise é um fator significativo para determinar as propriedades dos biocarvões. Para o pseudocaule da bananeira é visto que a remoção de compostos de baixa massa molecular da superfície do biocarvão ocorre de maneira gradual, como água, metanos, dióxido de carbono e monóxido de carbono. Essas moléculas posteriormente se combinam com o NaOH, sendo que a formação de H₂O e CO₂ pode promover a formação de poros maiores no biocarvão. Sendo assim, aparentemente as rampas de aquecimento contribuem para o aparecimento de aglomerados e maior extensão de rugosidade da superfície, que podem estar associados a cinzas e lignina. A presença de canais pode estar relacionada as reações de pré-modificação.

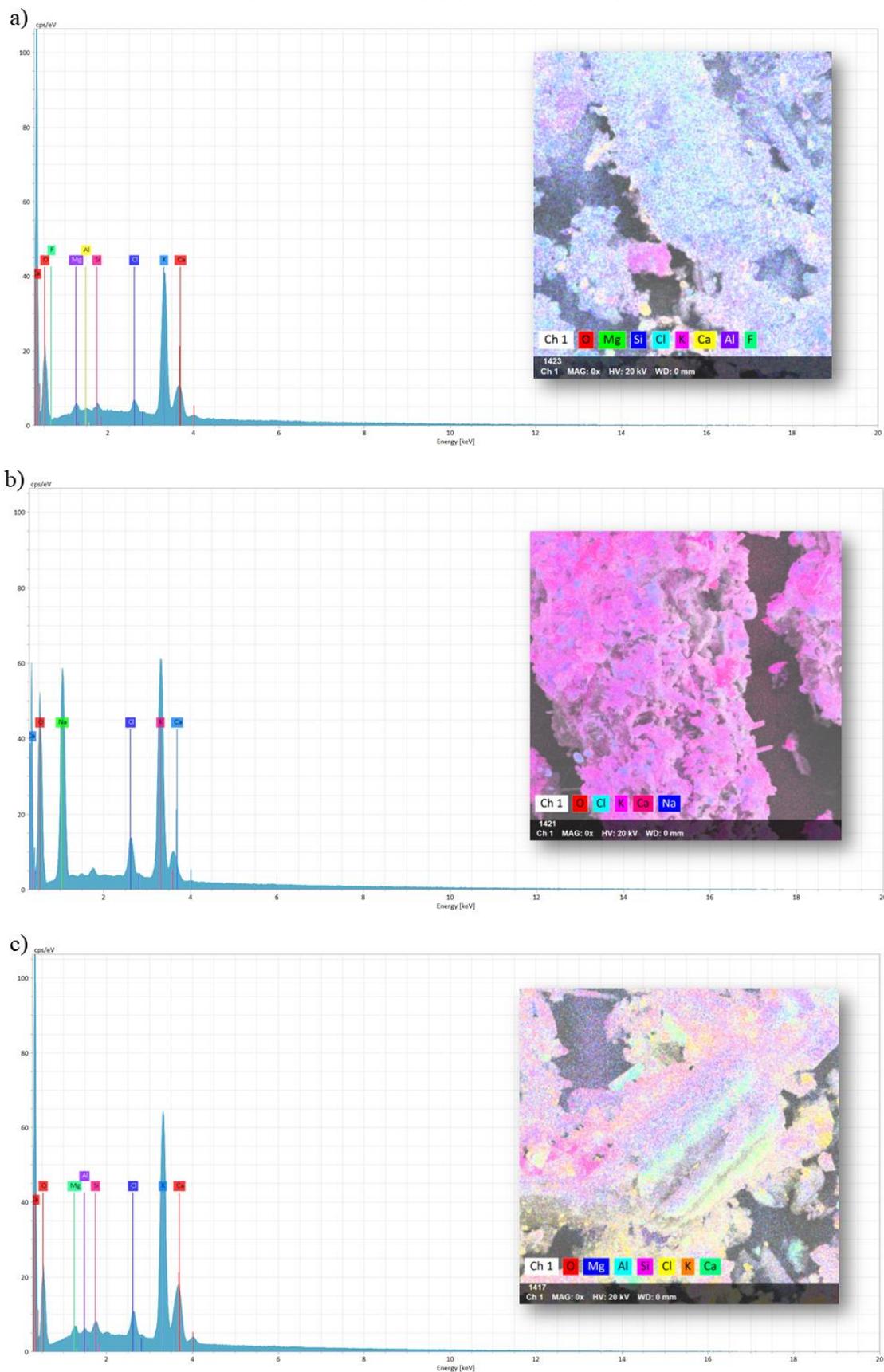
A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) possibilita a verificação qualitativa dos componentes elementares das regiões superficiais dos biocarvões. Os resultados estão dispostos na Figura 12 e Tabela 6 abaixo.

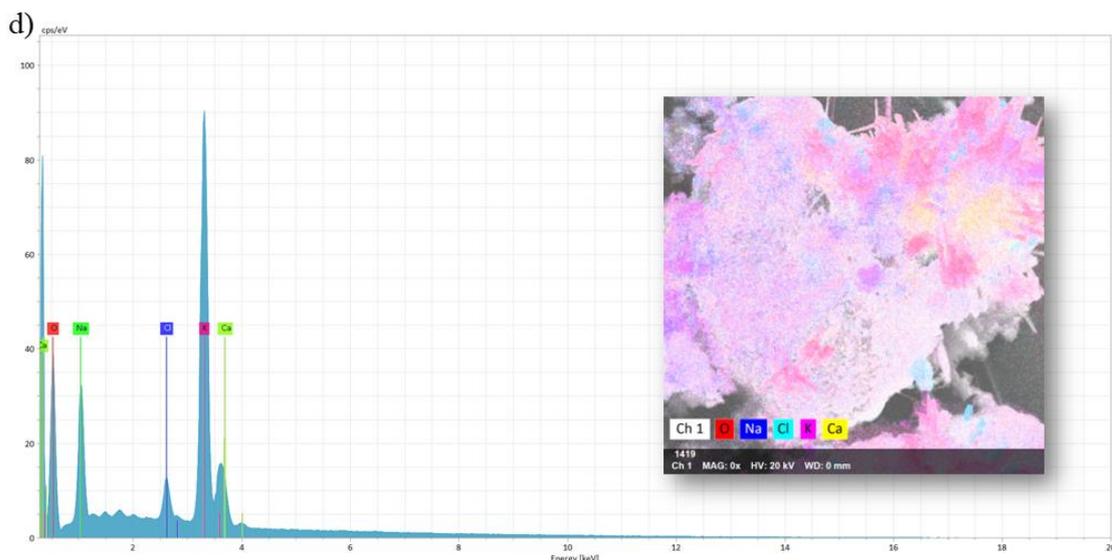
Tabela 6 - Composição elementar da superfície dos biocarvões.

Material	Massa (%)								
	O	K	Ca	Cl	Si	Al	Mg	Na	F
BPC(400)	18,16	7,51	1,97	0,47	0,18	0,11	0,53	-	2,07
BPC(400)M	30,99	10,99	0,75	1,51	-	-	-	12,95	-
BPC(215-400)	22,77	11,13	3,57	0,95	0,33	0,20	0,51	-	-
BPC(215-400)M	32,00	15,95	2,17	1,21	-	-	-	7,36	-

Fonte: Da autora (2023).

Figura 12 - Composição elemental dos biocarvões (a) BPC(400) (b) BPC(400)M (c) BPC(215-400) (d) BPC(215-400)M.





Fonte: Da autora (2023).

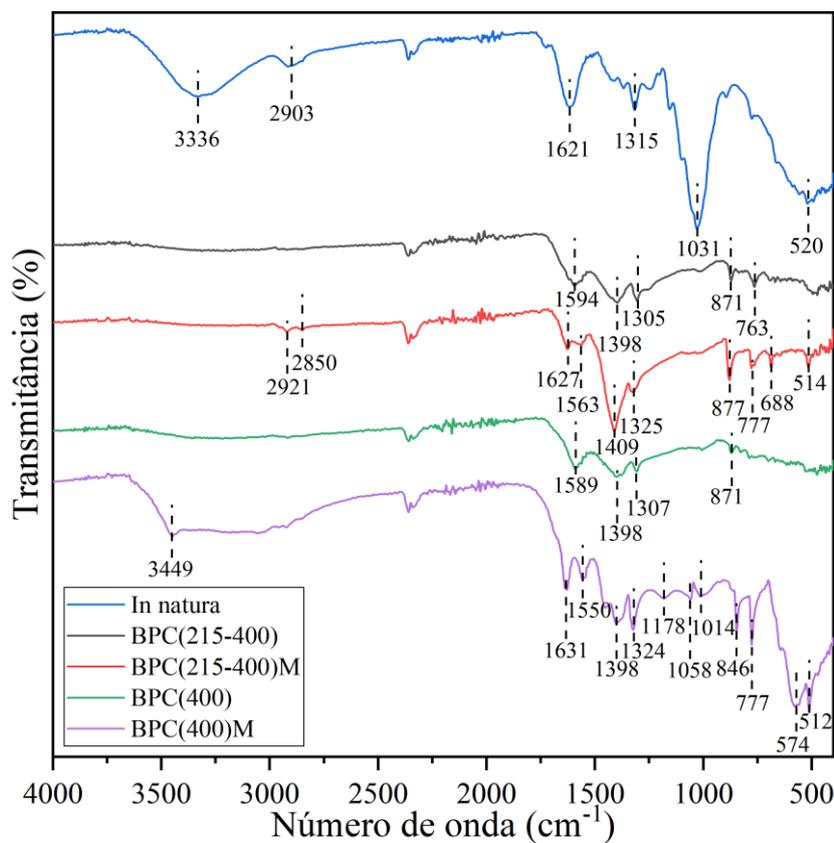
A partir das análises, é possível verificar a presença de alumínio, silício, carbono e oxigênio nas amostras de biocarvão. Observa-se que todas as amostras contêm pequena quantidade de cálcio e cloro e porções abundantes de oxigênio e potássio. Nas amostras BPC(400) e BPC(215-400), foram encontradas também magnésio, silício e alumínio. Ao analisar os dados coletados das amostras BPC(400)M e BPC(215-400)M, a presença de Na oriunda do processo de pré-modificação foi identificada. O alumínio pode estar relacionado tanto com a composição da biomassa, quanto a intercorrências durante o processo de produção dos materiais, com uma possível contaminação cruzada.

A presença dos metais alcalinos (Ca, Na, K) é frequentemente encontrada em biocarvões de diversos tipos de biomassa, e são relacionados a nutrientes e micronutrientes presentes na estrutura em si ou no solo (MANI *et al.*, 2013; STELLA MARY *et al.*, 2016). Compostos com Si são amplamente encontrados na literatura em diversos biocarvões, presentes principalmente na parede celular na forma de sílica ou cristalitos (GUILHEN, 2018).

4.2.2 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises espectroscópicas na região do infravermelho fornecem informações importantes sobre a presença de grupos funcionais na superfície do material, base para conhecimento das estruturas capazes de realizar adsorção. O espectro FTIR para a biomassa *in natura* e após a pirólise está representado na Figura 13.

Figura 13 - Espectro de FTIR para a biomassa *in natura*, BPC(400), BPC(215-400), BPC(400)M e BPC(215-400)M.



Fonte: Da autora (2023).

É possível observar no espectro da biomassa *in natura* a presença de uma banda característica do estiramento -O-H simétrico na região de 3400-2400 cm^{-1} (SHAGALI *et al.*, 2021). Essa banda é perdida no processo de pirólise dos biocarvões, exceto para BPC(400)M, onde há deslocamento da banda para 3449 cm^{-1} . Possivelmente, o processo de modificação com NaOH favoreceu a manutenção desses grupos no BPC(400)M. O maior tempo de retenção ocasionado pela adição de um segundo patamar em 215 °C causou a remoção desses grupos hidroxílicos para os biocarvões BPC(215-400)M. Em 2903 e 2850 cm^{-1} é possível observar a presença de estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H nos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$, respectivamente, presentes em cadeias alifáticas da hemicelulose, celulose e lignina da biomassa. As bandas são mantidas no BPC(215-400)M e sobrepostas para BPC(400)M em 2921 e 2850 cm^{-1} , e estão associadas a estrutura da lignina não degradada pelo processo de pirólise na presença de NaOH (XU *et al.*, 2018; CAI *et al.*, 2023).

Além disso, a banda em 1728 cm^{-1} é correspondente ao estiramento vibracional de grupos $-\text{C}=\text{O}$ e em 1621 cm^{-1} de ligações $-\text{C}=\text{C}-$ presentes em aromáticos (DONG *et*

al., 2022). No espectro é possível notar que a banda 1728 cm^{-1} não permaneceu para nenhum biocarvão, ao contrário daquela em 1621 cm^{-1} que se manteve para os materiais pré modificados com hidróxido de sódio. Adicionalmente, houve o aparecimento de uma banda para BPC(400), BPC(400)M, BPC(215-400)M e BPC(215-400) em 1589 , 1550 , 1594 e 1565 cm^{-1} , respectivamente, que pode estar associada a grupos carboxilato ($-\text{COO}^-$) (HE *et al.*, 2017).

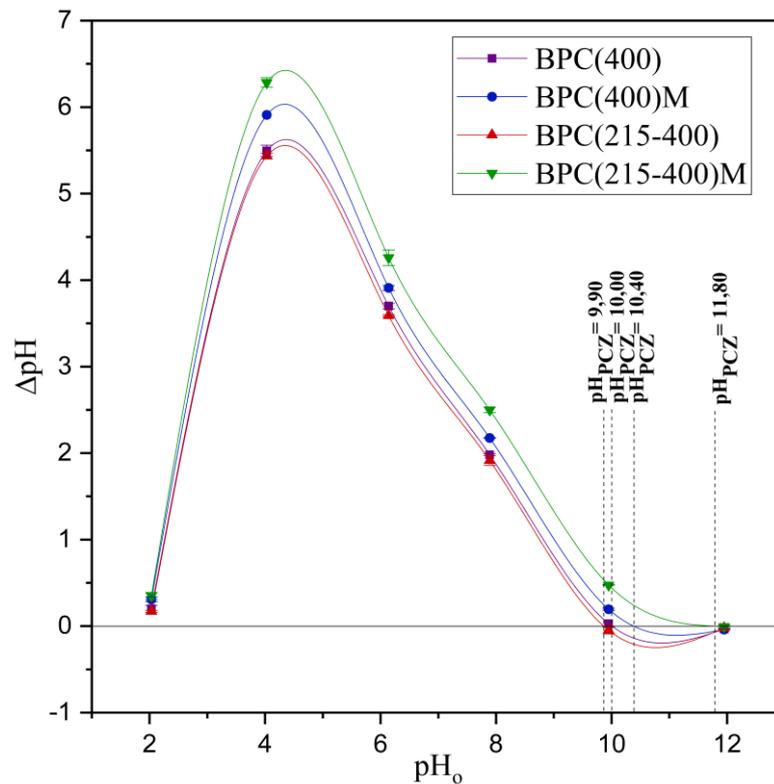
É possível observar nos biocarvões pré-modificados que as bandas em aproximadamente 1570 cm^{-1} apresentam diminuição da intensidade relativa, e acentua-se as bandas em 1398 - 1409 cm^{-1} . Provavelmente há a ruptura das ligações $-\text{C}-\text{O}$ dos ésteres presentes no carboxilato e reorganização interna nos anéis aromáticos, visto que a região em 1400 cm^{-1} está associada a $-\text{C}=\text{C}-$ (CHEN *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2019). A presença das bandas em 1315 cm^{-1} , está associada à vibração angular da ligação $-\text{C}-\text{H}$, presente em maior intensidade para o BPC(215-400)M e menor para os demais (RATHNAYAKE *et al.*, 2021). As bandas em aproximadamente 1315 e 777 cm^{-1} também podem estar relacionadas à presença de oxalato de cálcio, constituinte dos sais presentes na estrutura do pseudocaule da bananeira (WEN *et al.*, 2022).

Por fim, a banda no espectro da biomassa em 1031 cm^{-1} sugere a presença polissacarídeos da celulose e hemicelulose, caracterizados pela deformação angular de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, mantida somente para o BPC(400)M em aproximadamente 1014 cm^{-1} (SHAGALI *et al.*, 2021; LUO *et al.*, 2022). Este perfil de decaimento evidenciou bandas características para presença de ligação $\text{C}-\text{H}$ de anéis aromáticos em 871 - 763 , 877 - 777 , 871 e 846 - 777 cm^{-1} para BPC(215-400), BPC(215-400)M, BPC(400) e BPC(400)M, respectivamente (KIM *et al.*, 2013).

4.2.3 pH no ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O pH no qual a superfície do material apresenta o estado de neutralidade é nomeado pH_{PCZ} . Para $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ o adsorvente apresentará cargas negativas, favorecendo a adsorção de cátions e a $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ a superfície é positiva, favorecendo a adsorção de ânions. Para os biocarvões, a Figura 14 demonstra a curva de variação entre o pH_{final} e $\text{pH}_{\text{inicial}}$ *versus* $\text{pH}_{\text{inicial}}$.

Figura 14 - pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para os biocarvões.



Fonte: Da autora (2023).

Os biocarvões apresentaram valores de $\text{pH} > 7,0$, sendo que os modificados, BPC(215-400)M e BPC(400)M, demonstraram maiores valores, 11,6 e 10,40 respectivamente. Em relação aos não modificados BPC(215-400) e BPC(400), o pH_{PCZ} não obteve diferença significativa, sendo 9,86 e 10,01 respectivamente. Nesse caso, é pressuposto que há variação baixa na proporção entre grupamentos ácidos e básicos na superfície dos materiais com a presença de um patamar extra de aquecimento, sem a modificação.

Os valores encontrados neste trabalho estão em conformidade com o reportado na literatura para o pseudocaule da bananeira. Em um estudo realizado por Bahsaine *et al.* (2023) a adsorção de cádmio foi analisada utilizando o biocarvão do pseudocaule da bananeira e os autores obtiveram o pH_{PCZ} em aproximadamente de 9,0.

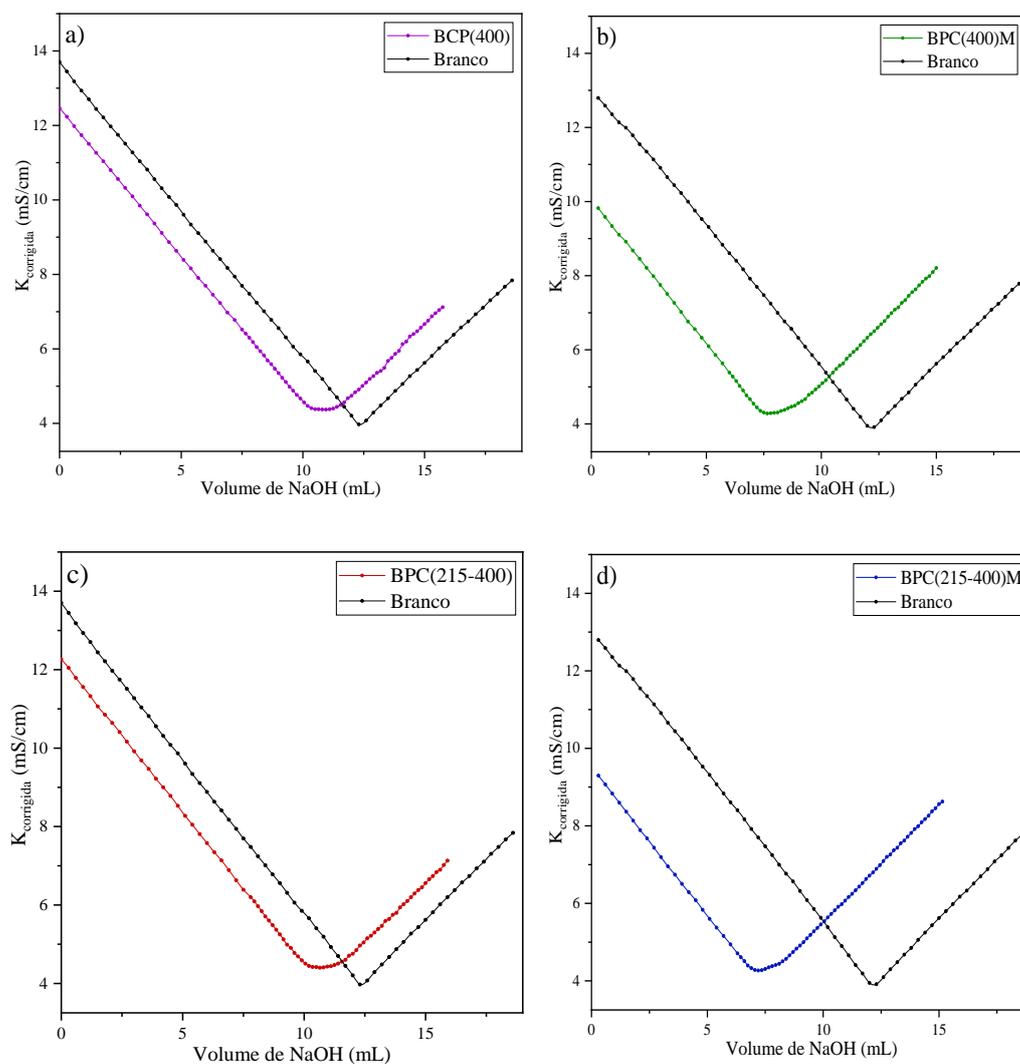
De acordo com Li *et al.*, (2019) a temperatura de pirólise e tempo de residência apresentam influência significativa nas características de superfície dos materiais. Um maior tempo de residência combinado a pirólise em baixas temperaturas (300 °C), influencia no aumento do pH das soluções após o contato com os biocarvões. Além disso, verifica-se que a pirólise lenta associada a patamares de aquecimento aumenta o tempo de residência do material em determinada temperatura, o que favorece a separação de sais

alcalinos da matéria orgânica. Assim, o teor de carbonatos tende a aumentar, contribuindo para a alcalinidade do biocarvão (YUAN *et al.*, 2011; TAG *et al.*, 2016).

4.2.4 Número de funções ácidas e básicas

O emprego da técnica de titulação por meio da condutividade foi utilizado para quantificar o número de grupos ácidos e básicos da superfície dos biocarvões. Esse método parte da estimativa entre uma suspensão de biocarvão em HCl e um branco (sem biocarvão) neutralizados com NaOH para obtenção dos pontos de equivalência na curva de titulação condutimétrica. A Figura 15 demonstra o perfil das curvas para os materiais BPC(400), BPC(400)M, BPC(215-400) e BPC(215-400)M.

Figura 15 - Curvas de titulação condutimétrica para o experimento controle e biocarvões (a) BPC(400) (b) BPC(400)M (c) BPC(215-400) (d) BPC(215-400)M.



Fonte: Da autora, (2023).

Os resultados obtidos para o número de grupos ácidos e básicos estão expressos na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores de grupos ácidos e básicos da superfície dos biocarvões.

Material	n_{Ácidos} (mmol g⁻¹)	n_{Básicos} (mmol g⁻¹)	n_{Total} (mmol g⁻¹)
BPC(400)	2,63	2,78	5,41
BPC(400)M	2,44	6,19	8,63
BPC(215-400)	2,38	2,94	5,32
BPC(215-400)M	1,71	6,78	8,49

Fonte: Da autora (2023).

As curvas de titulação condutimétrica possuem formato característico em “V” para o branco e “U” para a suspensão de biocarvão, que descrevem a neutralização de um ácido forte por uma base forte. Quando há o volume necessário de titulante para neutralizar a solução titulada, ocorre a diminuição da condutividade até seu valor mínimo, possibilitando observar o ponto de equivalência. Neste, a superfície do material apresentará equidade em prótons com a solução (ZAITSEV, 2008).

Observa-se maior concentração de grupos básicos nos biocarvões modificados, com um aumento discreto na presença do segundo patamar de aquecimento. Além disso, em relação aos grupos ácidos, o BPC(215-400)M apresentou valor inferior ao BPC(400)M, o que pode ser justificado pelo maior tempo de retenção da pirólise, diminuindo o teor de voláteis e aumentando as cinzas (ZHAO; TA; WANG, 2017). No que se refere aos materiais sem modificação, o comportamento observado anteriormente é mantido.

A presença dos grupos básicos é levemente acentuada no BPC(215-400) em relação ao BPC(400), mas há um aumento de quase 3 vezes a concentração desses grupos com a modificação pré-pirólise. Adicionalmente, comparando as proporções de grupos ácidos e básicos entre os materiais sem modificação, é possível observar que a proporção não varia significativamente com a presença de um segundo patamar de aquecimento.

O reportado nesta seção está em conformidade com o encontrado pelas análises de FTIR (seção 4.2.2) e pH_{PCZ} (seção 4.2.3). O pH_{PCZ} demonstra maior valor para o BPC(215-400)M em relação aos outros materiais, o que corrobora com o pressuposto de que o segundo patamar de aquecimento favorece a formação de cinzas e a desprotonação de grupos carboxílicos na superfície, reduzindo o número de grupos ácidos.

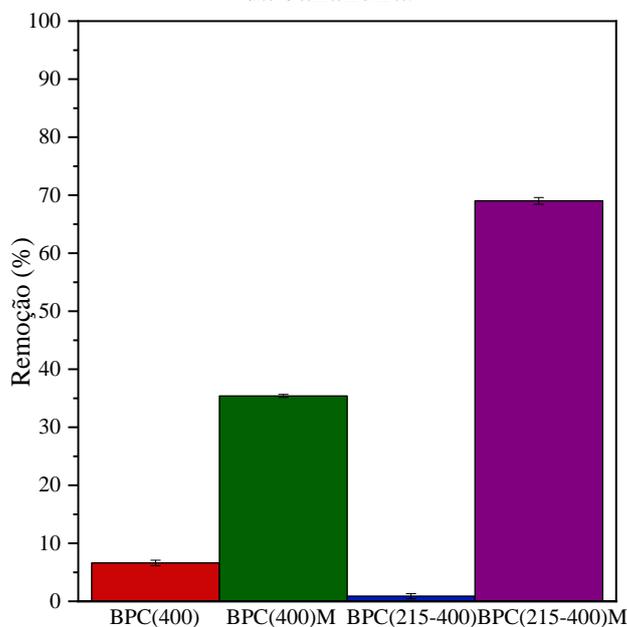
Além disso, como discutido anteriormente, o espectro de FTIR demonstrou a diminuição da intensidade dos grupos funcionais para os materiais sem modificação em relação aos modificados, como demonstra a Tabela 7. O caráter básico para os materiais pode ser explicado pelo aumento do teor de grupo carboxilato, principalmente para o BPC(215-400)M. Por fim, é possível perceber na seção 4.2.2 que para o BPC(400)M há a manutenção do estiramento do grupo O-H, enquanto o BPC(215-400)M esse grupamento é removido, diminuindo o número de grupos ácidos.

4.3 Ensaios adsorptivos

4.3.1 Avaliação inicial da capacidade adsorptiva dos materiais

O teste de adsorção inicial foi realizado para os materiais com o intuito de definir aqueles com melhor desempenho para a adsorção de tetraciclina. O pH final das amostras foi de aproximadamente 11,64, 12,04, 11,55 e 11,21 para os biocarvões BPC(400)M, BPC(215-400)M, BPC(400) e BPC(215-400), respectivamente. O pH 12,0 foi utilizado para quantificação através da curva analítica. A Figura 16 demonstra os resultados da porcentagem de remoção para concentração inicial de 100 mgL^{-1} .

Figura 16 – Porcentagem de remoção de tetraciclina para os biocarvões do pseudocaule da bananeira.



Fonte: Da autora (2023).

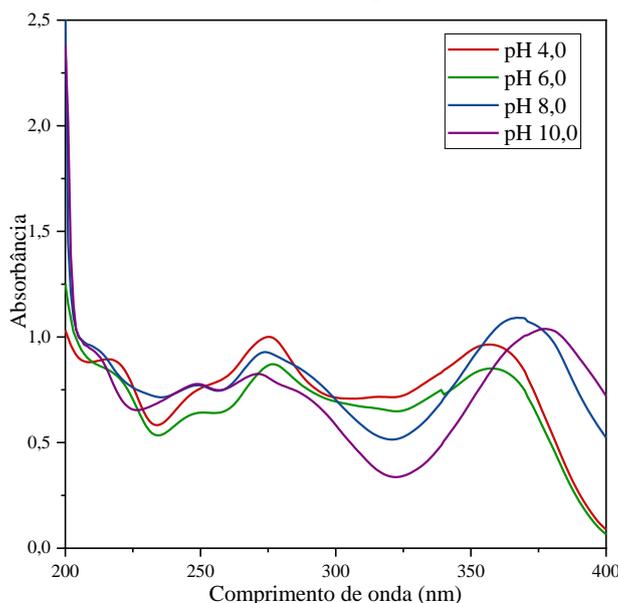
Como observado, os biocarvões com melhor desempenho foram BPC(215-400)M, com remoção média de 69% e BPC(400)M, com 35,4%. Os outros materiais não

apresentaram remoção significativa, sendo para o BPC(400) de 6,62% e para o BPC(215-400), 0,88%. Embora nenhum critério de otimização experimental (pH, dosagem de adsorvente, concentração inicial), tenha sido utilizado para avaliar a performance de remoção dos biocarvões, apenas ambos materiais modificados foram utilizados para prosseguir com o estudo.

4.3.2 Quantificação do fármaco Tetraciclina em espectroscopia UV-vis

O estado de ionização das moléculas é diretamente ligado ao pH do meio e constante de dissociação ácida do composto. Em cada espécie química (catiônica, aniônica e neutra) que pode ser atribuída as moléculas dependendo de seus grupos funcionais, apresentará propriedades distintas em relação a solubilidade, volatilidade, absorção no ultravioleta (UV) e a reatividade com espécies oxidantes (BABIC *et al.*, 2007). Considerando a molécula de tetraciclina, que possui três valores de pKa (sessão 2.6.1.1), sua forma e absorção no ultravioleta dependem diretamente do pH do meio. A Figura 17 e a Tabela 8 demonstram o espectro de varredura da TC na faixa de comprimento de onda de 200 a 400 nm, na concentração de 25 mg L⁻¹ em diferentes valores de pH e os máximos de absorção, respectivamente.

Figura 17 - Espectro no ultravioleta para tetraciclina a 25 mg L⁻¹ em diferentes valores de pH.



Fonte: Da autora (2023).

Tabela 8 - Comprimento de onda máximo de absorção em diferentes valores de pH para TC.

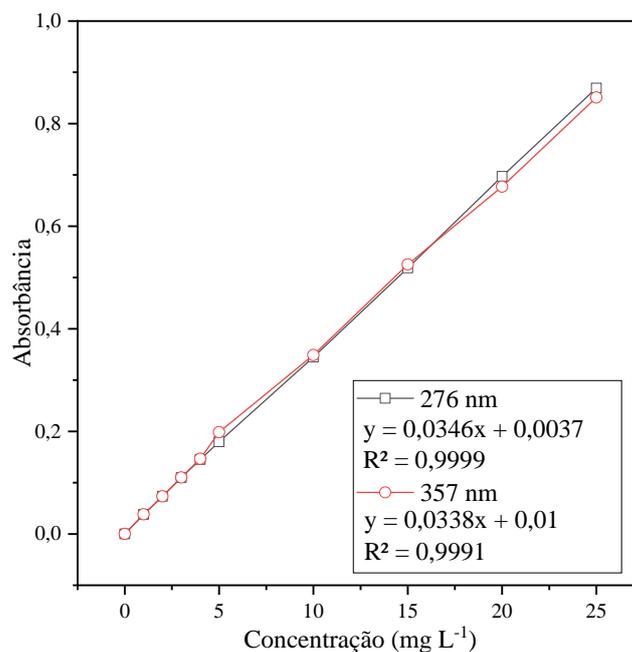
pH	Comprimento de onda (nm)	
4,0	275	356
6,0	276	357
8,0	274	367
10,0	271	377

Fonte: Da autora (2023).

Como observado, há um deslocamento no comprimento de onda de absorção máxima para quase todos os pontos. Esse comportamento é também reproduzido nas amostras de TC em contato com os biocarvões, devido ao elevado ΔpH observado na sessão 4.2.3, fator não desprezível para o processo de adsorção (DUAN *et al.*, 2014). A partir disso, fez-se necessário utilizar um meio tamponado (solução Britton-Robinson B-R, que abrange uma ampla faixa de pH) para evitar deslocamentos de espectro para a quantificação das amostras, bem como permitir o controle do pH do meio durante a adsorção.

Além disso, a detecção da tetraciclina pode ser realizada em dois valores de máxima absorção característicos (276 nm ou 357 nm) (TANG *et al.*, 2018). Para definir o comprimento utilizado nos estudos de adsorção, uma regressão linear foi aplicada para para cada comprimento de onda, em intervalos de concentração de 1 a 25 mg L⁻¹, em pH 6,0 como demonstra a Figura 18.

Figura 18 - Curva analítica em dois comprimentos de onda (357 e 276 nm) para a tetraciclina



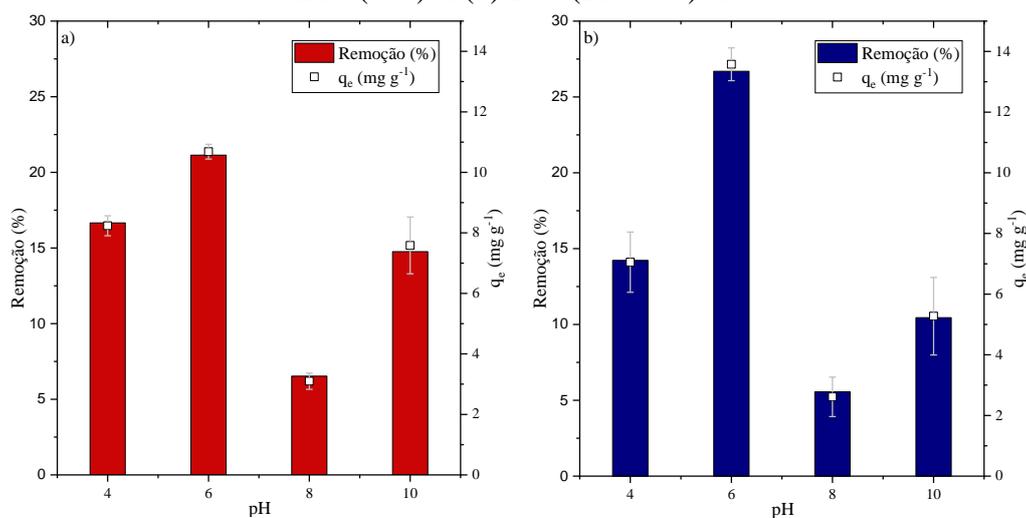
Fonte: Da autora (2023).

No geral, ambos valores de R^2 para as regiões aproximam-se de 1 e com coeficientes angulares muito próximos. Foi utilizado como critério o valor dos interceptos próximos a zero. Como o ajuste para o comprimento de onda de 276 nm apresentou melhores condições de linearização, foi padronizado para a realização das análises no espectrofotômetro.

4.3.3 Efeito do pH

O pH é um dos parâmetros importantes para a adsorção e determina variações importantes de carga nas espécies do sistema. A presença de cargas na superfície dos biocarvões e o equilíbrio ácido-base da molécula de TC são diretamente dependentes do pH da solução. A partir disso, faz-se necessário estudar o efeito do pH com o objetivo de otimizar o processo de adsorção dos materiais. Os resultados obtidos para adsorção de TC na faixa de pH de 4 a 10 estão expressos na Figura 19.

Figura 19 - Efeito do pH na adsorção de tetraciclina para os biocarvões (a) BPC(400)M (b) BPC(215-400)M.



Fonte: Da autora (2023).

Dentro da faixa de pH estudada, os dois materiais apresentaram comportamentos semelhantes quanto ao perfil de adsorção. Os maiores valores de quantidade adsorvida para o BPC(400)M (Figura 21a) e BPC(215-400)M (Figura 21b) foram em pH 6,0 ($q_e = 10,73 \text{ mg g}^{-1}$ e $q_e = 13,61 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente). Em pH 8,0, há uma diminuição expressiva na capacidade de adsorção para BPC(400)M ($q_e = 3,1 \text{ mg g}^{-1}$) e BPC(215-400)M ($q_e = 2,61 \text{ mg g}^{-1}$), apresentando redução de aproximadamente 71,11 e 80,82%, respectivamente, em relação ao valor obtido em pH 6,0. Já em pH 10,0, há um aumento na adsorção para os dois materiais, em relação ao pH 8,0.

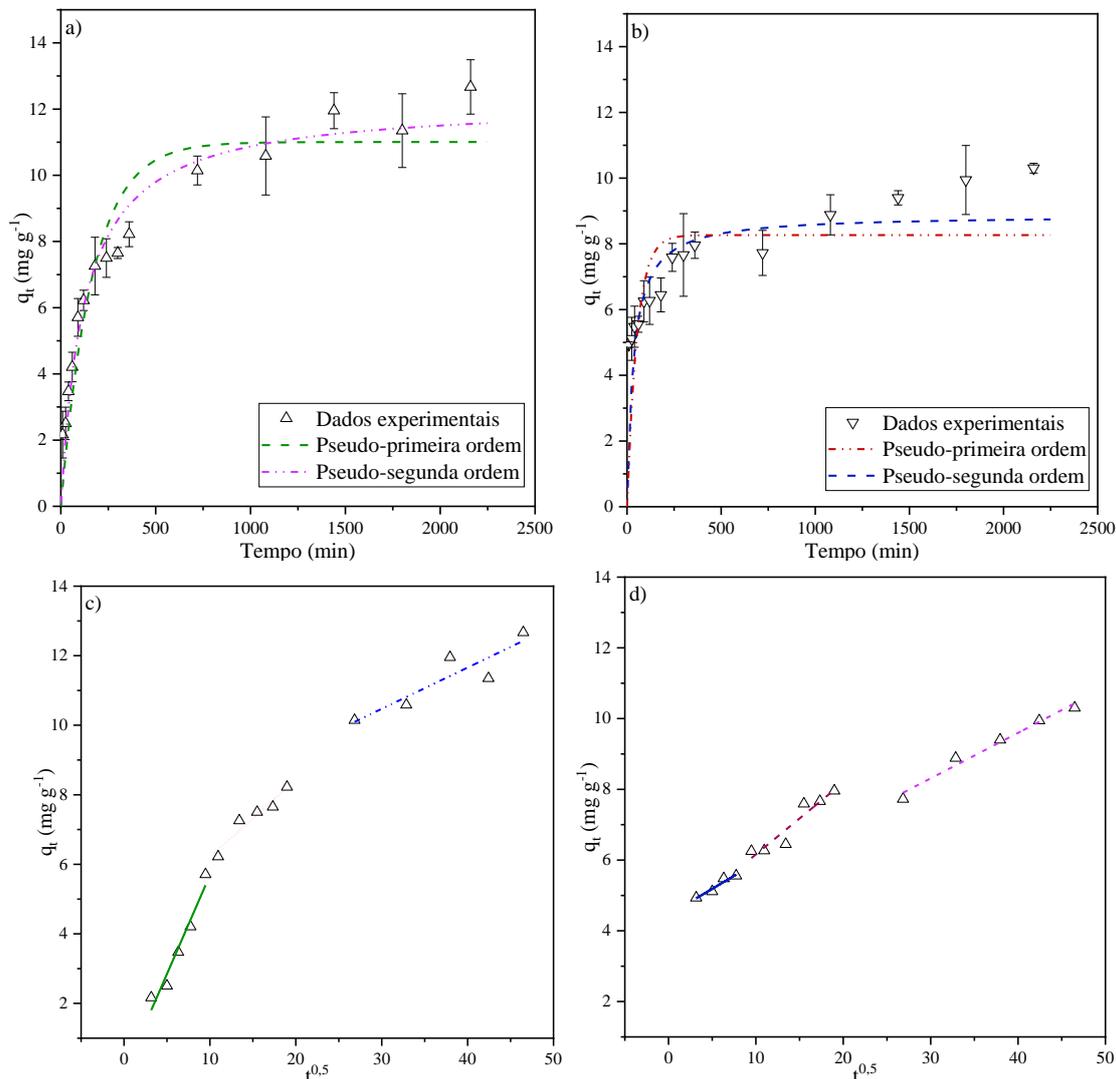
Em pH 4,0 haverá presença do *zwitterion* ($\text{TCH}^{2\pm}$), com uma fração da espécie positivamente carregada (TCH_3^+). Sendo assim, a menor adsorção neste pH pode estar relacionada a repulsão da superfície com parte destas espécies carregadas positivamente. Em contrapartida, em pH 6,0 a molécula estará predominantemente na forma de $\text{TCH}^{2\pm}$ e os maiores valores de adsorção observados podem estar associados ao mecanismo de interação π - π e ligações de hidrogênio entre a TC e os biocarvões (WEI et al., 2019). Para o pH 8,0 a adsorção decaiu. Isso pode resultar da presença de grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) que desprotonam com o aumento do pH, gerando repulsão eletrostática com as frações de TCH^- bem como diminuição do potencial para formação de ligações de hidrogênio. O aumento na adsorção em pH 10,0, próximo ao pH_{PCZ} , sugere que há outros mecanismos de adsorção que não levam em consideração interações eletrostáticas, como o de interações hidrofóbicas com a TC (ZHANG et al., 2021).

Os resultados estão em conformidade com o encontrado na literatura, com exceção do pH 10, em que na maioria dos estudos tem redução da capacidade adsorptiva. Nos estudos de Luo *et al.*, (2022) o pH máximo de adsorção para a TC em biocarvão de lodo modificado com Fe_3O_4 foi de 5,5-6,5. Para Tang *et al.*, (2018) utilizando biocarvões com modificação ácida e básica para adsorção de TC, o valor ótimo de pH foi em aproximadamente 6,0-7,0.

4.3.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi utilizada para elucidar o mecanismo do processo de adsorção da TC pelos biocarvões modificados, possibilitando o estudo das etapas determinantes e limitantes, assim como a transferência de massa e tempo de equilíbrio. Os resultados experimentais obtidos foram ajustados pelos modelos de pseudoprimeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO). Além disso, o modelo proposto por Weber e Morris (1963), foi aplicado com o objetivo de compreender se a de difusão intrapartícula contribui para o processo adsorptivo. Os resultados estão expressos abaixo na Figura 20 e Tabela 9.

Figura 20 - Cinética de adsorção de tetraciclina (a) BPC(215-400)M (b) BPC(400)M e ajustes no modelo de difusão intrapartícula (c) BPC(215-400)M (d) BPC(400)M, para 50 mg L⁻¹ de TC em pH 6,0.



Fonte: Da autora (2023).

Tabela 9 - Parâmetros de ajuste para os modelos de PPO, PSO e Difusão intrapartícula (Continua).

MATERIAL			
Modelo	Parâmetro	BPC(400)M	BPC(215-400)M
Pseudoprimeira ordem	q_t (mg g ⁻¹)	8,10	11,01
	K_1 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,0312	0,0060
	R^2	0,4583	0,9287
	ERRSQ (mg ² g ⁻²)	28,2655	16,7944
Pseudo-segunda ordem	q_t máx (mg g ⁻¹)	8,74	12,21
	K_2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,0050	0,0007
	R^2	0,6728	0,9675
	ERRSQ (mg ² g ⁻²)	15,6370	6,4446

Tabela 9 - Parâmetros de ajuste para os modelos de PPO, PSO e Difusão intrapartícula (Conclusão).

Modelo	Parâmetro	MATERIAL	
		BPC(400)M	BPC(215-400)M
Difusão intrapartícula	C_1 (mg g ⁻¹)	4,4498	0,0057
	$K_{dif 1}$ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,1287	0,5684
	R^2	0,9882	0,9749
	C_2 (mg g ⁻¹)	4,1284	3,9749
	$K_{dif 2}$ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,2032	0,2229
	R^2	0,9486	0,9613
	C_3 (mg g ⁻¹)	4,4522	6,9115
	$K_{dif 3}$ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,1469	0,1187
	R^2	0,9676	0,9038

Fonte: Da autora (2023).

Para validar corretamente se o equilíbrio foi alcançado, o teste t foi utilizado sob os valores de q_t , com $p < 0,05$ e não foi observado diferença estatística para os cinco (Figura 22a) e quatro (Figura 22b) pontos finais de cada curva cinética obtida. Além disso, o intervalo de confiança foi determinado para definir precisamente os valores máximos de q_t . Para BPC(215-400)M, o transporte da TC dissolvida na solução para a interface acontece em aproximadamente 12 horas de contato, com equilíbrio no valor máximo de q_t em $11,34 \pm 1,02$ mg g⁻¹. Já para o BPC(400)M, o equilíbrio foi atingido com 18 horas após a adição, sendo o valor máximo de q_t em $9,63 \pm 0,99$ mg g⁻¹.

A partir dos dados da Tabela 8 é possível observar que para ambos os materiais, o modelo de pseudo-segunda ordem está mais próximo do q_t experimental, e apresenta menor valor da somatória de erros quadrados. Porém, para o BPC(215-400)M ambos ajustes são próximos, o que pode sugerir um sistema com multi mecanismos. Além disso, a taxa de adsorção calculada (K_2) para o BPC(400)M ($0,005$ mg g⁻¹ min⁻¹) apresenta um aumento em relação ao BPC(215-400)M ($0,0007$ mg g⁻¹ min⁻¹). Os resultados sugerem que o transporte de massa da tetraciclina ocorre com maior taxa para o material sem o segundo patamar de aquecimento, mesmo que o tempo de equilíbrio seja maior para este material (18 horas).

Os dados reportados pela literatura indicam que o modelo comumente ajustado para biocarvões na remoção de fármacos é o de pseudo-segunda ordem e têm sido atribuídos a mecanismos de quimiossorção (INGLEZAKIS; FYRILLAS; PARK, 2019). Adicionalmente, o modelo de PSO pode sugerir mecanismos de interações intermoleculares, com formação de ligações covalentes ou troca iônica entre o adsorvato e os sítios dos biocarvões (TONG; MCNAMARA; MAYER, 2019). Porém, a análise com base somente na cinética não é suficiente para afirmar os mecanismos, devido à

complexidade real do processo de adsorção, que depende de variáveis mais abrangentes sendo assim necessário realizar ensaios termodinâmicos.

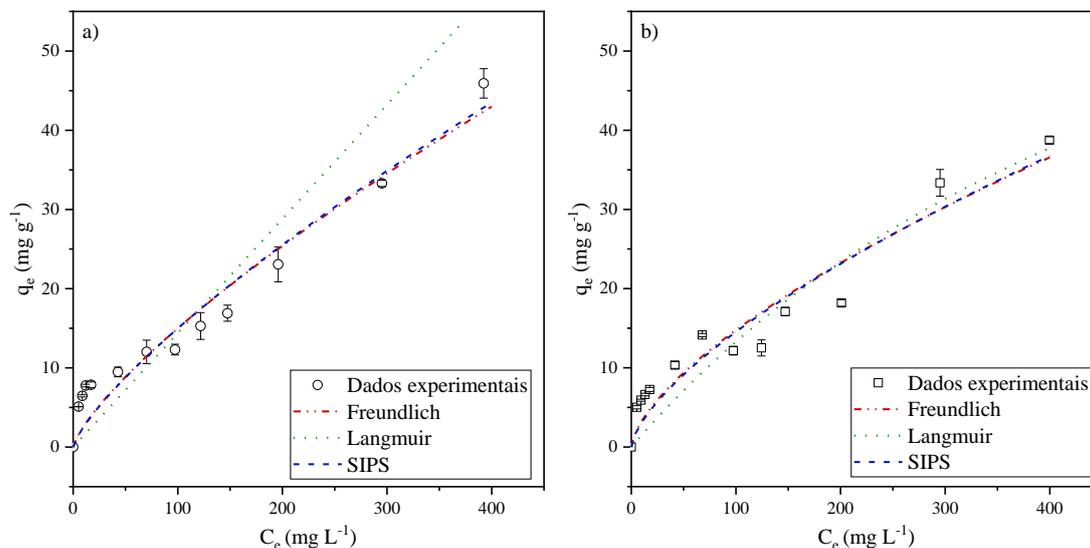
A partir dos modelos cinéticos aplicados acima não é possível prever os mecanismos de difusão da molécula de TC dissolvida para os poros dos biocarvões, o que pode ser avaliado pelo modelo de Weber e Morris. Nesse modelo, o sistema estará em equilíbrio quando o valor de q (mg g^{-1}) não apresentar variações significativas, demonstrando um segmento de reta na horizontal. Além disso, o modelo sugere que o primeiro segmento de reta na curva de q_e versus $t^{0,5}$ refere-se à adsorção nos macroporos e atravessa a origem (coeficiente linear igual a zero) quando a difusão intraporo controla o processo adsorptivo. Porém, caso o coeficiente linear for diferente de zero, então a etapa determinante da adsorção não será a difusão intraporo (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Como observado no modelo de difusão intrapartícula, para ambos os biocarvões o equilíbrio não foi alcançado, mesmo que estatisticamente para PPO e PSO os valores demonstrem o contrário. Graficamente, os dados experimentais para ambos os materiais estão dispostos em três regiões lineares, que podem corresponder à transferência de massa para macro, meso e microporos. Para o BPC(400)M é observado uma diminuição do coeficiente de difusão intrapartícula em comparação ao BPC(215-400)M, o que pode estar relacionado a dificuldade da molécula de TC em difundir pelos poros daquele material. Considerando o sistema estudado, o C_1 do BPC(215-400)M apresenta valor próximo a zero, porém, como não passa pela origem, possivelmente outros mecanismos estão envolvidos simultaneamente para o controle do processo de adsorção (AHMAD; KUMAR, 2010; AHMED; THEYDAN, 2014).

4.3.5 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção fornecem informações que auxiliam na compreensão dos mecanismos responsáveis pelo processo, a partir do estado termodinâmico em equilíbrio em cada concentração inicial avaliada. Na Figura 21 são apresentadas as isotermas de adsorção para TC em biocarvões BPC(400)M e BPC(215-400)M, em pH 6,0 a 25,0 °C. As curvas apresentadas podem ser comparadas aos modelos presentes na classificação de Gilles, sendo tipo L para ambos os materiais (GILES *et al.*, 1960).

Figura 21 - Ajuste para as isotermas de adsorção de tetraciclina pelos biocarvões (a) BPC(215-400)M (b) BPC(400)M em pH 6,0 a 25,0 °C.



Fonte: Da autora (2023).

É possível observar para ambos os materiais, o aumento na quantidade adsorvida aumenta com a concentração no equilíbrio do fármaco. Em conformidade com os estudos de adsorção anteriores, o BPC(215-400) apresentou uma adsorção superior ($q_e = 45,9253 \text{ mg g}^{-1}$) em relação ao BPC(400)M ($q_e = 38,7463 \text{ mg g}^{-1}$) na mais alta concentração de equilíbrio avaliada, apesar da saturação máxima do material não ter sido atingida. Com o objetivo de compreender o comportamento adsorativo, os dados de isoterma foram ajustados aos modelos de Freundlich, Langmuir e SIPS. Os parâmetros dos ajustes de cada modelo estão expressos na Tabela 10.

Tabela 10 - Ajustes de isoterma de adsorção para TC nos biocarvões BPC(215-400)M e BPC(400)M (Continua).

		MATERIAL	
Modelo	Parâmetro	BPC(400)M	BPC(125-400)M
Freundlich	$K_F \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	0,7247	0,4540
	$n \text{ (dm}^3 \text{ mg}^{-1}\text{)}$	1,5279	1,3166
	R^2	0,9304	0,9549
	$ERRSQ \text{ (mg}^2 \text{ g}^{-2}\text{)}$	112,7774	108,346
Langmuir	$Q_o \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	97,6929	201,4726
	$b \text{ (dm}^3 \text{ mg}^{-1}\text{)}$	0,001574	0,000712
	R^2	0,9262	0,9615
	$ERRSQ \text{ (mg}^2 \text{ g}^{-2}\text{)}$	170,6895	146,3118

Tabela 10 - Ajustes de isoterma de adsorção para TC nos biocarvões BPC(215-400)M e BPC(400)M (Conclusão).

Modelo	Parâmetro	MATERIAL	
		BPC(400)M	BPC(125-400)M
SIPS	q_{ms} (mg g ⁻¹)	4058,9521	3277,865
	K_s (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	2,3358x10 ⁻⁶	9,06x10 ⁻⁶
	n_s	0,6731	0,7689
	R^2	0,9319	0,9550
	ERRSQ (mg ² g ⁻²)	113,7579	109,6318

Fonte: Da autora (2023).

Para os dois materiais os ajustes em relação ao (R^2) ficaram muito próximos. Portanto, o modelo considerado com melhor ajuste foi o que apresentou menor somatória de erros quadrados. De modo geral, o modelo de Freundlich demonstrou-se melhor aos dados de isoterma sobre BPC(400)M e BPC(215-400)M para adsorção de tetraciclina, indicando que a adsorção ocorre em multicamadas a partir de uma superfície heterogênea (PATHAK; PANT; KAUSHAL, 2023). Além disso, sugere uma adsorção não limitada nos sítios ativos, sendo que o fator de heterogeneidade (n) do modelo de Freundlich para o BPC(400)M ($n = 1,5279$) e BPC(215-500)M ($n = 1,3166$) foram superiores a 1, indicando uma adsorção favorável (BHATT *et al.*, 2012). Os resultados encontrados nos estudos de isoterma estão em conformidade com a literatura, os quais admitem o ajuste no modelo de Freundlich favorável para adsorção de tetraciclina em diferentes tipos de biomassa (TANG *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2022; ZHAO *et al.*, 2023).

5 CONCLUSÃO

Biocarvões obtidos de pseudocaule de bananeira, utilizando diferentes condições de pirólise, foram avaliados na remoção do fármaco tetraciclina. Foi observado que o aumento do tempo de residência na mufla devido a utilização de maior número de patamares de aquecimento promoveu uma redução em bandas características dos grupos funcionais em relação aos materiais sem os patamares e a biomassa *in natura*. Além disso, todos os materiais apresentaram pH_{PCZ} maior que 9,0 e elevado número de funções básicas, devido a metodologia de produção e pré modificação. Também, o material com patamares de aquecimento em conjunto com a pré-modificação BPC(215-400)M apresentou valores de $q_e = 69 \text{ mg g}^{-1}$, superior aos outros materiais, para a remoção de tetraciclina, quando o tampão R-B não foi utilizado. De acordo com isso, foram identificadas mudanças que podem ser realizadas na produção dos materiais para reduzir as variações de pH e dispensar o uso de solução tamponante, que atrapalha a adsorção ao competir pelos sítios ativos com as espécies de tetraciclina.

Assim, é observado variações na adsorção de tetraciclina ao variar o pH, que apresenta capacidade máxima próxima a neutralidade, característica promissora ao pensar em aplicações industriais. Também, para os biocarvões escolhidos nos ensaios de equilíbrio, o melhor ajuste em relação aos modelos de isoterma foi o de Freundlich. Para os modelos cinéticos, o de pseudo-segunda ordem.

Como dito anteriormente, a metodologia de produção dos materiais ainda está em desenvolvimento, a qual avaliará o efeito da lavagem do biocarvão pós pirólise. Porém, pode-se dizer com os ensaios descritos no presente trabalho, que o pseudocaule da bananeira é uma biomassa promissora para produção de biocarvões com características interessantes. Os materiais poderão ser ainda objeto de estudo em novas caracterizações, para determinar área superficial específica, volume de poros e carbono fixo. Adicionalmente, estudos de forma prática com efluentes industriais e processos de recuperação com reações de dessorção, ainda serão realizados para determinar a eficácia em situações reais, bem como o ciclo de uso do material.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Farmacopeia Brasileira, 6ª ed., 2019. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, RDC nº 166, de 24 de julho de 2017.

AGUIAR, André; FERRAZ, André. Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. **Química Nova**, v. 34, p. 1729-1738, 2011.

AHMAD, Mahtab et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-33, 2014.

AHMAD, Mahtab 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, Rais; KUMAR, Rajeev. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 5, p. 1628-1633, 2010.

AHMED, Muthanna J.; THEYDAN, Samar K. Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, n. 1, p. 219-226, 2014.

ALLEN, S. J.; MCKAY, Gordon; KHADER, K. Y. H. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. **Environmental Pollution**, v. 56, n. 1, p. 39-50, 1989.

ANDERSON, Collin R.; RUPP, Heidi S.; WU, Wen-Hsin. Complexities in tetracycline analysis—chemistry, matrix extraction, cleanup, and liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1075, n. 1-2, p. 23-32, 2005.

ANGIN, Dilek. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. **Bioresource technology**, v. 128, p. 593-597, 2013.

ANTHONY A, Adegoke; ADEKUNLE C, Faleye; THOR A, Stenström. Residual antibiotics, antibiotic resistant superbugs and antibiotic resistance genes in surface water catchments: public health impact. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 105, p. 177-183, 2018.

Anuário: Potencial de biomassa de resíduos agroindustriais no Brasil 2022. Associação Brasileira das Indústrias de Biomassa Bioenergia Bioeletricidade e Pellets (ABIB). Acesso em: 29 de jul. de 2023.

AQUINO, Sérgio Francisco de; BRANDT, Emanuel Manfred Freire; CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupters in sewage treatment plants: literature review. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, p. 187-204, 2013.

ARIKAN, Osman A.; RICE, Clifford; CODLING, Eaton. Occurrence of antibiotics and hormones in a major agricultural watershed. **Desalination**, v. 226, n. 1-3, p. 121-133, 2008.

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.

AZEVEDO, Vitória et al. Caracterização de biomassa visando a produção de etanol de segunda geração. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**, v. 2, n. 2, p. 61-65, 2016.

BABIĆ, Sandra et al. Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 1043-1061, 2007.

BAGALI, Shridhar S.; GOWRISHANKAR, Bychapur S.; ROY, Aashis S. Optimization, kinetics, and equilibrium studies on the removal of lead (II) from an aqueous solution using banana pseudostem as an adsorbent. **Engineering**, v. 3, n. 3, p. 409-415, 2017.

BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Fármacos no meio ambiente. **Química nova**, v. 26, p. 523-530, 2003.

BHATNAGAR, Anubhuti et al. Effect of pretreatment and biomass blending on bio-oil and biochar quality from two-step slow pyrolysis of rice straw. **Waste Management**, v. 138, p. 298-307, 2022.

BHATT, Adarsh S. et al. Adsorption of an anionic dye from aqueous medium by organoclays: equilibrium modeling, kinetic and thermodynamic exploration. **RSC advances**, v. 2, n. 23, p. 8663-8671, 2012.

BILAL, M. et al. Emerging contaminants of high concern and their enzymeassisted biodegradation – A review. *Environment International*, v. 124, p. 336-353, 2019.

BLEINROTH, Ernesto W.; MEDINA, J. C. Banana: cultura, matéria-prima, processamento e aspectos econômicos. 1995.

BOTERO, Wander Gustavo et al. Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola. **Química nova**, v. 32, p. 2018-2022, 2009.

BOXALL, B. A. B. et al. Target monitoring study for veterinary medicines in the environment, science report: SC030183/SR. **Environment agency, Bristol, United Kingdom**, 2005.

BRIDGWATER, Anthony V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.

CAI, Yanrong et al. Adsorption of sulfanilamides using biochar derived from Suaeda salsa: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamics, and mechanism. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 27, p. 70528-70540, 2023.

CARONI, Ana Luiza Porpino Fernandes. Estudos de adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana. 2009.

CARTAXO, Amanda da Silva Barbosa et al. Contaminantes emergentes presentes em águas destinadas ao consumo humano: ocorrência, implicações e tecnologias de tratamento. **Brazilian Journal of development**, v. 6, n. 8, p. 61814-61827, 2020.

CASTRO, Aline Machado de; PEREIRA JR, Nei. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, v. 33, p. 181-188, 2010.

CEPEA, Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. PIB-AGRO/CEPEA: APÓS RECORDES EM 2020 E 2021, PIB DO AGRO CAI 4,22% EM 2022.

CETIN, Emre et al. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. **Fuel**, v. 83, n. 16, p. 2139-2150, 2004.

CHAKHTOUNA, Hanane et al. Functional CoFe₂O₄-modified biochar derived from banana pseudostem as an efficient adsorbent for the removal of amoxicillin from water. **Separation and Purification Technology**, v. 266, p. 118592, 2021.

CHEN, B.; CHEN, Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*, v. 76, n. 1, p. 127-133, 2009.

CHEN, Baoliang; ZHOU, Dandan; ZHU, Lizhong. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 14, p. 5137-5143, 2008.

CHEN, Pengcheng; TAO, Shengtao; ZHENG, Pu. Efficient and repeated production of succinic acid by turning sugarcane bagasse into sugar and support. **Bioresource technology**, v. 211, p. 406-413, 2016.

CHEN, T.; LI, L.; ZHAO, R.; WU, J. Pyrolysis kinetic analysis of the three pseudocomponents of biomass—cellulose, hemicellulose and lignin. *J. Therm. Anal. Calorim.* v. 128, p. 1825–1832, 2017.

CHEN, Weifang et al. Arsenic removal by iron-modified activated carbon. **Water research**, v. 41, n. 9, p. 1851-1858, 2007.

CHEN, Yung-Chih; LIN, Ching-Erh. Migration behavior and separation of tetracycline antibiotics by micellar electrokinetic chromatography. **Journal of chromatography A**, v. 802, n. 1, p. 95-105, 1998.

CHENG, Xu; WANG, Biao. Yield, Composition, and property of biochar obtained from the two-step pyrolysis of rice husk impregnated with boric acid. **Energies**, v. 10, n. 11, p. 1814, 2017.

CHIEN, Yew-Hu; LAI, Hong-Thih; LIU, Shiu-Mei. Modeling the effects of sodium chloride on degradation of chloramphenicol in aquaculture pond sediment. **Science of the total environment**, v. 239, n. 1-3, p. 81-87, 1999.

CHOI, Keun-Joo et al. Determination of antibiotic compounds in water by on-line SPE-LC/MSD. **Chemosphere**, v. 66, n. 6, p. 977-984, 2007.

CHRISTENSEN, F. M. Pharmaceuticals in the environment – a human risk? **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 28, n. 3, p. 212-221, 1998.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. A Geração Termoelétrica com a Queima do Bagaço da Cana-de-açúcar no Brasil. 2011.

COSENZA, José Paulo; DE ANDRADE, Eurídice Mamede; DE ASSUNÇÃO, Gardênia Mendes. Economia circular como alternativa para o crescimento sustentável brasileiro: análise da Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 9, n. 1, p. 16147, 2020.

COSTA FILHO, Djalma Vitorino et al. Aproveitamento de resíduos agroindustriais na elaboração de subprodutos. In: **II Congresso Internacional das Ciências Agrárias–COINTER–PDVAgro**. 2017.

DE ALMEIDA, Estela Souza Costa et al. Equilíbrio de adsorção do corante rodamina B em carvão ativado obtido dos resíduos do coco verde. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1051-1058, 2017.

DONG, Xinliang et al. Characterization of halophyte biochar and its effects on water and salt contents in saline soil. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-12, 2022.

DUAN, Lin et al. Adsorption of tetracycline to nano-NiO: the effect of co-existing Cu (ii) ions and environmental implications. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 16, n. 6, p. 1462-1468, 2014.

DOUMER, Marta Eliane et al. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 434-443, 2015.

DUGGAR, Benjamin Minge et al. Aureomycin-a New Antibiotic. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 51, n. Art. 2, p. 177-342, 1948.

FARTO, Cindy Deina et al. CONTAMINANTES EMERGENTES NO BRASIL NA DÉCADA 2010-2019–PARTE I: OCORRÊNCIA EM DIVERSOS AMBIENTES AQUÁTICOS. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 18, n. 2021, 2021.

FEBRIANTO, Jonathan et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009.

FERNANDES, E. R. K. et al. Avaliação do potencial para reaproveitamento de resíduos da bananicultura por pirólise. **II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais**, 2011.

FIGUEIRÓ, Gláucia Garcia; GRACIOLLI, Luiz Antônio. Influência da composição química do substrato no cultivo de *Pleurotus florida*. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, p. 924-930, 2011.

FIORAVANÇO, João Caetano et al. Mercado mundial da banana: produção, comércio e participação brasileira. **Informações econômicas**, v. 33, n. 10, p. 15-27, 2003.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). Disponível em: <https://www.fda.gov/drugs/bioterrorism-and-drug-preparedness/doxycycline-use-pregnant-and-lactating-women>. Acesso em: 08 de maio de 2023.

FOO, Keng Yuen; HAMEED, Bassim H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FOSTER, Allan; ROBERTO, Samanta Souza; IGARI, Alexandre Toshiro. Economia circular e resíduos sólidos: uma revisão sistemática sobre a eficiência ambiental e econômica. **Encontro internacional sobre gestão empresarial e meio ambiente, São Paulo**, 2016.

FU, Yuhong et al. Activated bio-chars derived from rice husk via one-and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 1567-1577, 2019.

GHAFFAR, Abdul; YOUNIS, Muhammad Naeem. Adsorption of organic chemicals on graphene coated biochars and its environmental implications. **Green Processing and Synthesis**, v. 3, n. 6, p. 479-487, 2014.

GILES, C. H. et al. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3973-3993, 1960.

GUILHEN, Sabine Neusatz. Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas. 2018. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

GURAV, Ranjit et al. Treatment of furazolidone contaminated water using banana pseudostem biochar engineered with facile synthesized magnetic nanocomposites. **Bioresource Technology**, v. 297, p. 122472, 2020.

HALLING-SORENSEN, B.; NORS NIELSEN, S.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; HOLTEN LUTZHOFT, H. C.; JORGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of

pharmaceutical substances in the environment- a review. *Chemosphere*, v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.

HARTIG, C.; STORM, T.; JEKEL, M. Detection and identification of sulphonamide drugs in municipal waste water by liquid chromatography coupled with electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 854, n. 1-2, p. 163-173, 1999.

HE, Pinjing et al. Removal of copper (II) by biochar mediated by dissolved organic matter. *Scientific reports*, v. 7, n. 1, p. 7091, 2017.

HIGASHIKAWA, Fábio Satoshi et al. Effects of feedstock type and slow pyrolysis temperature in the production of biochars on the removal of cadmium and nickel from water. *Journal of Cleaner Production*, v. 137, p. 965-972, 2016.

HIRSCH, R. et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment *Sci Total Environ* 225: 109–118. **Find this article online**, 1999.

HO, Yuh-Shan; MCKAY, Gordon. The sorption of lead (II) ions on peat. *Water research*, v. 33, n. 2, p. 578-584, 1999.

HUNTER, P. R. et al. Assessment of risk Assessing microbial safety of drinking water: Improving approaches and methods (79-109). **Paris, France: Organisation for Economic Cooperation and Development and World Health Organisation**, 2003.

ICTQ, Instituto de ciência, tecnologia e qualidade. PESQUISA – APROXIMADAMENTE 90% DOS BRASILEIROS REALIZAM AUTOMEDICAÇÃO, ATESTA ICTQ (2022). Instituto de ciência, tecnologia e qualidade, [s. l.], p. 1-1, 2022. Disponível em: <https://ictq.com.br/farmacia-clinica/3202-aproximadamente-90-dos-brasileiros-realiza-automedicacao-atesta-ictq>. Acesso em: 30 abr. 2023.

INGERSLEV, Flemming et al. Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems. *Chemosphere*, v. 44, n. 4, p. 865-872, 2001.

INGLEZAKIS, V. J.; FYRILLAS, M. M.; PARK, J. Variable diffusivity homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations. *Journal of hazardous materials*, v. 367, p. 224-245, 2019.

JIEN, Shih-Hao. Physical characteristics of biochars and their effects on soil physical properties. In: **Biochar from biomass and waste**. Elsevier, 2019. p. 21-35.

JUNG, Kyung-Won et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and phosphate adsorption capability of biochar derived from waste-marine macroalgae (*Undaria pinnatifida* roots). *Bioresource technology*, v. 200, p. 1024-1028, 2016.

JURADO, Anna et al. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: a review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Science of the total environment*, v. 440, p. 82-94, 2012.

JUST, L. P. et al. Produção de bioetanol de pseudocaule de bananeira por diferentes espécies de micro-organismos. **IV Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais, Rio de Janeiro, RJ, Brasil**, v. 5.

KAALE, Eliangiringa; CHAMBUSO, Mhina; KITWALA, John. Analysis of residual oxytetracycline in fresh milk using polymer reversed-phase column. **Food Chemistry**, v. 107, n. 3, p. 1289-1293, 2008.

KAJJUMBA, G. William et al. Modelling of adsorption kinetic processes—errors, theory and application. **Advanced sorption process applications**, p. 1-19, 2018.

KAY, Paul; BLACKWELL, Paul A.; BOXALL, Alistair BA. Transport of veterinary antibiotics in overland flow following the application of slurry to arable land. **Chemosphere**, v. 59, n. 7, p. 951-959, 2005.

KEMPER, N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial. Environment Ecological Indicator, v. 8, p.1-13, Jan. 2008.

KIM, Woong-Ki 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.

KLEIN, Bruno C. et al. Process development and techno-economic analysis of bio-based succinic acid derived from pentoses integrated to a sugarcane biorefinery. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 11, n. 6, p. 1051-1064, 2017.

KOLPIN, D. et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: a national reconnaissance. Environmental Science & Technology, v. 36, p. 1202-1211, Mar. 2002.

KRAPAC, I. G. et al. Long-term monitoring of the occurrence of antibiotic residues and antibiotic resistance in groundwater near swine confinement facilities. **Report of the CSREES Project**, v. 35, p. 102-10774, 2005.

KUMAR, Sandeep et al. An assessment of U (VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 10, p. 2504-2512, 2011.

LAGERGREN, S. Kung. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Sven. Vetenskapsakad. Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, Irving. 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, 1918.

LEAL, Rafael Marques Pereira. **Ocorrência e comportamento ambiental de resíduos de antibióticos de uso veterinário**. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

LEHMANN, Johannes; JOSEPH, Stephen. Biochar for environmental management: an introduction. In: **Biochar for environmental management**. Routledge, 2015. p. 1-13.

LI, Wanwu et al. Effects of temperature, heating rate, residence time, reaction atmosphere, and pressure on biochar properties. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 13, n. 1, p. 1-10, 2019.

LIMA, Camila Renata Machado de. **Estudos de adsorção de tetraciclina e cromoglicato em partículas de quitosana**. 2013. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

LIU, Sen et al. A modified method for enhancing adsorption capability of banana pseudostem biochar towards methylene blue at low temperature. **Bioresource technology**, v. 282, p. 48-55, 2019.

LIU, W.-J.; JIANG, H.; YU, H.-Q. Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. *Chemical Reviews*, v. 115, n. 22, p. 12251–12285, 25 nov. 2015.

LUO, Shihe et al. Preparation and characterization of amine-functionalized sugarcane bagasse for CO₂ capture. **Journal of environmental management**, v. 168, p. 142-148, 2016.

LUO, Suxing et al. Tetracycline adsorption on magnetic sludge biochar: Size effect of the Fe₃O₄ nanoparticles. **Royal Society Open Science**, v. 9, n. 1, p. 210805, 2022.

LUO, Y. et al. 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. 473-474, p. 619-641, 2014.

MACÊDO, Lúcia Paula Martins Prado de et al. Viabilidade da produção de carvão ativado a partir de resíduos alternativos. 2012.

MANI, Sudhagar; KASTNER, James R.; JUNEJA, Ankita. Catalytic decomposition of toluene using a biomass derived catalyst. **Fuel processing technology**, v. 114, p. 118-125, 2013.

MARZO, Cristina et al. Valorization of agro-industrial wastes to produce hydrolytic enzymes by fungal solid-state fermentation. *Waste Management & Research*, v. 37, n. 2, p. 149-156, 2019.

MCCABE, Warren Lee; SMITH, Julian Cleveland; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-hill, 2005.

MOHAMMED, Ahmed A.; KAREEM, Sabreen L. Adsorption of tetracycline from wastewater by using Pistachio shell coated with ZnO nanoparticles: Equilibrium, kinetic and isotherm studies. **Alexandria Engineering Journal**, v. 58, n. 3, p. 917-928, 2019.

MOHAN, Dinesh; PITTMAN JR, Charles U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 2, p. 762-811, 2006.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, p. 1094-1110, 2017.

MOREIRA, Sarah de Abreu. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008.

MULROY, A. Monitoring and analysis of water and wastes. *Water Environmental & Technology*, v.13, n. 2, p. 32-36, 2001.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.

NÓBREGA, Ísis Patrícia Cardoso. **Efeitos do biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: Sequestro de carbono no solo**. 2011. Tese de Doutorado. Universidade Tecnica de Lisboa (Portugal).

NUNES, Bruno. Fármacos no ambiente: implicações ecotoxicológicas. **Revista Captar: Ciência e Ambiente para Todos**, v. 2, n. 1, p. 9-20, 2010.

PAIVA, Vinícius Alexandre Borges de et al. Degradação do antibiótico Cloranfenicol por fotólise e pelo processo foto-fenton: avaliação química e toxicológica. 2013.

OGATA, F.; IMAI, D.; KAWASAKI, N. Adsorption of nitrate and nitrite ions onto carbonaceous material produced from soybean in a binary solution system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 1, p. 155–161, 2015.

PAROLO, Maria Eugenia et al. Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects. **Applied Clay Science**, v. 40, n. 1-4, p. 179-186, 2008.

PATHAK, Shivangi; PANT, K. K.; KAUSHAL, Priyanka. Analysis of naphthalene adsorption from wastewater using activated and non-activated biochar produced from bagasse. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-14, 2023.

PAVAN, Flávio A. et al. Extração de Al (III), Cr (III) e Fe (III) de meio etanólico usando o xerogel anilinapropilsílica. **Química Nova**, v. 27, p. 730-733, 2004.

PEGO, Matheus Freire; BIANCHI, Maria Lúcia; VEIGA, Tais Regina Lima Abreu. Avaliação das propriedades do bagaço de cana e bambu para produção de celulose e papel. **Revista de Ciências Agrárias Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences**, v. 62, 2019.

PEREIRA, André LS et al. Extração e caracterização de nanocelulose de fibras do pseudocaule da bananeira, 2010.

PEREIRA-MAIA, Elene Cristina et al. Tetraciclina e glicilciclina: uma visão geral. **Química nova**, v. 33, p. 700-706, 2010.

PIMENTEL, Caroline Tosetto; DE ANDRADE, Azarias Machado; JÚNIOR, Ananias Francisco Dias. Produção de pasta celulósica e papel do pseudocaule de bananeira (musa sp). **Energia na agricultura**, v. 33, n. 1, p. 31-36, 2018.

POURETEDAL, H. R.; SADEGH, N. Effective removal of amoxicillin, cephalixin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. **Journal of Water Process Engineering**, v. 1, p. 64-73, 2014.

Produção Agrícola Municipal 2023: banana. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/banana/br>. Acesso em: 25 de abril de 2023.

RATHNAYAKE, Dilani et al. Chemical stabilization of Cd-contaminated soil using fresh and aged wheat straw biochar. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 10155-10166, 2021.

REICHERT, G. et al. Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. *Environmental Pollution*, v. 255, 13 p., 2019.

RICARDINO, Isadora Ellen Feitoza; SOUZA, Maria Nathalya Costa; DA SILVA NETO, Irineu Ferreira. Vantagens e possibilidades do reaproveitamento de resíduos agroindustriais. **Alimentos: Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente**, v. 1, n. 8, p. 55-79, 2020.

RIGUETO, Cesar Vinicius Tonicio et al. Agroindustrial Wastes of banana pseudo-stem as adsorbent of textile dye: characterization, kinetic, and equilibrium studies. **Chemistry Africa**, v. 4, n. 4, p. 1069-1078, 2021.

ROMERO-ANAYA, A. J. et al. Phosphoric acid activation of recalcitrant biomass originated in ethanol production from banana plants. **biomass and bioenergy**, v. 35, n. 3, p. 1196-1204, 2011.

RONSSSE, Frederik et al. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. **Gcb Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 104-115, 2013.

ROSA, M. F. et al. Valorização de resíduos da agroindústria. **II Simpósio internacional sobre gerenciamento de resíduos agropecuários e agroindustriais–II SIGERA**, v. 1, n. 2011, p. 98-105, 2011.

RUTHERFORD, David W. et al. Effect of formation conditions on biochars: Compositional and structural properties of cellulose, lignin, and pine biochars. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 693-701, 2012.

SACHER, Frank et al. Pharmaceuticals in groundwaters: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. **Journal of chromatography A**, v. 938, n. 1-2, p. 199-210, 2001.

SANTANA, Hortência Elucielly Pereira. **Caracterização e avaliação do talo de girassol e sabugo de milho para produção de gás de síntese**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Sergipe.

SHAABAN, A. et al. Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 31-39, 2014.

SHAGALI, Abdulmajid Abdullahi et al. Comparative study on one-step pyrolysis activation of walnut shells to biochar at different heating rates. **Energy Reports**, v. 7, p. 388-396, 2021.

SHENG, Zhanwu; SHEN, Yixiao; DAI, Haofu; PAN, Siyi; AI, Binling; ZHENG, LILI; Zheng, XIAOYAN; XU, Zhimin. Physicochemical Characterization of Raw and Modified Banana Pseudostem Fibers and Their Adsorption Capacities for Heavy Metal Pb²⁺ and Cd²⁺ in Water. **Polymer Composites**, v. 39, n. 6, p. 1869-1877, 2018.

SILVA, Niléia Cristina da et al. Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado. 2012.

SINDUSFARMA, Sindicato da Indústria de Produtos Farmacêuticos no Estado de São Paulo. PESQUISA – MERCADO FARMACÊUTICO DEVE CRESCER 12% ESTE ANO E 10% EM 2023; EMPRESAS ESTÃO OTIMISTAS COM EMPREGO E CRESCIMENTO DA ECONOMIA (2022). Sindicato da Indústria de Produtos Farmacêuticos no Estado de São Paulo, [s. l.], p. 1-1, 2022. Disponível em: <https://sindusfarma.org.br/noticias/indice/exibir/17943-mercado-farmacutico-deve-crescer-12-este-ano-e-10-em-2023-empresas-estao-otimistas-com-emprego-e-crescimento-da-economia>. Acesso em: 30 abr. 2023.

SINGH, Sweta et al. An integrated two-step process of reforming and adsorption using biochar for enhanced tar removal in syngas cleaning. **Fuel**, v. 307, p. 121935, 2022.

SMITH, Peter; SAMUELSEN, Ole Bent. Estimates of the significance of out-washing of oxytetracycline from sediments under Atlantic salmon sea-cages. **Aquaculture**, v. 144, n. 1-3, p. 17-26, 1996.

SOPHIA A., C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 150, p. 1-17, 2018.

SPENASSATTO, Anne Karoline. **Adsorção da ciprofloxacina em colunas de leito fixo por carvões ativados produzidos a partir do pseudocaule da bananeira**. 2019.

STARLING, M. C. V. M. et al. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 17-36, 2019.

STELLA MARY, G. et al. Production, characterization and evaluation of biochar from pod (*Pisum sativum*), leaf (*Brassica oleracea*) and peel (*Citrus sinensis*) wastes. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 5, p. 43-53, 2016.

STUART, Marianne et al. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 416, p. 1-21, 2012.

SUN, Junna et al. Effects of pyrolysis temperature and residence time on physicochemical properties of different biochar types. **Acta Agriculturae Scandinavica, Section B—Soil & Plant Science**, v. 67, n. 1, p. 12-22, 2017.

SUZUKI, Motoyuki; SUZUKI, M. **Adsorption engineering**. Tokyo: Kodansha, 1990.
TAVARES, Walter. Manual de antibióticos para o estudante de medicina. 3ª ed. Rio de Janeiro: Atheneu, p. 255-265, 1986.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda; GOMES, Ailton S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.

TAN, Zhongxin et al. Cadmium removal potential by rice straw-derived magnetic biochar. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 19, p. 761-774, 2017.

TANG, Lin et al. Sustainable efficient adsorbent: alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, p. 160-169, 2018.

TONG, Yiran; MCNAMARA, Patrick J.; MAYER, Brooke K. Adsorption of organic micropollutants onto biochar: a review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 5, n. 5, p. 821-838, 2019.

TÔRRES FILHO, Artur. Aplicação do processo de pirólise para valoração, cogeração de energia e tratamento de resíduos. 2014.

Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
TWARDOWSKI, Flavia et al. Desenvolvimento de bandejas biodegradáveis a partir do pseudocaule da bananeira. **MoExp-Mostra de Ensino, Extensão e Pesquisa do Campus Osório**, v. 1, n. 1, p. 1-1, 2019.

UCHIMIYA, Minori et al. Sorption of deisopropylatrazine on broiler litter biochars. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 58, n. 23, p. 12350-12356, 2010.

UEDA, Joe et al. Impacto ambiental do descarte de fármacos e estudo da conscientização da população a respeito do problema. **Revista Ciências do Ambiente on-line**, v. 5, n. 1, 2009.

VALE, L. B. Do. Remoção de Desreguladores Endócrinos em Estações de Tratamento de Água e de Esgoto: Estudo Comparativo das Técnicas Disponíveis e Projeto Preliminar de Universidade de Tratamento, n. November 2015, 2018.

VAZ JUNIOR, Silvio. Aproveitamento de resíduos agroindustriais: uma abordagem sustentável. 2020.

VERAS, Deborah Freitas. Remoção dos perturbadores endócrinos 17 β -estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (cap) produzidos no Brasil–avaliação em escala de bancada. 2006.

VU, T. M.; DOAN, D. P.; VAN, H. T.; NGUYEN, T. V.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H. H. Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. *Science of the Total Environment*, v. 579, p. 612-619, 2017.

WANG, Jianlong; GUO, Xuan. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous materials*, v. 390, p. 122156, 2020.

WANG, Qing et al. Pretreating lignocellulosic biomass by the concentrated phosphoric acid plus hydrogen peroxide (PHP) for enzymatic hydrolysis: evaluating the pretreatment flexibility on feedstocks and particle sizes. *Bioresource technology*, v. 166, p. 420-428, 2014.

WANG, Weitong et al. Two-step pyrolysis biochar derived from agro-waste for antibiotics removal: Mechanisms and stability. *Chemosphere*, v. 292, p. 133454, 2022.

WEBER JR, Walter J.; MORRIS, J. Carrell. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, v. 89, n. 2, p. 31-59, 1963.

WEI, Jia et al. Adsorption and co-adsorption of tetracycline and doxycycline by one-step synthesized iron loaded sludge biochar. *Chemosphere*, v. 236, p. 124254, 2019.

WEN, Qin et al. Investigation of seawater mineral promoted pyrolysis at low temperature for improving the adsorption capabilities of biochar. *Chemosphere*, v. 292, p. 133447, 2022.

XAVIER, Cinthia Sany França et al. Secagem e avaliação do bagaço de cana de açúcar como adsorvente de corantes têxteis presentes em soluções aquosas. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 26, 2021.

XU, Shuang et al. Adsorption of hexavalent chromium using banana pseudostem biochar and its mechanism. *Sustainability*, v. 10, n. 11, p. 4250, 2018.

XU, Shuang et al. Adsorption of hexavalent chromium using banana pseudostem biochar and its mechanism. *Sustainability*, v. 10, n. 11, p. 4250, 2018.

YANG, Yang et al. Combined heat and power from the intermediate pyrolysis of biomass materials: performance, economics and environmental impact. *Applied Energy*, v. 191, p. 639-652, 2017.

YU, Jie et al. Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel*, v. 191, p. 140-149, 2017.

ZAITSEV, V. N. et al. Conductometric determination of the concentration of acid centers on functionalized materials. *Journal of Analytical Chemistry*, v. 63, p. 779-786, 2008.

ZHANG, Xin et al. Enhanced adsorption of tetracycline by an iron and manganese oxides loaded biochar: Kinetics, mechanism and column adsorption. **Bioresource Technology**, v. 320, p. 124264, 2021.

ZHAO, Ning et al. Co₃O₄ anchored on sepiolite surface grooves for superior adsorption of tetracycline from wastewater. **Separation and Purification Technology**, p. 124367, 2023.

ZHAO, Qihang et al. Insights into the adsorption behaviour and mechanism of tetracycline on rectorite mineral: Influence of surface and structure evolution. **Applied Clay Science**, v. 229, p. 106698, 2022.

ZHAO, Shi-Xiang; TA, Na; WANG, Xu-Dong. Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. **Energies**, v. 10, n. 9, p. 1293, 2017.

ZHOU, Shun et al. Thermal degradation and flammability of low ignition propensity cigarette paper. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 24-33, 2014.

ZUBIOLLO, Claudia. **Caracterização de resíduos lignocelulósicos e avaliação de seus produtos de pirólise**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Sergipe.