



PRODUÇÃO DE BIOADSORVENTE A PARTIR DO RESÍDUO FLORESTAL DO EUCALIPTO PARA REMOÇÃO DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO PRESENTE EM SOLUÇÕES DILUÍDAS

Laura Fernanda Costantin¹, Ricardo Henrique Thomé Dorneles¹, Joyce Helena da Silveira¹, Fabiano Perin Gasparin², Lúcia Allebrandt da Silva Ries¹

¹Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS), ²Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

E-mails: laura-costantin@uergs.edu.br; ricardo-dorneles@uergs.edu.br; joyce-silveira@uergs.edu.br; fabiano.gasparin@ufrgs.br; lucia-ries@uergs.edu.br

Resumo

Neste trabalho, o resíduo florestal da colheita do eucalipto (*Eucalyptus saligna*) foi empregado para fabricação de bioadsorventes de baixo custo. Os bioadsorventes produzidos foram aplicados na remoção do ácido acetilsalicílico (AAS), um poluente comumente encontrado em águas, resistente aos tratamentos convencionais de água e de efluentes. Para produção dos bioadsorventes (biochar), o resíduo foi tratado termicamente, sob atmosfera inerte, a 400 °C por 30 minutos, e após, parte do mesmo passou por um tratamento com ácido fosfórico. O biochar que não sofreu tratamento ácido removeu cerca de 16,8% de AAS, um desempenho baixo comparado ao do carvão ativado comercial (93,6%). Por outro lado, os resultados demonstraram que o tratamento ácido aumentou consideravelmente a capacidade de adsorção do biochar (53,3%), demonstrando o potencial do resíduo florestal do eucalipto para a produção de bioadsorventes destinados à remoção de poluentes emergentes, e agregando valor a esse resíduo.

INTRODUÇÃO

Muitos são os poluentes emergentes que podem ser encontrados em águas, e os fármacos são um dos mais frequentes, sendo detectados em concentrações da ordem de ng/L e µg/L inclusive em águas já tratadas e disponibilizadas para consumo (Huerta-Fontela *et al.*; 2011). Os fármacos não são completamente metabolizados pelo organismo humano e animal, e acabam sendo eliminados juntamente com seus metabólitos para os recursos hídricos. Além disso, os efluentes gerados no processo de fabricação, e o descarte inadequado de medicamentos vencidos ou não utilizados, constituem outras formas de liberação para o meio ambiente.

Dos fármacos, o ácido acetilsalicílico (AAS) é encontrado com bastante frequência em águas, visto que é um medicamento amplamente consumido, sendo comercializado há quase cem anos, sem necessidade de prescrição médica.

Importante ressaltar que as tecnologias convencionais empregadas em estações de tratamento de efluentes e de água não são eficientes na remoção desses compostos (Jones; Voulvoulis; Lester; 2005). Para proteger a saúde humana e o meio ambiente, muitas tecnologias para remoção desses poluentes estão sendo estudadas e aprimoradas. Contudo, a maioria demanda alto custo de investimento e operação, principalmente quando o objetivo é utilizá-las em larga escala. Um método que surge para remover estes poluentes é a adsorção, pois apresenta relativa simplicidade e flexibilidade operacional, elevada eficiência, baixo consumo energético, possibilidade de regeneração do material adsorvente e não gera produtos intermediários tóxicos (Burakov *et al.*; 2018).

O carvão ativado comercial (CAC) é comumente considerado como adsorvente, principalmente por ser eficiente e versátil. Porém, o custo envolvido em sua produção o torna inviável para emprego em escala industrial. Com isso, novos adsorventes estão sendo desenvolvidos para tentar unir eficiência técnica e acessibilidade econômica.



Nesse contexto, o biochar produzido a partir de biomassa lignocelulósica, vem surgindo como alternativa promissora, tanto por se tratar de um material de baixo custo, oriundo de resíduos de fontes renováveis e disponíveis em grandes quantidades, quanto por apresentar habilidade em remover poluentes de origem orgânica e inorgânica presentes em águas ou solo. Biochar é a fração sólida obtida pela pirólise de diferentes biomassas em reator sob atmosfera inerte e temperaturas entre 300 e 800 °C. O rendimento, a estabilidade térmica, a composição química e a porosidade são fortemente influenciados pela natureza da biomassa, pelas condições empregadas na pirólise, e pelo emprego de pré ou pós tratamentos químicos (Chadrsekaran *et al.*; 2018).

Considerando o cultivo do eucalipto, existe um crescente interesse do mercado em transformar o resíduo florestal em um produto renovável de maior valor agregado. O Brasil, em 2018, produziu 9,9 milhões de hectares de área plantada com fins comerciais, destes, 76,2% correspondem à plantação de eucalipto, com ênfase na indústria de papel e celulose (IBGE; 2019), e cerca de 23% da árvore acaba se transformando em resíduo (Silva; 2016). Dessa forma, uma grande quantidade de resíduo é gerada, cujo único destino costuma ser a disposição sobre o solo servindo de fertilizante após sua decomposição

Inserido neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo produzir biochar a partir da pirólise do resíduo florestal do eucalipto e avaliar a capacidade apresentada pelos diferentes bioadsorventes produzidos frente à remoção do fármaco ácido acetilsalicílico em solução aquosa sintética diluída.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

O resíduo da colheita do eucalipto (constituído por cascas, galhos e folhas), foi coletado no horto florestal da empresa CMPC Celulose Brasil, localizado no município de Barra do Ribeiro-RS, e corresponde à espécie *Eucalyptus saligna*, com 7 anos de idade.

O carvão ativado granular comercial, empregado para fins comparativos, foi adquirido da marca Nuclear.

Experimentos de pirólise

Foram conduzidos em um reator laboratorial de batelada e leito fixo projetado e construído pelo próprio grupo do laboratório. As condições empregadas nos experimentos foram: temperatura de 400 °C, tempo de residência de 30 min e vazão de nitrogênio de 1L/min. Após a pirólise, parte do bioadsorvente produzido foi colocado sob agitação em uma solução H_3PO_4 2 mol.L⁻¹ por 1h, sendo na sequência enxaguado com água destilada e seco em estufa. Assim, produziu-se dois bioadsorventes designados por BIC/400/30 (biochar produzido por pirólise sem pós tratamento ácido) e BIC/400/30/H+ (biochar produzido por pirólise com pós tratamento ácido).

Caracterização da biomassa e dos adsorventes estudados

Os materiais foram caracterizados empregando a análise termogravimétrica para avaliação da estabilidade térmica, e a espectroscopia na região do infravermelho para identificação de grupos funcionais de superfície.

Ensaios de adsorção

Os ensaios foram realizados empregando uma concentração inicial de 50 mg.L⁻¹ de AAS e 12 g.L⁻¹ de cada adsorvente (todos sob a forma granular). A mistura foi mantida em incubadora shaker, sob agitação orbital de 120 rpm, temperatura de 30 °C e pH natural da solução (8,0 ± 0,5). Alíquotas foram retiradas periodicamente para determinação da concentração residual do fármaco até uma condição de equilíbrio ser atingida em cada sistema. A concentração remanescente de AAS foi medida em espectrofotômetro no comprimento de onda de 229 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os ensaios de adsorção mostraram os seguintes resultados: 93,6% de remoção para o CAC, 53,3% para o BIC/400/30/H+ e 16,9% para o BIC/400/30. Apesar de estar abaixo da remoção apresentada pelo CAC, uma eficiência superior a 50% evidencia que o bioadsorvente produzido apresenta potencial para a remoção de AAS. Além disso, os experimentos mostraram que o tratamento da superfície do biochar com ácido pode aumentar significativamente a interação com o adsorbato, conduzindo a uma remoção mais eficiente. Testes avaliando a concentração e o tempo de interação serão realizados.

A figura 1 exibe as curvas referentes à perda de massa (TG) e à análise térmica diferencial (DTG) dos materiais estudados. Os diferentes estágios de perda de massa observados estão relacionados com o comportamento térmico apresentado pelos principais constituintes da biomassa lignocelulósica. O primeiro estágio mostrado nas quatro curvas (em maior ou menor grau) corresponde à eliminação da água presente nos materiais. Após esta perda, pode-se observar que a biomassa (BIM) apresenta mais alguns estágios, os quais podem ser atribuídos à degradação das hemiceluloses, celulose e lignina. De acordo com estudos realizados (Covino *et al.*; 2020), as hemiceluloses começam a degradar, em geral, a partir de 180-200 °C, atingindo um pico entre 220 e 315 °C. A celulose, por outro lado, sofre degradação principalmente entre 315 e 400 °C, enquanto a lignina é degradada muito mais lentamente ao longo de uma ampla faixa de temperatura, embora a decomposição mais significativa ocorra acima de 400 °C. Interessante observar a curva obtida para o BIC/400/30, a qual revela que hemiceluloses e celulose foram completamente degradadas durante a pirólise, e sugere que a lignina ainda permanece (picos a 500 e 700 °C), por ser um biopolímero mais resistente à degradação térmica. Por outro lado, a curva obtida para o BIC/400/30/H+ mostra que o pós tratamento com ácido removeu a porção da lignina, conferindo maior estabilidade térmica a esse bioadsorvente, e o tornando similar ao CAC.

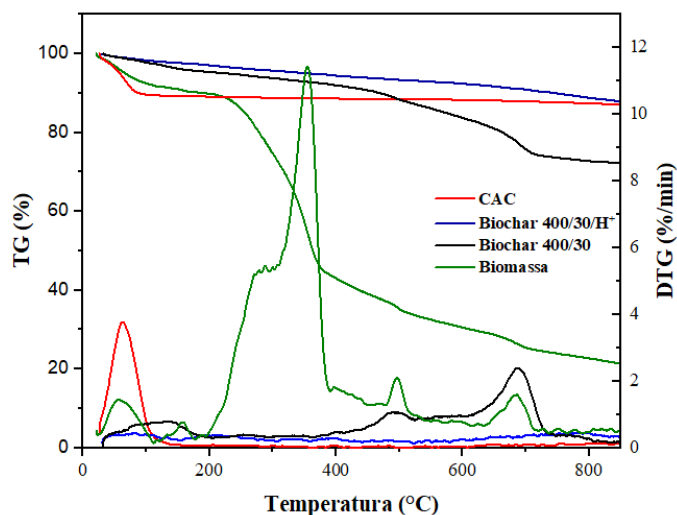


Figura 1 - Curvas de perda de massa (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) para os materiais estudados.

A figura 2 apresenta os espectros de infravermelho das amostras estudadas. Esta análise foi empregada para avaliar a presença de grupos funcionais orgânicos na superfície das amostras. As principais bandas observadas para a biomassa foram relacionadas à presença de hemiceluloses, celulose e lignina. Pode-se observar que a maioria das bandas é perdida ou pelo menos reduzida, após o processo de pirólise e do tratamento ácido, revelando a degradação e a lixiviação de muitos grupos funcionais existentes na matéria-prima precursora.

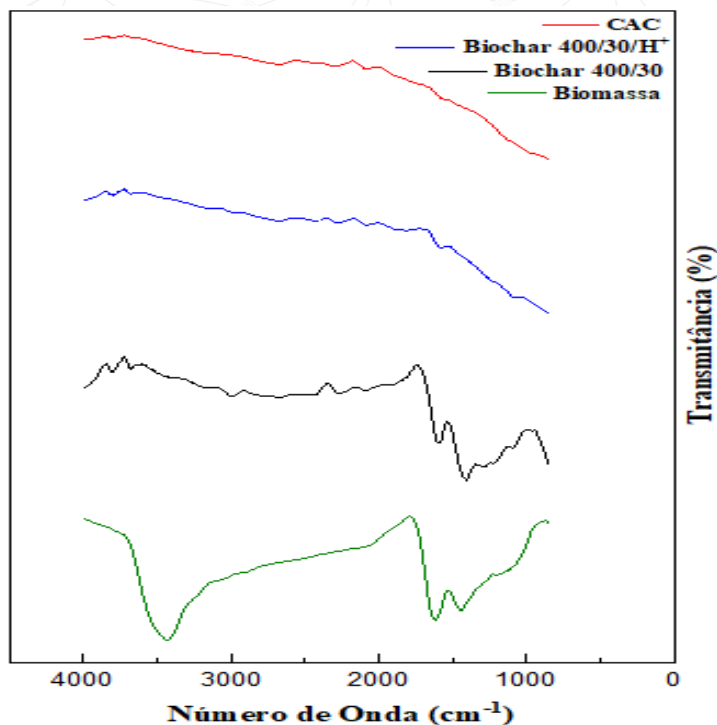


Figura 2 - Espectros de FTIR para os materiais estudados.

CONSIDERAÇÕES FINAIS ou CONCLUSÕES

O bioadsorvente produzido a partir da pirólise (400 °C/30 min) do resíduo da colheita do eucalipto com pós tratamento ácido mostrou ser uma alternativa promissora para a remoção de AAS presente em soluções aquosas diluídas, pois além da capacidade adsorvente observada, o mesmo apresenta baixo custo, estabilidade térmica e química e é passível de recuperação, sendo a biomassa precursora de ampla disponibilidade.

AGRADECIMENTOS:CMPC Celulose Brasil; Lateclim/UFPE; Labsol/UFRGS e UERGS (pela concessão de duas bolsas de IC)..

REFERÊNCIAS

- BURAKOV, A. E.; GALUNIN, E. V.; BURAKOVA, I. V.; KUCHEROVA, A. E.; AGARWAL, S.; TKACHEV, A. G.; GUPTA, V. K.; 2018. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 148, p. 702-712.
- CHANDRASEKARAN, A.; RAMACHANDRAN, S.; SUBBIAH, S.; 2018. Modeling, experimental validation and optimization of *Prosopis juliflora* fuelwood pyrolysis in fixed-bed tubular reactor. *Bioresource Technology*, v. 264, p. 66-77.
- COVINO, C.; SORRENTINO, A.; DI PIERRO, P.; ROSCIGNO, G.; VECE, A. P.; MASI, P.; 2020. Lignocellulosic fibres from enzyme-treated tomato plants: Characterisation and application in paperboard manufacturing. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 161, p. 787-796.
- HUERTA-FONTELA, M.; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F.; 2011. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*, v. 45, n. 3, p. 1432-1442.
- JONES, O. A. H.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J. N.; 2005. Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 34, n. 4, p. 401-427.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística; 2019. Produção da extração vegetal e da silvicultura, v. 33, p. 1-8.
- SILVA, F. C. E.; 2016. Potenciais e desafios da pirólise rápida aplicada aos resíduos florestais do eucalipto. *Trabalho de diplomação em Engenharia Química*, Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.