

ALINE APARECIDA DOS SANTOS SILVA

**OBTENÇÃO DE MATERIAIS CARBONÁCEOS A PARTIR DE BAGAÇO DE
MALTE: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE REMOÇÃO DE
FLUOROQUINOLONAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira

Coorientadora: Stefania Mora Guezuguan

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2023**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa

T

S586o
2023 Silva, Aline Aparecida dos Santos, 1988-
Obtenção de materiais carbonáceos a partir de bagaço de
malte: caracterização e aplicação na remoção de
fluoroquinolonas / Aline Aparecida dos Santos Silva. – Viçosa,
MG, 2023.

1 dissertação eletrônica (97 f.): il. (algumas color.).

Inclui anexos.

Orientador: Renata Pereira Lopes Moreira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2023.

Referências bibliográficas: f. 88-97.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.330>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Adsorção. 2. Carbonização. 3. Farmacologia.
4. Contaminantes (Tecnologia). I. Moreira, Renata Pereira
Lopes, 1979-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento
de Química. Programa de Pós-Graduação em Química.
III. Título.

CDD 22. ed. 541.335

Bibliotecário(a) responsável: Alice Regina Pinto Pires CRB-6/2523


ALINE APARECIDA DOS SANTOS SILVA

**OBTENÇÃO DE MATERIAIS CARBONÁCEOS A PARTIR DE BAGAÇO DE
MALTE: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE REMOÇÃO DE
FLUROQUINOLONAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 10 de março de 2023

Assentimento:



Aline Aparecida dos Santos Silva
Autora



Renata Pereira Lopes Moreira
Orientadora

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende”.

Leonardo da Vinci

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela dádiva da vida e por ter ajudado a manter a fé nos momentos mais difíceis.

Agradeço aos meus pais Carlos e Nilza, pois confiaram em mim e me deram esta oportunidade de concretizar e encerrar mais uma caminhada da minha vida. Aos meus irmãos, Ariane e Alisson, que compartilharam o meu ideal e os alimentaram, incentivando a prosseguir na jornada, mostrando que o nosso caminho deveria ser seguido sem medo, fossem quais fossem os obstáculos. A eles além da dedicatória desta conquista dedico a minha vida.

Agradeço ao meu marido George, por toda paciência, compreensão, carinho e amor, e por me ajudar muitas vezes a achar soluções quando elas pareciam não aparecer. Você foi à pessoa que compartilhou comigo os momentos de tristezas e alegrias. Além deste trabalho, dedico todo meu amor a você.

À Professora Renata Pereira Lopes Moreira pela confiança, suporte e orientação, que foram essenciais na conclusão deste trabalho.

A minha coorientadora, Stefania Mora Guezguan por todo apoio, dedicação e orientação na conclusão deste trabalho.

Às minhas amigas Noemí e Géssica por serem minhas companheiras de laboratório, me apoiando e incentivando durante momentos de tristezas e alegrias. Caroline Piccoli e Keivison Almeida que me socorreram durante a realização das análises do mestrado.

Aos grupos de pesquisa LANAQUA pelos momentos compartilhados e auxílio em diferentes atividades.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa pela caracterização de amostras.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, por contribuírem para minha formação acadêmica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Agradeço a todos do fundo do coração.

RESUMO

SILVA, Aline Aparecida dos Santos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2023. **Obtenção de materiais carbonáceos a partir de bagaço de malte: caracterização e aplicação de remoção de fluoroquinolonas.** Orientadora: Renata Pereira Lopes Moreira. Coorientadora: Stefania Mora Guezuan.

Fármacos são utilizados em tratamentos de doenças veterinárias e humanas. A maior parte são excretados na sua forma original, podendo contaminar a rede de esgoto doméstica e conseqüentemente contaminar águas subterrâneas e superficiais. Neste sentido, este trabalho teve por objetivo avaliar a adsorção dos fármacos ciprofloxacina (CIP), norfloxacina (NOR) e enrofloxacina (ENR) em sistemas aquosos. Utilizou-se biocarvões obtidos a partir do bagaço de malte, carbonizados por processo hidrotérmico (HC-150), com ativação ácida (temperatura 150 °C por 14 h), e por pirólise (temperatura 500 °C por 1 h, PC-500), cujos rendimentos foram de $63,54 \pm 0,47$ e $28,39 \pm 0,25\%$, respectivamente. Os materiais obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas analíticas. Por análise termogravimétrica (TG/DTG) foi observado que o PC-500 possui maior estabilidade térmica quando comparado ao HC-150 e a biomassa. Por análise elementar (CHNS), a biomassa, HC-150 e PC-500 apresentaram uma razão de H/C de 1,54; 1,09 e 0,49, enquanto a razão O/C foram de 0,51; 0,35 e 0,02, respectivamente. Tais resultados indicam uma carbonização mais completa para o PC-500, enquanto o HC-150 apresentou maior preservação de grupos funcionais, que foram confirmados por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR). Por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi possível observar materiais com maior porosidade, comparado à biomassa, e formação de microesferas para o HC-150. Os materiais foram aplicados na adsorção de fluoroquinolonas, cujo monitoramento foi feito por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis. Inicialmente, o tempo de equilíbrio foi determinado em 24 h para ambos biocarvões. O modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais. Foram realizadas isotermas de adsorção, sendo que o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos resultados. Foram obtidos de capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) 95,4; 163,3 e 99,0 mg g⁻¹ para CIP, ENR e NOR, respectivamente, empregando HC-150. Enquanto para o PC-500, foram obtidos q_{\max} de 57,1; 12,0 e 0,2 mg g⁻¹ para CIP, ENR e NOR, respectivamente. Os resultados evidenciam a possibilidade do emprego de biocarvões obtidos a partir da biomassa de bagaço de malte como adsorvente.

Palavras-chave: Carbonização da biomassa. Carbonização hidrotérmica. Carbonização pirolítica. Adsorção. Fármacos. Contaminantes emergentes.

ABSTRACT

SILVA, Aline Aparecida dos Santos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March 2023. **Obtaining carbonaceous materials from malt bagasse: characterization and application of fluoroquinolone removal.** Adviser: Renata Pereira Lopes Moreira. Co-adviser: Stefania Mora Guezguan.

Pharmaceuticals are used in the treatment of veterinary and human diseases. As most of the compound is released by the organism in its original form, it ends up contaminating the domestic sewage system, and can contaminate groundwater and even surface water. In this sense, this work aimed to evaluate the adsorption of the drugs ciprofloxacin (CIP), norfloxacin (NOR) and enrofloxacin (ENR) in aqueous systems. We used biocarbons obtained from malt bagasse, carbonized by (1) hydrothermal process (HTC-150), with acid activation (temperature 150 °C for 14 h), and by (2) pyrolysis (temperature 500 °C for 1 h, PC-500), whose yields were $63,54 \pm 0,47$ and $28,39 \pm 0,25\%$, respectively. The obtained materials were characterized by different analytical techniques. By thermogravimetric analysis (TG/DTG) it was observed that PC-500 has higher thermal stability when compared to HC-150 and biomass. By elemental analysis (CHNS), biomass, HC-150 and PC-500 presented a H/C ratio of 1,54; 1,09 and 0,49, while the O/C ratio were 0,51; 0,35 and 0,02, respectively. Such results indicate more complete carbonization for PC-500, while HC-150 showed more preservation of functional groups, which were confirmed by Far Infrared Spectroscopy (FTIR). By Scanning Electron Microscopy (SEM) it was possible to observe materials with higher porosity, compared to biomass, and formation of microspheres for HC-150. The materials were applied in the adsorption of fluoroquinolones, whose monitoring was done by UV/Vis Molecular Absorption Spectrophotometry. Initially, the equilibrium time was determined at 24 h for both biocarbons. The pseudo-second order model fitted the experimental data best. Adsorption isotherms were performed, and the Langmuir model fitted the results best. q_{max} of 95,4; 163,3 and 99,0 mg g⁻¹ were obtained for CIP, ENR and NOR, respectively, employing HC-150. While for PC-500, q_{max} of 57,1; 12,0 and 0,2 mg g⁻¹ were obtained for CIP, ENR and NOR, respectively. The results highlight the possibility of employing biocarbons obtained from malt bagasse biomass adsorbent.

Keywords: Biomass carbonization. Hydrothermal. Carbonization. Pyrolytic carbonization. Adsorption. Drug. Emerging contaminants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Número de registro de cervejarias por ano no Brasil.....	18
Figura 1.2 Fluxograma do processo simplificado de produção de cerveja.	18
Figura 1.3 Composição química do bagaço de malte.....	20
Figura 1.4 Representação estrutural da celulose.	20
Figura 1.5 Representação estrutural da hemicelulose	21
Figura 1.6 - Representação estrutural da lignina.	21
Figura 1.7 Reações de decomposição da celulose via pirólise	25
Figura 1.8 Diagrama da temperatura versus pressão da água.....	26
Figura 1.9 Reações da celulose no processo HTC.....	27
Figura 1.10 Diagrama de Van Kreveln para diferentes massas e diferentes processo de carbonização.....	28
Figura 1.11 Estudos reportados na base de dados	29
Figura 1.12 Rota e destinos dos produtos farmacêuticos no ambiente.....	32
Figura 1.13 Estrutura química do ácido nalidíxico.....	34
Figura 2.1 Reatores de processo hidrotermal utilizados no trabalho.....	39
Figura 2.2 Sistema de pirólise.	40
Figura 2.3 Imagens dos biocarvões produzidos em diferentes processos termoquímicos.	46
Figura 2.4 Razão H/C x temperatura (°C) obtida para os biocarvões.....	48
Figura 2.5 Diagrama de Van Krevelen para a biomassa e os biocarvões.....	49
Figura 2.6 Análise termogravimétrica.	54
Figura 2.7 FTIR.....	55
Figura 2.8 Espectros Raman.....	56
Figura 2.9 DRX para as amostras de biomassa e biocarvões:	57

Figura 2.10 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	58
Figura 3.1 Remoção de contaminantes por biocarvões..	66
Figura 3.2 (a) espectros de absorção de soluções de CIP e (b) curva analítica construída de CIP. Inserite: Gráfico de resíduos da curva analítica de CIP.....	67
Figura 3.3 Influência da massa de biocarvão na remoção de fluoroquinolonas pelos biocarvões HC-150 e PC-500.	68
Figura 3.5 Alinhamento 3-D das estruturas.....	71
Figura 3.6 Os valores de pKa	71
Figura 3.7 Superfície de Wan der Waals colorida por potencial eletrostático calculado com o software Avogadro 1.2.0..	72
Figura 3.8 Remoção de fluoroquinolonas pelos biocarvões HC-150 e PC-500 em função do tempo..	72
Figura 3.9 Cinética de adsorção do CIP pelos biocarvões..	73
Figura 3.10 Isoterma de adsorção do CIP pelos biocarvões.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Processos termoquímicos empregados na carbonização de biomassa.....	22
Tabela 1.2 Vantagens e desvantagens dos processos termoquímicos empregados na carbonização de biomassa	23
Tabela 1.3 Aplicações de biocarvões obtidos por diferentes processos e condições operacionais produzidos a partir de bagaço de malte	30
Tabela 2.1 Biocarvões obtidos a partir da biomassa bagaço de malte.	40
Tabela 2.2 Caracterização físico-química dos biocarvões obtidos a partir de biomassa de malte por processo de carbonização por via hidrotérmica e pirolítica.	47
Tabela 2.3 Caracterização físico-química dos biocarvões obtidos a partir de biomassa de malte por processo de carbonização por via hidrotérmica e pirolítica.	51
Tabela 3.1 Compostos utilizados neste trabalho	61
Tabela 3.2 Parâmetros analíticos obtidos pelo método quantificação de solução de fluoroquinolonas.....	68
Tabela 3.3 Propriedades físico-químicas gerais da enrofloxacina, ciprofloxacina e norfloxacina calculadas usando o software MarvinSketch 17.28.0.....	70
Tabela 3.4 Parâmetros de ajustes dos modelos cinéticos de adsorção das fluoroquinolonas utilizando o biocarvão HC-150.....	74
Tabela 3.5 Parâmetros de ajustes dos modelos cinéticos das fluoroquinolonas utilizando o biocarvões PC-500.....	75
Tabela 3.6 Parâmetros isotérmicos para adsorção de fluoroquinolonas utilizando o biocarvões HC-150.	77
Tabela 3.7 Parâmetros isotérmicos para adsorção de fluoroquinolonas utilizando o biocarvões PC-500.....	77

LISTA DE QUADROS

Quadro 1.1 Propriedades físico-químicas da ciprofloxacina (CIP)	35
Quadro 1.2 Propriedades físico-químicas da enrofloxacin (ENR)	35
Quadro 1.3 Propriedade físico-químicas da norfloxacina (NOR)	36
Quadro 4.1 Resultados obtidos pelo biocarvão HC-150. HC-150: Condições: Processo hidrotermal a 150 °C por 14 h.....	81
Quadro 4.2 Resultados obtidos pelo biocarvão PC-500. PC-500: Condições: Pirólise sob atmosfera de N ₂ a 500 °C por 1 h.	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

c(H⁺) – Concentração de íons H⁺

CIP - Ciprofloxacina

CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada

CERVBRASIL – Associação Brasileira da Indústria da Cerveja

CHNS – análise elementar

DRX – Difração de raios-X

DTG – Termogravimetria Derivada

ENR - Enrofloxacin

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

HTC – Carbonização hidrotérmica (*hydrothermal carbonization*)

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NOR - Norfloxacin

PCS – Poder calorífico superior

pH_{PCZ} – pH do Ponto de Carga Zero

PIB – Produto Interno Bruto

TGA – Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	14
1.1. INTRODUÇÃO	15
1.2. OBJETIVOS	16
1.2.1. Objetivo geral	16
1.2.2. Objetivos específicos	16
1.3. REVISÃO DE LITERATURA	17
1.3.1. Agronegócio no Brasil	17
1.3.2. Indústria cervejeira	18
1.3.3. Composição do bagaço de malte	19
1.3.4. Manejo de resíduos da indústria cervejeira	21
1.3.5. Processos termoquímicos de carbonização da biomassa	23
1.3.5.1 Pirólise	23
1.3.5.2 Carbonização hidrotérmica (HTC)	26
1.3.6. Características de biocarvões	27
1.3.7. Contaminantes emergentes (CE)	31
1.3.8. Fármacos	32
1.3.8.1. Antibióticos	33
1.3.8.2. Fluoroquinolonas	34
CAPÍTULO 2	37
2.1. MATERIAIS E MÉTODOS	38
2.1.1. Padrões e reagentes	38
2.1.2. Preparo de soluções	38
2.1.3. Obtenção e preparo da biomassa	38
2.1.4. Carbonização via hidrotérmica (HTC)	38
2.1.5. Carbonização pirolítica	39
2.1.6. Caracterização dos biocarvões produzidos	40
2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
2.2.1. Caracterização físico-química dos biocarvões	46
2.3. CONCLUSÃO PARCIAL	59
CAPÍTULO 3	60
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1.1. Padrões e reagentes	61
3.1.2. Preparo de soluções	61
3.1.3. Ensaios de adsorção de contaminantes por biocarvões	62

3.1.4.	Preparo das curvas de fluoroquinolonas	62
3.1.5.	Limite de detecção (LD).....	63
3.1.6.	Limite de quantificação	63
3.1.7.	Avaliação da massa de biocarvão.....	63
3.1.8.	Avaliação do pH inicial do sistema	64
3.1.9.	Cálculo computacionais	64
3.1.10.	Cinética de adsorção.....	64
3.1.11.	Isoterma de adsorção.....	65
3.2.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
3.2.1.	Avaliação da capacidade adsortiva dos biocarvões HC-150 e PC-500.....	66
3.2.2.	Otimização do método de análise.....	67
3.2.3.	Avaliação da massa de biocarvão na remoção de fluoroquinolonas.	68
3.2.4.	Avaliação do pH inicial do sistema na remoção de fluoroquinolonas	69
3.2.5.	Estudo cinético de adsorção das fluoroquinolonas pelos biocarvões	72
3.2.6.	Isoterma de adsorção das fluoroquinolonas pelos biocarvões.....	76
3.2.7.	Conclusão	79
CAPÍTULO 4	80
4.1.	Conclusão geral	83
4.2.	Sugestão de trabalhos futuros	83
ANEXOS	84

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO, REVISÃO DA LITERATURA E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

A cerveja é uma bebida alcoólica milenar muito apreciada e consumida mundialmente. A indústria cervejeira tem crescido em um ritmo acelerado, incorporando novas técnicas analíticas na produção, além de variação de sabores e estilos para a bebida. Uma delas, por exemplo, consiste na produção de cervejas artesanais. Atualmente, o Brasil é o terceiro maior produtor de cerveja do mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos (EUA) e China (CERVBRASIL, 2022a). No ano de 2022, foram registradas 1549 cervejarias no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), indicando um aumento de 10,7% em relação ao ano anterior (BRASIL, 2022).

O processo de produção da cerveja gera diferentes subprodutos, originando grandes quantidades de resíduos. A destinação inadequada dos resíduos pode ocasionar agressões ao meio ambiente, podendo impactar negativamente os recursos naturais, contaminando solo, lençol freático, rios e atmosfera. Dentre esses resíduos, encontra-se o bagaço de malte (BSG). O BSG é obtido na etapa de filtragem após o processo de cozimento do mosto, que consiste na transformação do amido em açúcares simples. Em geral, para cada 100 litros de cerveja produzidos, são gerados cerca de 14 a 20 kg de bagaço (SANTOS; RIBEIRO, 2005).

Visando o desenvolvimento de novas rotas de tratamento e reaproveitamento de resíduos gerados nas indústrias de diferentes setores, órgãos ambientais de diferentes partes do mundo têm incentivado pesquisas para que tais resíduos sejam descartados corretamente ou reaproveitados. Cabe ressaltar que a alternativa de utilização/reaproveitamento dos resíduos, na produção de novos materiais com maior valor agregado, é uma ótima estratégia para a redução dos impactos negativos dos processos industriais (VARMA; MONDAL, 2017).

Nesse sentido, teve-se como objetivo neste trabalho sintetizar materiais carbonáceos a partir do bagaço de malte, aplicando diferentes processos de carbonização: hidrotérmico e pirolítico, além, de propor a aplicação desses materiais na adsorção de fluoroquinolonas em meio aquoso.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo geral

Sintetizar biocarvões a partir de bagaço de malte, via carbonização hidrotérmica e pirolítica e aplicação do material obtido na remoção de fluoroquinolonas em sistemas aquosos, utilizando como moléculas modelo ciprofloxacina (CIP), enrofloxacin (ENR) e norfloxacina (NOR).

1.2.2. Objetivos específicos

- Produzir biocarvões a partir do bagaço de malte, através da carbonização hidrotérmica e pirolítica, sendo o material obtido pelo processo via hidrotérmico ativado por ácido fosfórico (H_3PO_4);
- Caracterizar as propriedades físicas dos biocarvões obtidos, por meio das técnicas: Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TGA);
- Aplicar os biocarvões na adsorção das fluoroquinolonas em sistemas aquosos;
- Otimizar as condições de adsorção dos materiais em soluções aquosas de fluoroquinolonas: CIP, ENR e NOR.

1.3. REVISÃO DE LITERATURA

1.3.1. Agronegócio no Brasil

O agronegócio no Brasil possui uma participação expressiva na economia do país. O setor se refere à soma de quatro diferentes atividades: produção de insumos para agropecuária, produção agropecuária básica (primária), agroindústria (processamento) e o agrosserviço. De acordo com dados do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA), o agronegócio brasileiro alcançou a participação de 27,4% no PIB (Produto Interno Bruto) em 2021, um aumento de 1% em relação ao ano de 2020, que apresentou 26,4% (CEPEA/ESALQ-USP, 2022).

Nesse contexto, o Brasil se destaca como grande gerador de resíduos de biomassas, sendo estimado, em 2030 uma projeção de crescimento para 1.402 milhões de toneladas (MORAES *et al.*, 2017). Esses resíduos são subutilizados, sendo deixados em decomposição natural, sem o devido aproveitamento da energia que eles contêm, gerando passivos ambientais significativos. Nos últimos anos, debates que destacam a importância de se diminuir ou o reaproveitar tais resíduos, para geração de energia e/ou síntese de novos materiais na indústria química, vêm aumentando acentuadamente.

Dentre os setores que englobam o agronegócio, a indústria cervejeira vem se destacando pelo crescimento constante do setor. De acordo com BRASIL (2022) foram registradas 1.549 cervejarias, um aumento de 166 cervejarias e 10,7% em relação ao ano anterior, como pode ser observado na Figura 1.1.

O setor cervejeiro abrange todo o território nacional, percorrendo o agronegócio, indústria, marketing, logística, vendas, entre outros. Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CERVBRASIL, 2022a), a indústria cervejeira, emprega cerca de 2,7 milhões de pessoas ao longo de toda a sua cadeia produtiva, o que representa 14% da indústria de transformação nacional, responsável por 1,6% do Produto interno Bruto (PIB).

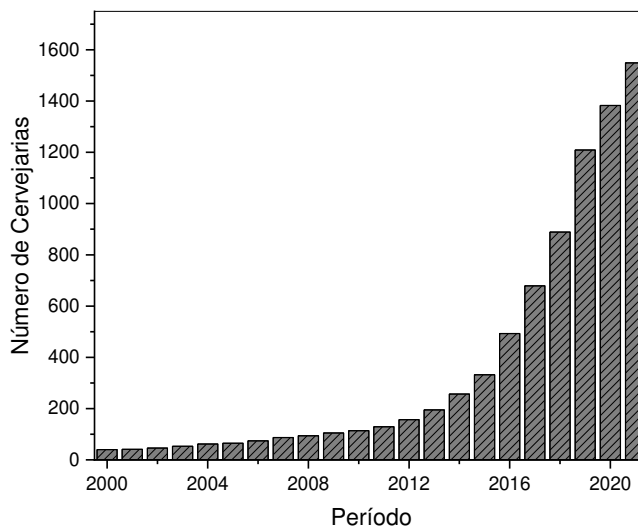


Figura 1.1 Número de registro de cervejarias por ano no Brasil.
 Fonte: Adaptado BRASIL (2022).

1.3.2. Indústria cervejeira

O bagaço de malte (BSG) é o principal resíduo sólido do processo de produção de cerveja, correspondendo a 85% do total de resíduo sólidos produzidos por esse segmento (MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006). O fluxograma simplificado de obtenção do bagaço de malte e produção da cerveja está representado na Figura 1.2.

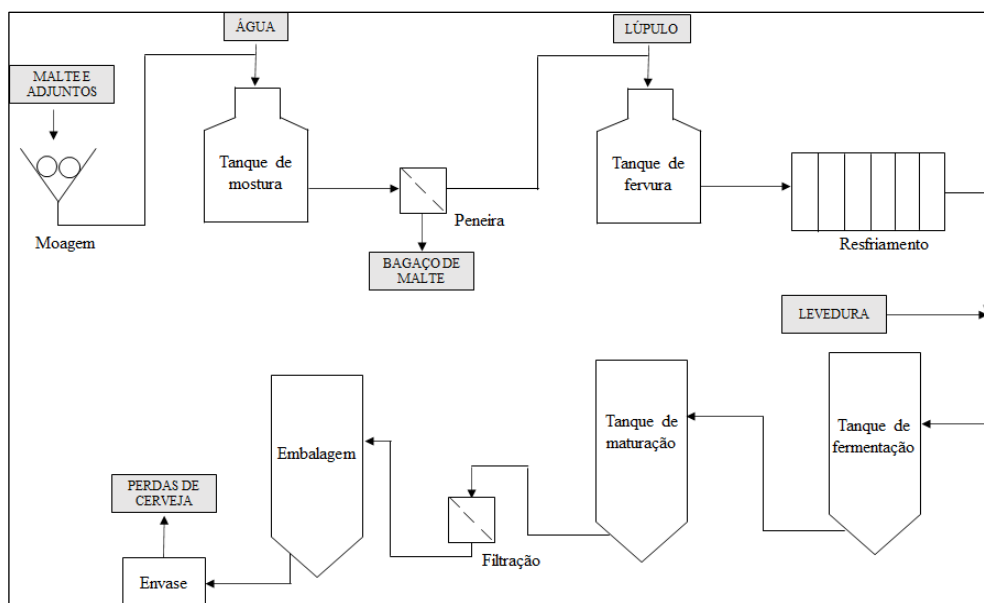


Figura 1.2 Fluxograma do processo simplificado de produção de cerveja.
 Fonte: Adaptado de MILDEMBERG (2019).

Para a produção da cerveja, inicialmente, é definido a formulação e a escolha do malte e aditivos para o processo. Em seguida, é feito a moagem e, na sequência, adicionados ao tanque de mostura. Esta etapa tem como produto intermediário o mosto, que continua no processo e o resíduo gerado é denominado de bagaço de malte úmido. As etapas seguintes são a fervura, o resfriamento, a fermentação, a maturação, a filtração, o envase e a pasteurização obtendo a cerveja pronta para o consumo (SALIHU; ALIYU; BALA, 2011).

Na fabricação da cerveja, estima-se que para um litro de cerveja são gerados entre 0,14 e 0,20 kg de bagaço (RAVINDRAN *et al.*, 2018). A composição química do BSG pode sofrer variações significativas devido a uma variedade de fatores, que incluem a variedade da cevada utilizada no processo, assim como seu tempo de colheita e as condições sob as quais foi cultivada, as condições utilizadas para a maltagem e o amassamento e a quantidade e tipo dos agregados adicionados em mistura com o malte de cevada para a elaboração do mosto (MUSSATTO, 2014).

Dentre as aplicações do BSG, destacam-se o uso na alimentação animal e humana, produção de energia por queima direta ou por produção de biogás via fermentação anaeróbia, produção de carvão vegetal, material adsorvente em tratamentos químicos, dentre outros.

1.3.3. Composição do bagaço de malte

O bagaço de malte é uma biomassa lignocelulósica, sendo um recurso promissor com potencial para a produção de biomateriais com alto valor agregado. As biomassas lignocelulósicas apresentam como componentes principais a celulose, hemicelulose e lignina (TEKIN; KARAGÖZ; BEKTAŞ, 2014). Porém, a quantidade de cada componente varia de acordo com a biomassa que é utilizada (VASSILEV *et al.*, 2013).

Como pode ser observado na Figura 1.3, apesar de o bagaço de malte apresentar variações em sua composição química, ele é constituído predominantemente por fibras, principalmente de celulose (16,80 – 21,73%), hemicelulose (15,18 – 28,40%), lignina (19,30 – 27,80%), proteínas (22,80 – 39,08%), cinzas (2,21 – 4,60%) e lipídeos (10,51 – 11,00%).

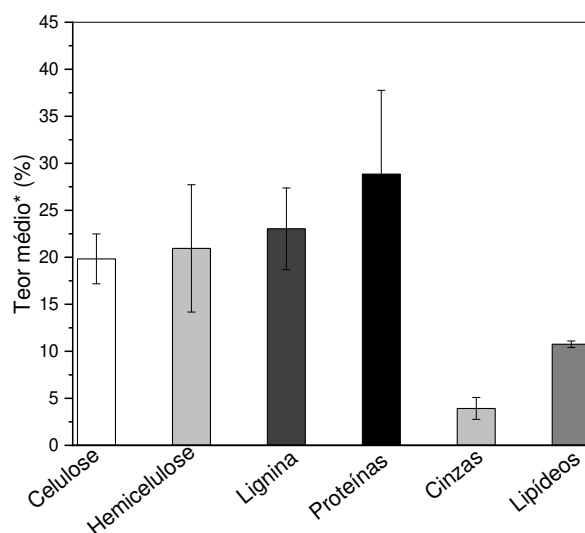


Figura 1.3 Composição química do bagaço de malte. *Porcentagem em massa seca

Fonte: (MENESES *et al.*, 2013; MUSSATTO; ROCHA; ROBERTO, 2008; NIEMI *et al.*, 2012; PIRES *et al.*, 2012).

A celulose é considerada uma fonte quase inesgotável da biomassa bruta, além de ser o polímero natural mais abundante na Terra (CAO *et al.*, 2009), sua estrutura pode ser observada na Figura 1.4. É um polissacarídeo de alta massa molar e de cadeia longa com alto grau de polimerização (KUMAR; GUPTA, 2008). Devido à sua estrutura fibrosa, formada por ligação de hidrogênio, a celulose é insolúvel na maioria dos solventes. É insolúvel em água a temperatura ambiente, parcialmente solúvel a 302 °C e completamente solúvel a 330 °C, em condições subcríticas de água (SAJJADI; CHEN; EGIEBOR, 2019).

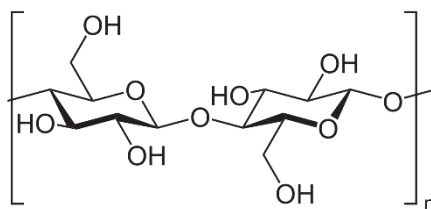


Figura 1.4 Representação estrutural da celulose.

Fonte: (KAMBO; DUTTA, 2015).

A hemicelulose é um copolímero natural, sendo o segundo mais abundante no reino vegetal (RIBEIRO *et al.*, 2018). Apresentam cadeias curtas heterogêneas e contribuem de 10-35% da biomassa lignocelulósica (Figura 1.5). Apresentam combinações aleatórias de monossacarídeos incluindo pentoses (β -D-xilose, β -L-arabinose), hexoses (β -D-glicose, β -D-manose, β -D-galactose) e ácidos urônicos (TEKIN; KARAGÖZ; BEKTAŞ, 2014). A

hemicelulose é mais instável que a celulose, portanto, degrada-se mais facilmente quando sujeito ao tratamento térmico.

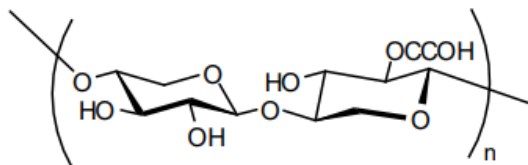


Figura 1.5 Representação estrutural da hemicelulose

Fonte: Adaptado (SHYAM *et al.*, 2022).

A lignina (Figura 1.6) é um polímero natural da biomassa, com característica hidrofóbica e, portanto, a sua solubilidade em água é muito baixa (PETERSON; LACHANCE; TESTER, 2010). A estrutura da lignina tem impacto significativo nos rendimentos e produtos obtidos na carbonização da biomassa por processamento hidrotérmico. Os compostos fenólicos com grupos etil e metil os compostos primários produzidos a partir da degradação da lignina (SAVAGE; LEVINE; HUELSMAN, 2010).

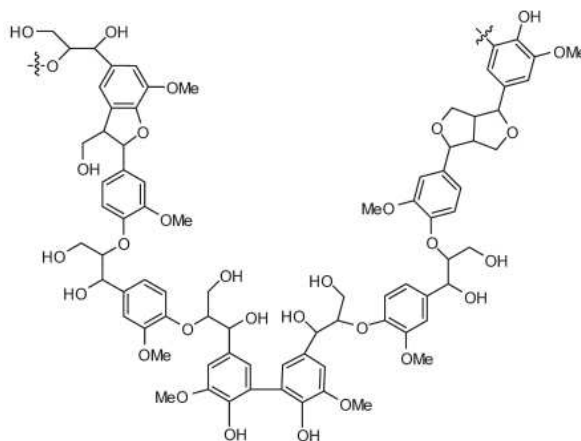


Figura 1.6 - Representação estrutural da lignina.

Fonte: (SCOPEL, 2019)

1.3.4. Manejo de resíduos da indústria cervejeira

Grandes quantidades de resíduos agroindustriais são geradas pela indústria, assim, fazem-se necessárias alternativas para o seu reaproveitamento, visando uma economia circular. Estudos descritos na literatura relatam a utilização de resíduos de biomassa de malte na

produção de embalagens de alimentos (FERREIRA *et al.*, 2019), como substrato para o cultivo de insetos comestíveis (MANCINI *et al.*, 2019), produção de bioetanol (LIMA *et al.*, 2014), desenvolvimento de tijolos ecológicos (YAMASHITA, 2017), fabricação de biscoitos (GUO *et al.*, 2014) e a produção de carvão ativado (SAHU; ACHARYA; MEIKAP, 2010). Segundo (STEFANELLO *et al.*, 2014), o resíduo de cervejaria pode ser incorporado à alimentação animal. Porém, devido à sua grande produção, ainda é frequentemente disposto diretamente no solo ou em aterros sanitários. Desse modo, faz-se necessária a reutilização desse resíduo em outros processos.

Diversos processos termoquímicos e bioquímicos podem ser utilizados na carbonização da biomassa, visando-se obter novos materiais com valor agregado. Tais processos podem ser utilizados em diversas condições para a obtenção do produto final com as propriedades desejadas. Para obtenção de produto sólido com maior teor carbono, o biocarvão, são utilizados processos termoquímicos sob condições de ausência ou limitação de oxigênio, como a pirólise (LIBRA *et al.*, 2011). Para a formação de produtos líquidos e gasosos, a predominância é dada para rotas bioquímicas.

Os processos termoquímicos envolvem a degradação da biomassa por meio de calor, gerando biocarvões, além de bio-óleo e biogás. Dentre os processos termoquímicos, os mais utilizados são a pirólise, a gaseificação, a carbonização flash e a carbonização hidrotérmica (HTC). Ao realizar o processo, ocorrem diversos processos, como desidratação, condensação, polimerização e decomposição (YOGALAKSHMI *et al.*, 2022^a). Observa-se na Tabela 1.1 as características básicas de cada processo.

Tabela 1.1 Processos termoquímicos empregados na carbonização de biomassa

Processo	Tempo de Residência	Temperatura (°C)
Pirólise lenta	Minutos a horas	100 – 1.000
Pirólise Rápida	Menor que 2 s	300 – 1.000
Gaseificação	segundos a minutos	700 – 1.500
HTC*	30 min a 16 h	180 – 250

Fonte: Adaptado de (LIBRA *et al.*, 2011). * Carbonização hidrotérmica (HTC)

Embora os processos termoquímicos e biológicos sejam muito utilizados, cada um deles apresentam vantagens e desvantagens, como observado Tabela 1.2.

Tabela 1.2 Vantagens e desvantagens dos processos termoquímicos empregados na carbonização de biomassa

Processo	Vantagens	Desvantagens
Pirólise	Alta eficiência e flexibilidade	Não adequado para resíduos de biomassa com umidade elevada
Hidrotermal	Pode ser aplicado à biomassa com alta umidade	Dificuldade na separação dos produtos
Conversão Biológica	Menor consumo energético	Processo de período longo

Fonte: Adaptado de (WANG *et al.*, 2018).

1.3.5. Processos termoquímicos de carbonização da biomassa

1.3.5.1 Pirólise

A pirólise consiste na degradação térmica de uma substância orgânica na presença parcial ou ausência de oxigênio. São utilizados gases inertes, cuja função consiste em remover o oxigênio do ambiente de pirólise, sendo constituídos de nitrogênio ou argônio. Alguns parâmetros podem influenciar as características do biocarvão produzido por pirólise. Tais parâmetros são: temperatura de operação, taxa de aquecimento, tempo de residência e o tipo de biomassa que está sendo utilizada (DI BLASI, 2008).

O processo pirolítico é empregado há muitos anos na produção de carvão, mas nos últimos anos vêm ganhando destaque devido a sofisticções dos equipamentos. Uma possibilidade consiste em se trabalhar com temperaturas moderadas a alta, além de tempos de reação muitos curtos (BRIDGWATER, 2012), gerando três frações distintas: bio-óleo (fração líquida), o biocarvão (fração sólida) e a fração gasosa. O principal objetivo no processo é a obtenção de produtos com densidade energética mais alta (PEDROZA *et al.*, 2010).

A complexidade da pirólise surge da diferença na decomposição dos componentes da biomassa, que apresenta vários mecanismos e taxas de reação. O processo depende das condições do processamento térmico e projeto do reator. Muitas reações ocorrem em paralelo ou em série, incluindo desidratação, despolimerização, isomerização, aromatização, descarboxilação e carbonização (YOGALAKSHMI *et al.*, 2022a).

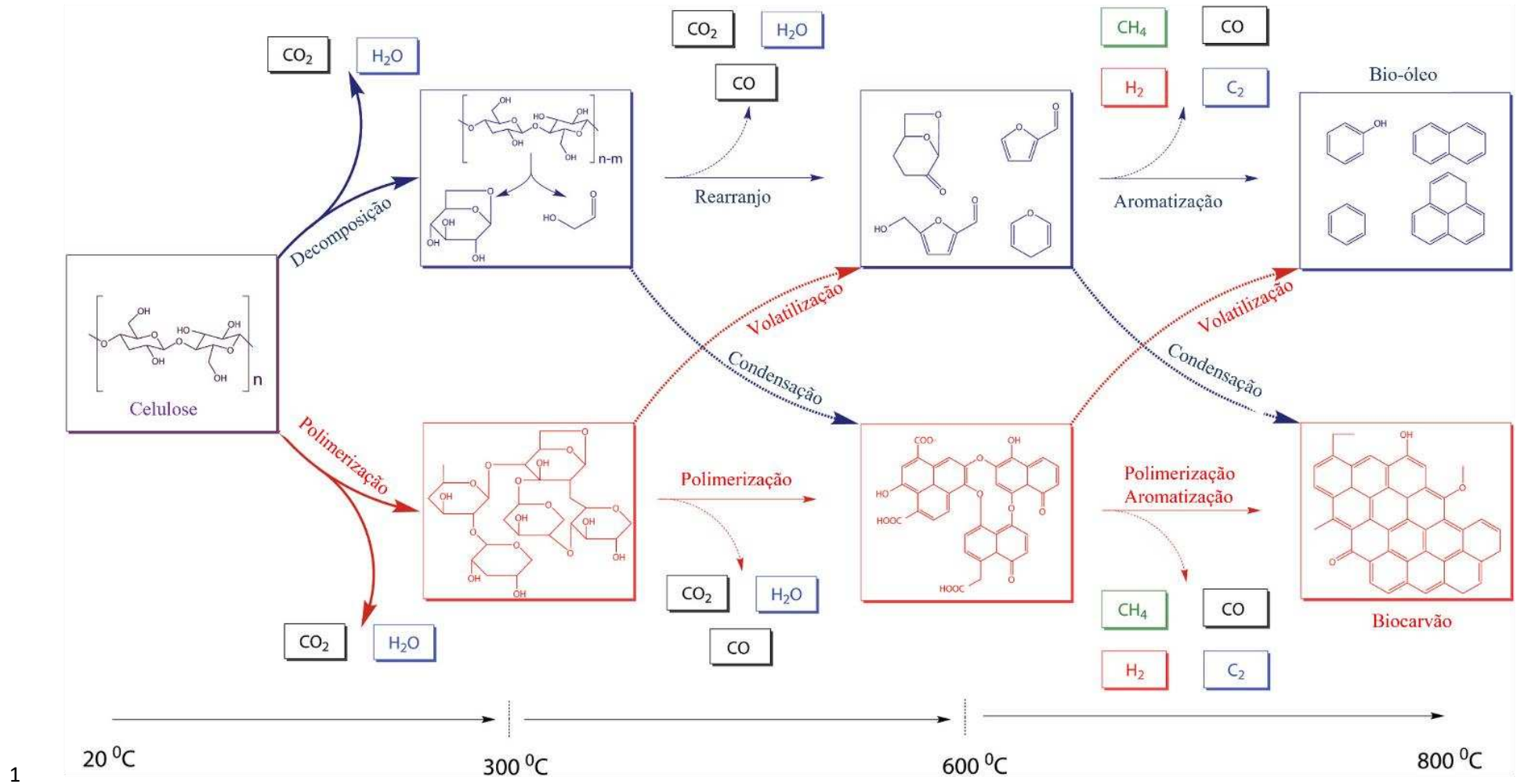
As reações químicas que ocorrem durante a pirólise são denominadas primárias e secundárias (ELYOUNSSI; BLIN; HALIM, 2010). As primárias, são aquelas que ocorrem diretamente sobre o substrato celulósico, enquanto nas secundárias ocorrem a decomposição

dos produtos intermediários. Em processos que utilizam baixas taxas de aquecimento e longos tempos de residência, as reações secundárias são favorecidas. Por outro lado, em processos que utilizam altas taxas de aquecimento, características de pirólise rápida, as reações secundárias são desfavorecidas (LUENGO; FELFLI; BEZZON, 2008). A decomposição da biomassa, geralmente, ocorre durante a decomposição primária para formar carvão sólido a 200–400 °C, que é responsável pela maior degradação. As reações secundárias ocorrem dentro da matriz sólida com aumento adicional da temperatura (FISHER *et al.*, 2002).

A decomposição da hemicelulose, ocorre principalmente entre 250 e 350 °C, seguida pela decomposição da celulose, que ocorre principalmente entre 325 e 400 °C (STEFANIDIS *et al.*, 2014). A lignina é o componente mais estável que se decompõe na faixa de temperatura mais alta de 300–550 °C. Entre os três principais constituintes da biomassa da celulose, hemiceluloses e lignina, a decomposição da celulose tem sido mais amplamente analisada e melhor compreendida (VAN DE VELDEN *et al.*, 2010). Na Figura 1.7 são esquematizadas as principais vias de reações de carbonização pirolítica da celulose.

A fração sólida da pirólise também conhecido por biocarvão, ou no inglês por *biochar*, é um material rico em carbono (LEHMANN; JOSEPH, 2015). Esse material possui estrutura policíclica e aromática, apresentando, além do carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio (ZHANG *et al.*, 2019). É também composto por duas frações principais, (1) folhas cristalinas de grafeno empilhadas e aleatoriamente ordenadas e (2) por estruturas aromáticas amorfas, sendo por vezes encontrados heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre (QAMBRANI *et al.*, 2017).

O rendimento do biocarvão depende das características químicas das biomassas utilizadas e do tratamento térmico. Segundo Bridgwater (2012), o aumento da temperatura de pirólise diminui o rendimento dos biocarvões. Isso porque a temperatura desempenha um papel fundamental nas diversas reações durante o processo, como mencionado anteriormente.



2 **Figura 1.7** Reações de decomposição da celulose via pirólise
 3 Fonte: Adaptado de (YOGALAKSHMI *et al.*, 2022b).

1.3.5.2 Carbonização hidrotérmica (HTC)

No processo hidrotérmal (HTC), a biomassa é acondicionada juntamente com água em um recipiente fechado, cujo sistema é aquecido em temperaturas que podem variar de 180 a 250 °C, em condições subcríticas da água. Na Figura 1.8 é apresentado o diagrama de fases de água.

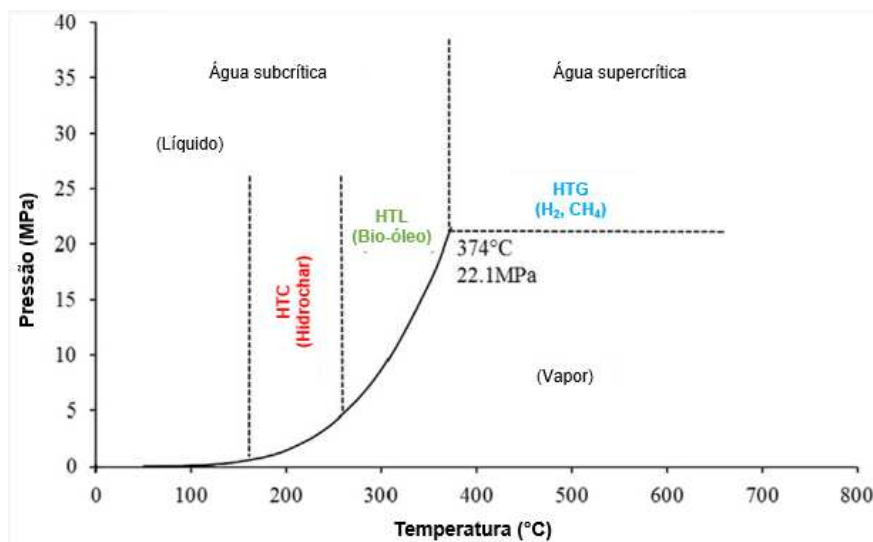


Figura 1.8 Diagrama da temperatura versus pressão da água.
Fonte: Adaptado (KAMBO; DUTTA, 2015).

Pode-se observar que o ponto crítico da água ocorre na temperatura de 374 °C e pressão de 22,1 MPa. Abaixo do ponto crítico, a água é descrita como subcrítica e acima supercrítica. Ao realizar a carbonização, aumenta-se a solubilidade dos compostos orgânicos presentes na biomassa (JAIN; BALASUBRAMANIAN; SRINIVASAN, 2016). A pressão do sistema não é controlada, sendo autogerada. Nas condições subcríticas, destacadas na Figura 1.8, o principal produto gerado é o sólido, denominado hidrocarvão ou *hydrochar* (BENAVENTE; CALABUIG; FULLANA, 2015).

SEVILLA e FUERTES (2009) propuseram um mecanismo para o processo de carbonização hidrotérmica. A formação da fase sólida ocorre por meio da hidrólise das cadeias de celulose, seguida por desidratação e fragmentação em produtos solúveis dos monômeros. Devido à presença de água no estado subcrítico, a rápida degradação e a despolimerização da biomassa em produtos solúveis são favorecidas. A degradação da hemicelulose e celulose no processo HTC se inicia entre 160 e 180 °C. Por outro lado, a maior parte da lignina permanece estável até próximo ou acima do ponto crítico da água (LIANG *et al.*, 2013). A lignina interfere

na hidrólise da celulose e hemicelulose, retardando a liberação de produtos de decomposição formados a partir de polissacarídeos (SEVILLA; FUERTES, 2009). Outros processos também ocorrem como a polimerização/condensação dos produtos estáveis e aromatização dos polímeros. São formados grupos estáveis de oxigênio como éter ou quinona, grupos carboxílicos, entre outros, como esquematizado na Figura 1.9.

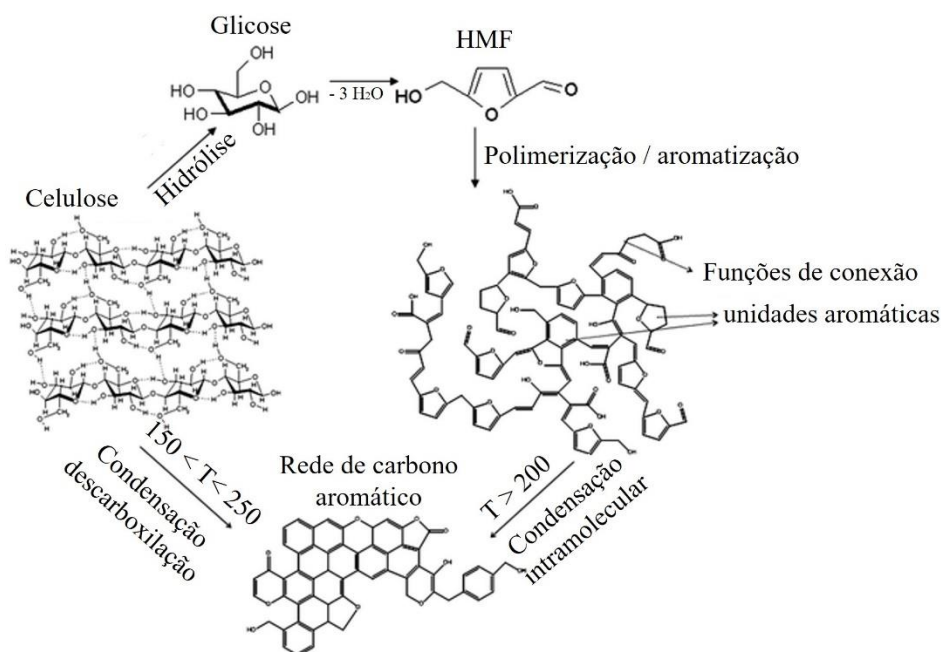


Figura 1.9 Reações da celulose no processo HTC.

Fonte: Adaptado (TITIRICI *et al.*, 2012). HMT: hidroximetilfurfural. T: temperatura

1.3.6. Características de biocarvões

Em ambos os processos de carbonização, hidrotérmico e pirolítico, há um aumento no teor de carbono do material e, em contrapartida, diminuição no teor de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio (MUKOME *et al.*, 2013a). Essa variação é correlacionada pelas proporções molares H/C e O/C, representadas pelo diagrama de Van Krevelen, como mostrado na Figura 1.10.

O diagrama de Van Krevelen fornece informações sobre a qualidade e o tipo de combustível, comparando os materiais obtidos pela carbonização empregada com materiais de referência como o lignito, antracito e turfa (KAMBO; DUTTA, 2015).

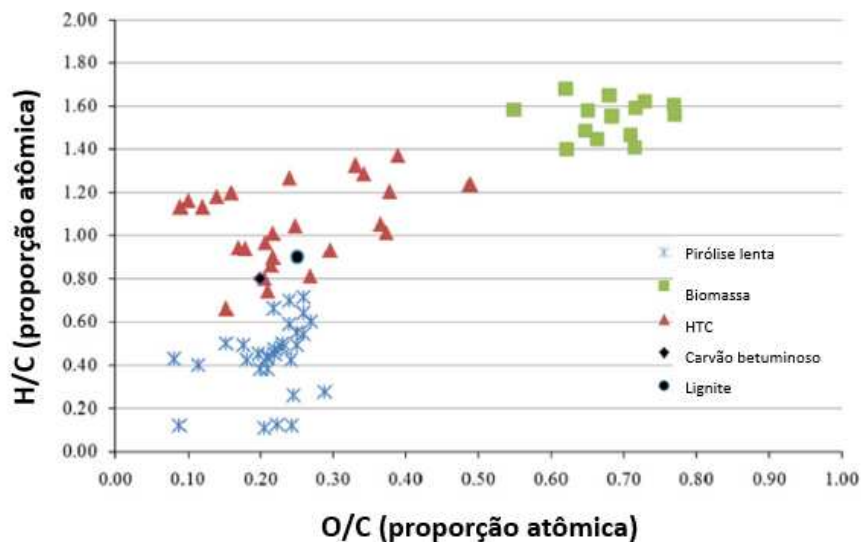


Figura 1.10 Diagrama de Van Kreveln para diferentes massas e diferentes processo de carbonização.

Fonte: Adaptado (KAMBO; DUTTA, 2015).

As razões elementares H/C e O/C podem ser empregadas na interpretação de dados a fim de se prever a estrutura química dos biocarvões. A razão H/C é utilizada para prever a aromaticidade, enquanto a razão O/C pode ser usada para prever a estabilidade do biocarvões (SPOKAS, 2010). Ambas as frações, H/C e O/C, diminuem com o aumento da temperatura, dando origem a biocarvões mais estáveis, com menos grupos funcionais oxigenados (KAMBO; DUTTA, 2015).

A maior parte dos biocarvões produzidos por HTC apresentam menor aromaticidade e são mais ácidos que aqueles produzidos por pirólise lenta. O parâmetro que descreve essa característica é o pH_{PCZ} . O pH_{PCZ} mais baixo pode ser atribuído à existência de mais grupos funcionais ácidos tais como carboxilas e fenóis (KALDERIS *et al.*, 2014). Devidos à essas características, os hidrocarvões tendem a ser mais hidrofílicos e reativos em comparação aos biocarvões obtidos por pirólise (DIEGUEZ-ALONSO *et al.*, 2018).

Muitos trabalhos relatam o emprego de biocarvões, produzidos por HTC e pirólise, na adsorção de poluentes de soluções aquosas. Um levantamento na base de dados Web of Science, em que se utilizaram as palavras-chave “*biochar*” e “*adsorption*” entre os anos de 2009 e 2023, é mostrado na Figura 1.11. Pode-se observar um grande crescimento no número de publicações, sendo mais de 2250 artigos publicados sobre o tema no ano de 2022.

Em alguns casos, os biocarvões produzidos por HTC apresentam maior eficiência na remoção de alguns poluentes do que aqueles produzidos por pirólise (ELAIGWU *et al.*, 2014). Além disso, os biocarvões produzidos por HTC são biodegradáveis, enquanto aqueles produzidos por pirólise são mais estáveis e, desta forma apresentam um maior potencial de mercado (BAI *et al.*, 2013; MALGHANI; GLEIXNER; TRUMBORE, 2013).

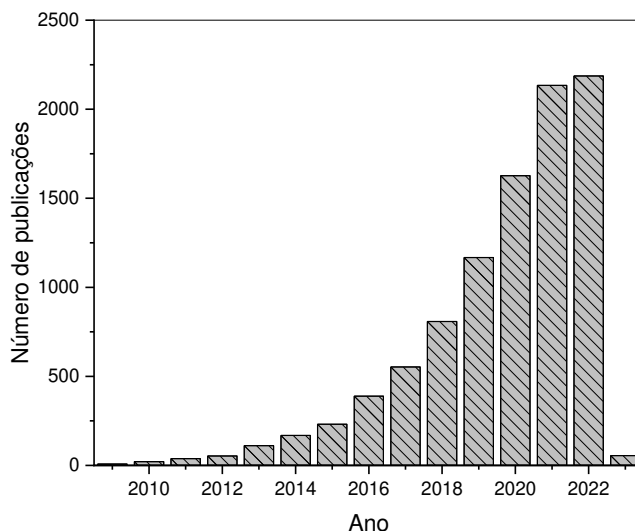


Figura 1.11 Estudos reportados na base de dados Web of Science sobre “biochar” e adsorption” (data da consulta: 19/12/2022).

Na Tabela 1.3 são mostrados alguns trabalhos descritos na literatura relacionados a aplicações de biocarvões produzidos a partir do bagaço de malte. É possível observar as diferentes condições operacionais, como o tempo de residência e a temperatura. Os biocarvões utilizados nos estudos, foram produzidos por diferentes processos de carbonização (pirólise e hidrotermal). As aplicações utilizando os materiais, envolve remoção de poluentes e fármacos por meio da técnica de adsorção.

1 **Tabela 1.3** Aplicações de biocarvões obtidos por diferentes processos e condições operacionais produzidos a partir de bagaço de malte

Processo de carbonização	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Ativador	Aplicação	Condições de remoção	Principais resultados	Referência
*HTC	100, 125, 150, 175, e 200	4, 14, e 24	H ₃ PO ₄ (0,1 mol L ⁻¹)	Remoção de azul de metileno (AM)	[AM]= 1,0 g L ⁻¹ , pH= 6,0 T= 30 °C	q _{max} = 134,8 mg g ⁻¹	(FONTOURA <i>et al.</i> , 2022)
Pirólise sob N ₂	500	2	Vapor d'água	Remoção do corante amarelo crepúsculo (AC).	[AC]= 1,0 g L ⁻¹ , pH= 3,0 T= 55 °C	q _{max} = 199,7 mg g ⁻¹	(LOPES <i>et al.</i> , 2021)
*HTC	220	16	KOH	Remoção de paracetamol (P) em solução aquosa	[P]= 1,0 g L ⁻¹ , pH= 6,5 T= 30 °C	q _{max} = 318,0 mg g ⁻¹	(DE ARAÚJO <i>et al.</i> , 2020a)
Pirólise sob N ₂	500, 600 e 700	0,17 0,50 0,84	S/A*	Geração de bio-óleo	Tempo= 10 min T= 500 °C	pH _{PCZ} = 6,8 Rendimento: 33,89%	(MACHADO <i>et al.</i> , 2020a)
Pirólise sob N ₂	500	0,17	ZnCl ₂ CO ₂ (150 mL min ⁻¹)	Remoção de 2-clorofenol em solução aquosa	[P]= 1,0 – 10 g L ⁻¹ , pH= 6,0 T= 25 - 55 °C	pH _{PCZ} (ZnCl ₂) = 3,3 pH _{PCZ} (CO ₂) = 6,4 q _{max} = 150,0 mg g ⁻¹	(MACHADO <i>et al.</i> , 2020b)
Pirólise sob N ₂	800	1	CO ₂ (0,15 L min ⁻¹)	Remoção do corante azul de metileno (AM) em solução aquosa	[AM]= 1,0 g L ⁻¹ , pH= 6,5 T= 25 °C	q _{max} = 161,0 mg g ⁻¹	(FRANCISKI, 2018)

2 *HTC: Processo hidrotermal, *S/A: Sem ativador, T: Temperatura, q_{max}: Capacidade máxima adsortiva, pH_{PCZ}: Ponto de carga zero.

1.3.7. Contaminantes emergentes (CE)

Os contaminantes emergentes (CE) são substâncias presentes em concentrações muito pequenas, sendo compostos orgânicos sintéticos ou naturais, presentes em fármacos, surfactantes produtos de higiene pessoal e plastificantes. Os CE começaram a ser detectados ou quantificados em áreas onde não foram descartados ou utilizados. Esse fato pode ser atribuído a resistência à degradação física, química ou biológica e a travessia por longos percursos, através dos ciclos biogeoquímicos (FACCIOCHI DÖRTZBACHER, 2020).

Os CE não possuem uma legislação específica de monitoramento. Em baixas concentrações (ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$) podem acarretar efeitos adversos ao ecossistema e à saúde humana. Podem ser de origem natural ou sintética, sendo diariamente consumidos no mundo, os quais podem ser utilizadas no tratamento medicinal e veterinário e como matéria-prima para a fabricação de outros produtos (REICHERT *et al.*, 2019). Destacam-se como CE os fármacos, pesticidas, produtos de higiene pessoal, hormônios, entre outros.

Dentre os países socialmente e economicamente mais desenvolvidos, o serviço de saneamento básico apresenta percentuais elevados, como Estados Unidos (90%), Canadá (82,3%) e Japão (98,8%). Ao contrário do Brasil, que apresenta 42,6%, sendo um serviço defasado (RAKOTOMANANA *et al.*, 2020). De acordo com a Resolução nº 430/11 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), são estabelecidas diretrizes ambientais tangendo efluentes industriais e domésticos, definindo os corpos d'água e estabelecendo parâmetros para o lançamento de efluentes nestes, como pH, temperatura, limites de materiais dissolvidos e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), além de diretrizes para a gestão de efluentes. Vale ressaltar que as estações de tratamentos de esgotos (ETE) são projetadas visando-se a remoção de matéria orgânica. No entanto, as ETE, em geral, não conseguem remover os CE de forma satisfatória.

Existe uma preocupação quanto ao destino dos CE no ambiente, devido à baixa biodegradabilidade, extensa utilização em diversas atividades antrópicas, além dos seus potenciais efeitos ecotoxicológicos em exposição a longo prazo (BILAL *et al.*, 2019). De maneira geral, o conhecimento sobre a ocorrência e impacto desses compostos no ambiente ainda são insuficientes, devido ao alto crescimento do seu consumo e descarte (AL-ODAINI *et al.*, 2013).

Entre as classes de poluentes emergentes, os fármacos, merecem atenção pois, podem atingir as redes de águas por meio das excreções humanas e pelo descarte de medicamentos inadequadamente nas instalações sanitárias. O descarte direto de medicamentos no sistema de coleta doméstico constitui umas das principais fontes de contaminação ambiental (LEMES *et al.*, 2021).

1.3.8. Fármacos

Os fármacos são moléculas desenvolvidas com o objetivo de possuírem a maior estabilidade física, química e biológica, sendo responsável pela atividade terapêutica dos medicamentos (RUTGERSSON, 2013). Essas moléculas são absorvidas pelo corpo, difundidas e expostas a diversas reações metabólicas, que ocasionalmente, mudam a estrutura química, possuem baixa volatilidade e, por isso, são distribuídos para o ambiente via sistemas aquosos, podendo se bioacumular na cadeia alimentar (QUESADA *et al.*, 2019).

Muitos fármacos descarregados em cursos d'água não são prontamente degradados e sua liberação os torna persistentes no ambiente. São capazes de interferir em processos biológicos mesmo em concentrações extremamente baixas, tornando prejudicial ao meio ambiente (RUTGERSSON, 2013). Na Figura 1.12 são esquematizadas as principais rotas e destinos dos fármacos no meio ambiente desde o seu consumo.

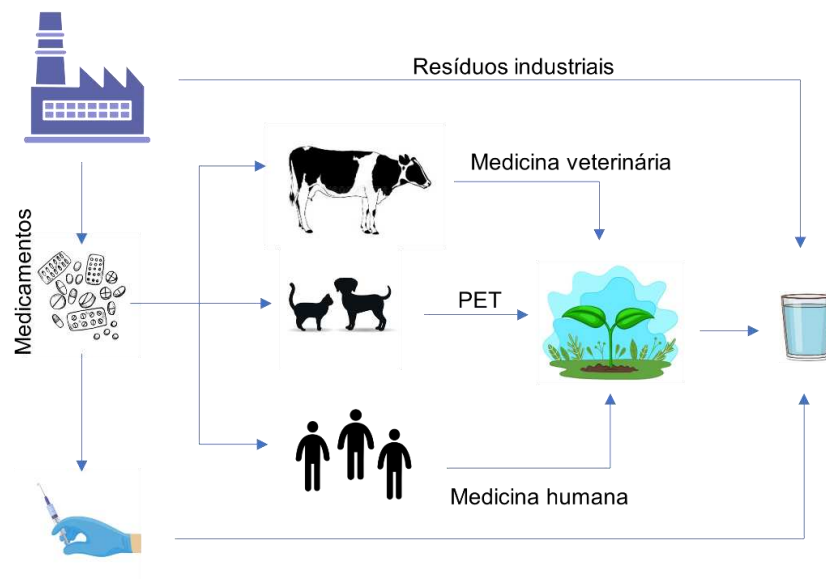


Figura 1.12 Rota e destinos dos produtos farmacêuticos no ambiente.

Fonte: A autora

Os produtos farmacêuticos atingem os ambientes aquáticos por diferentes rotas. A principal delas é pelo seu descarte no esgoto doméstico. Dessa forma, chegam às Estações de Tratamentos de Esgotos (ETE) e podem sofrer transformações e reações químicas adicionais, formando outros produtos, algumas vezes mais tóxicos e persistentes (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2013). No entanto, muitos desses compostos não são degradados nas ETE. Por isso, são comumente lançados com efluentes tratados em rios, lagos e estuários. Além disso, os produtos veterinários podem entrar em sistemas aquáticos devido ao uso de esterco contaminado, que pode ser aplicado diretamente na aquicultura, o que torna o monitoramento desafiador (LI, 2014). Ainda, o uso antibióticos em criações de gado, suinocultura e avicultura é variada, sendo que 30 a 90% do composto ativo pode ser excretado e incorporado aos solos e águas (BILAL *et al.*, 2019). A presença de fármacos no ambiente em baixas concentrações e a exposição prolongada a essas doses, pode provocar efeitos tóxicos ainda não elucidados.

1.3.8.1. Antibióticos

Os antibióticos são medicamentos amplamente utilizados na medicina humana e animal para combater doenças infecciosas (DINH *et al.*, 2017). Pode ter origem natural ou sintética. São responsáveis por eliminar microrganismos patogênicos ou inibir o seu crescimento. A descoberta dos antibióticos foi um grande marco na medicina humana e veterinária, sendo utilizadas enormes quantidades destes medicamentos em todo o mundo (VAN BOECKEL *et al.*, 2014).

Os antibióticos podem ser divididos em classes, sendo as mais usadas: β -lactâmicos, as sulfonamidas, os furanos, macrolídeos, tetraciclínas e fluoroquinolonas. As classes de cada antibiótico podem ser subdivididas em gerações. As gerações foram ocasionadas devido à ineficiência dos antibióticos frente às bactérias que anteriormente eram combatidas por eles. Quando as bactérias sofrem alterações genéticas e adquirem resistência a um determinado antibiótico, este possui sua estrutura parcialmente alterada, tornando-se um derivado daquele antibiótico (HE *et al.*, 2016).

O uso excessivo de antibióticos na medicina veterinária tem acelerado o crescimento e o aparecimento de cepas de bactérias resistentes. O efeito de bioacumulação de fármacos em vegetais e frutas, pode resultar em problemas de saúde ao homem, devido ao consumo desses produtos (AL-FARSI *et al.*, 2017).

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), as fluoroquinolonas são consideradas os antimicrobianos de mais alta prioridade, sendo frequentemente prescritas em hospitais (YAN *et al.*, 2019). Tal preocupação se deve ao fato de mais de 70% do antibiótico não ser metabolizado, sendo liberado no ambiente (VAN DOORSLAER *et al.*, 2014).

A presença de fluoroquinolonas nos efluentes é umas das principais causas de toxicidade aguda e crônica, além de promover a resistência em populações microbianas (HE *et al.*, 2016). Dentre as classes da fluoroquinolonas, destaca-se ciprofloxacina (CIP), enrofloxacina (ENR) e a norfloxacina (NOR), pela ampla utilização.

1.3.8.2. Fluoroquinolonas

As fluoroquinolonas são antibióticos pertencentes a família quinolonas, descoberta em 1962, quando o ácido nalidíxico (ácido 1-etil-1,4-diidro-7-metil-4-oxo1,8-naftiridino-3-carboxílico) mostrou atividade antibacteriana (Figura 1.13). As fluoroquinolonas apresentam conjuntos bicíclico aromático e uma função cetona na posição quatro das moléculas e um átomo de flúor foi adicionado na posição seis do anel quinolônico (FRADE *et al.*, 2014).

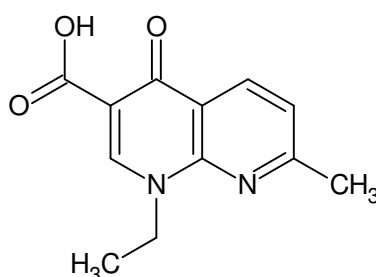
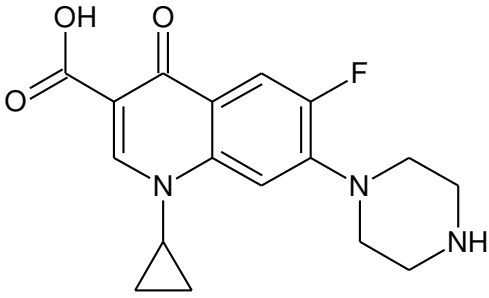


Figura 1.13 Estrutura química do ácido nalidíxico.

1.3.8.3. Ciprofloxacina (CIP)

A ciprofloxacina (CIP) (Quadro 1.1) faz parte da terceira geração de fluoroquinolonas e é extensamente utilizada no tratamento de doenças como sinusite, faringite, dores de ouvido, pneumonia e bronquite, sendo o antibiótico mais utilizado em humanos e na criação de aves. Entre 45 e 62% desse fármaco é excretado sem ter sido metabolizado, que é descartado no esgoto, que acaba chegando às ETE (BHATTACHARYA *et al.*, 2019).

Quadro 1.1 Propriedades físico-químicas da ciprofloxacina (CIP)

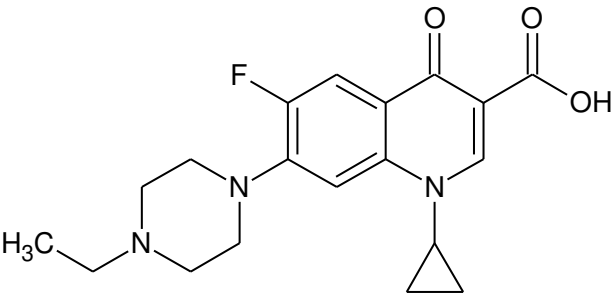
Estrutura química	Propriedades físico-química
	<ul style="list-style-type: none"> - Massa Molar: 331,34 g mol⁻¹ - Fórmula empírica: C₁₇H₁₈FN₃O₃ - Aparência: sólido de cor amarelo-pálido a branco - Solubilidade: É altamente solúvel em ácido acético e ácido clorídrico e ligeiramente solúvel em etanol, metanol e água. pKa₁= 6,2 pKa₂= 8,8

Sua estrutura molecular se assemelha a da norfloxacina (NOR), com a diferença de possuir um grupo ciclopropil ligado ao nitrogênio.

1.3.8.4. Enrofloxacin (ENR)

A fluoroquinolona ENR (Quadro 1.2) é de uso exclusivo em medicina veterinária, que possui excelente atividade contra as bactérias gram-positivas e gram-negativas (CUPRYS *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018).

Quadro 1.2 Propriedades físico-químicas da enrofloxacin (ENR)

Estrutura química	Propriedades físico-química
	<ul style="list-style-type: none"> - Massa Molar: 359,39 g mol⁻¹ - Fórmula empírica: C₁₉H₂₂FN₃O₃ - Aparência: sólido de cor branca - Solubilidade: É altamente solúvel em ácido acético e ácido clorídrico e ligeiramente solúvel em etanol, metanol e água. pKa₁= 6,32 pKa₂= 8,8

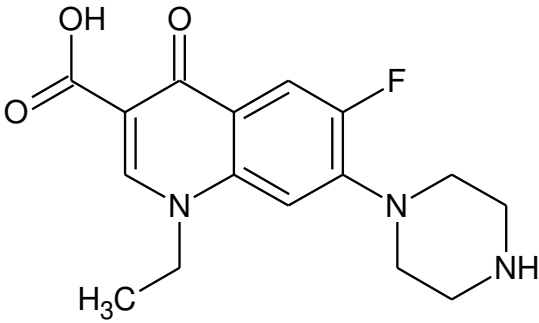
De caráter anfótero, a ENR, possui dois valores de pKa. O primeiro pKa está associado ao ácido carboxílico, enquanto o segundo é atribuído à amina terciária presente na molécula. De maneira geral em pH abaixo do pKa₁, apresenta-se protonada, carregada positivamente e em pH acima do pKa₂, carregada negativamente (TELES, 2013).

1.3.8.5. Norfloxacin (NOR)

A norfloxacin (Quadro 1.3) é da segunda geração de fluoroquinolonas e apresenta vasta aplicação como agente antimicrobiano, sendo um dos antibióticos mais utilizados para tratamentos humanos e animais. Porém, a absorção humana e animal do fármaco é de 26 a 32%, sendo que 60 a 70% é excretada, sem ser metabolizada, a qual é lançada no meio aquático (GARNAYAK; PATEL, 2015).

Devido a persistência da norfloxacin no ambiente, as estações de tratamento de esgoto e água não conseguem removê-la completamente, sendo a segunda de sua classe mais encontrada em águas potáveis e esgotos. Trabalhos descreveram a sua presença em diferentes concentrações em diversos lugares do mundo. Também foi encontrada em águas dos oceanos Atlântico e Antártico, em concentrações de 95 a 800 ng L⁻¹, respectivamente (GARCÍA-MUÑOZ *et al.*, 2019). Uma vez lançada no ambiente, a norfloxacin desempenha atividades de inibição contra bactérias gram-negativas e gram-positivas (LI, 2014). Atua também na inibição da enzima DNA-Girase bacteriana para a replicação de DNA (YAN *et al.*, 2019).

Quadro 1.3 Propriedade físico-químicas da norfloxacin (NOR)

Estrutura química	Propriedades físico-química
	<ul style="list-style-type: none"> - Massa Molar: 319,34 g mol⁻¹ - Fórmula empírica: C₁₆H₁₈FN₃O₃ - Aparência: sólido de cor amarelo-pálido - Solubilidade: É altamente solúvel em ácido acético e ácido clorídrico e ligeiramente solúvel em etanol, metanol e água. pKa₁= 6,32 pKa₂= 8,47

CAPÍTULO 2
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCÁRVÕES DERIVADOS
DO BAGAÇO DE MALTE

2.1. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1.1. Padrões e reagentes

Foram utilizados ácido clorídrico (CAS 7647-01-0, HCl, 37% *p.a.*, VETEC) e hidróxido de sódio (CAS 1310-73-2, NaOH, 99%, VETEC) padronizadas para preparação de soluções no ajuste de pH. O ácido (orto) fosfórico (CAS 7664-38-2, H₃PO₄, 85% *p.a.*, ALPHATEC) foi utilizado na produção do biocarvões obtido pelo processo via hidrotérmico. Para realizar a padronização do ácido fosfórico, foram utilizados biftalato de potássio (CAS: 877-24-7, Dinâmica – *p.a.*) e carbonato de sódio (CAS: 497-19-8, Sigma-Aldrich – *p.a.*).

2.1.2. Preparo de soluções

Foi preparada uma solução de trabalho de 1,00 L ácido fosfórico (0,100 mol L⁻¹), a partir de alíquotas de H₃PO₄ 85%, sendo utilizada água tipo 1 para o seu preparo, que foi obtida pelo sistema Milli-Q® Reference, Millipak® Express 40, 0,22 µm. A solução foi armazenada à temperatura ambiente em frasco âmbar.

A solução de HCl 0,100 mol L⁻¹ foi padronizada com solução de carbonato de sódio (0,050 mol L⁻¹), através da titulação. A solução de NaOH 0,100 mol L⁻¹ também foi padronizado por titulação, utilizando solução de biftalato de potássio 0,050 mol L⁻¹.

2.1.3. Obtenção e preparo da biomassa

O bagaço de malte foi obtido no Laboratório de Bebidas e Fermentadas e Destiladas no departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, coordenado pelo professor Dr. Alexandre Fontes Pereira. Os resíduos foram obtidos após produção da cerveja Pilsen, utilizada como parte experimental de aula prática. O bagaço foi seco em estufa à 105 °C por 24 h, triturado em liquidificador e posteriormente armazenado a temperatura ambiente.

2.1.4. Carbonização via hidrotérmica (HTC)

Foram utilizados 5,000 g da biomassa processada, inserida em uma autoclave inoxidável com capacidade de 100 mL, Figura 2.1, revestida de Teflon. Foram adicionados 50,00 mL de uma solução de ácido fosfórico 0,100 mol/L (H₃PO₄) ao sistema, utilizado como agente ativador no processo de carbonização, seguindo metodologia adaptada de (GOMES; BIANCHI; MAGALHÃES, 2021). Em seguida, o sistema foi inserido em estufa por 14 h, à temperatura de 150 °C. Após o tempo determinado, o reator foi resfriado à temperatura ambiente.



Figura 2.1 Reatores de processo hidrotermal utilizados no trabalho.

Fonte: Autora

O produto obtido foi lavado por diversas vezes com água tipo 1, até que a água de lavagem atingisse o pH neutro (pH 7). Após cada lavagem, a amostra foi separada via centrifugação por 20 minutos com rotação 4000 rpm, segundo metodologia adaptada de FONTOURA *et al.* (2022). Posteriormente, a amostra foi seca por 24 h em estufa a 105 °C. Após o processo de carbonização, o rendimento do biocarvão foi determinado gravimetricamente, de acordo com a Equação 2.1.

$$R (\%) = \frac{\text{Massa do biocarvão}}{\text{Massa da biomassa}} * 100 \quad (\text{Eq. 2.1})$$

2.1.5. Carbonização pirolítica

No processo de pirólise do bagaço de malte, 30,0 g da biomassa triturada foi conduzida à um reator confeccionado em aço inoxidável com 60 cm de altura e 6,5 cm de diâmetro interno. O reator foi alocado dentro de uma mufla (LF2312, Jung, Blumenau, Brasil), com a temperatura ajustada com auxílio de termopares localizados dentro do reator, como mostrado na Figura 2.2. A pirólise foi realizada de acordo com a metodologia proposta por (WAN *et al.*, 2009), com modificações. A temperatura experimental foi de 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, vazão do nitrogênio de 10 L h⁻¹, gerando uma atmosfera inerte, e tempo de residência de 1 hora após atingir a temperatura de interesse. Em um kitassato foram condensados os gases voláteis, obtendo-se o bio-óleo, que foi separado em fase aquosa e fração orgânica. O biocarvão foi coletado e o rendimento foi determinado de acordo com a Equação 2.1.

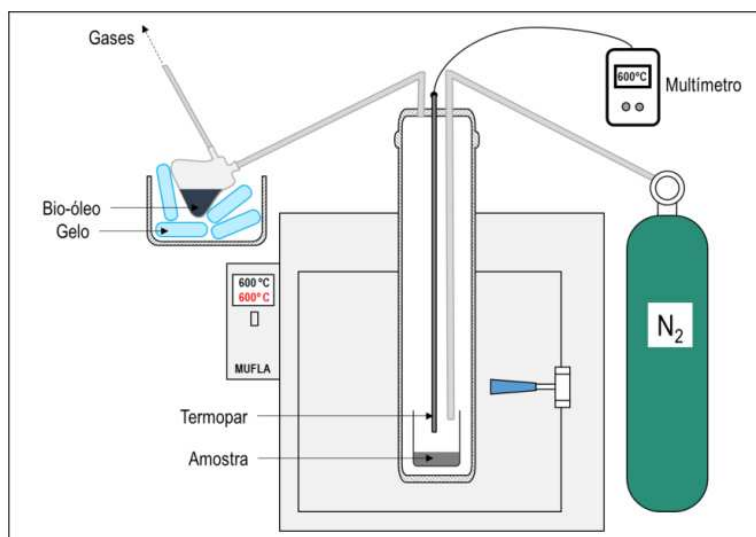


Figura 2.2 Sistema de pirólise, montado no laboratório de biocombustíveis da Universidade Federal de Viçosa.
Fonte: (RIBEIRO, 2019).

Como descrito anteriormente, o bagaço de malte triturado, foi submetido a diferentes processos de carbonização, cujos materiais foram codificados como apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Biocarvões obtidos a partir da biomassa bagaço de malte.

Amostra	Processo de carbonização	Temperatura (°C)	Tempo de residência (h)	Ativação
HC-150	HTC ^a	150	14	H ₃ PO ₄ ^b
PC-500	Pirólise ^c	500	1	-

^a HTC: Processo hidrotérmico. ^b50 mL de solução de H₃PO₄ (0,100 mol L⁻¹) em 5,00 g de biomassa. ^cPirólise sob atmosfera de N₂.

2.1.6. Caracterização dos biocarvões produzidos

Para identificar as propriedades dos materiais obtidos, diferentes técnicas de caracterização foram realizadas, a fim de estudar as características físico-químicas e grupos funcionais presentes na superfície dos materiais.

2.1.6.1. Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado de acordo com a metodologia dos 11 pontos (ROBLES; REGALBUTO, 2004). Para a análise, 50 mg dos biocarvões foram adicionados em 50,00 mL de solução aquosa de NaCl 0,100 mol L⁻¹, em diferentes valores de

pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12). O pH das soluções foram ajustadas com soluções de HCl (0,100 mol L⁻¹) ou NaOH (0,100 mol L⁻¹). Posteriormente, o sistema submetido à agitação por 24 horas a 200 rpm à temperatura ambiente. Por fim, o pH final de cada amostra determinado em um pHmetro (Lab 1000, model mPA 210). O procedimento foi realizado em duplicata.

Com dados do pH inicial e o pH final, foi possível construir um gráfico utilizando a ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) em função do pH inicial. O ponto onde a curva intercepta o eixo das ordenadas ($y=0$) corresponde ao pH_{PZC} . (SAHA, 2019).

2.1.6.2. Sítios ácidos de Brönsted

Os sítios ácidos de Brönsted foram determinados por meio de titulação ácido-base. Em erlenmeyer foram adicionados 50,00 mL de solução NaOH (0,100 mol L⁻¹) e 500 mg de cada biocarvão. O sistema permaneceu sob agitação constante por 200 rpm por 3 h. Após o tempo determinado, a mistura foi centrifugada por 10 min a 4000 rpm, para a separação do biocarvão. Foram retiradas 3 alíquotas de 10,00 mL e transferidas para diferentes Erlenmeyer. Em seguida, foram adicionadas 3 gotas de fenolftaleína 1% (m/v). Posteriormente, as amostras foram tituladas com a solução de HCl 0,100 mol L⁻¹. Uma amostra controle de NaOH, (sem adição de biocarvões) foi titulada para comparação. O ensaio foi realizado em duplicata. A quantificação dos grupos ácidos (mmol g⁻¹) foi calculada de acordo com a Equação 2.2.

$$C(H^+) = \frac{(V_C - V_T) * C_T}{m_H} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Em que V_C e V_T correspondem, respectivamente, ao volume (L) de titulante gasto para neutralizar a solução controle e ao volume (L) de titulante empregado para neutralizar a amostra. C_T corresponde à concentração (mol L⁻¹) do titulante e m_H corresponde à massa de biocarvão empregada (g).

2.1.6.3. Método de Boehm

O teste de Boehm é utilizado para determinação de grupos superficiais do biocarvões. O método experimental foi realizado por meio de titulação (BARBOSA *et al.*, 2014). Foram preparadas soluções padronizadas de hidróxido de sódio (NaOH), hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO₃) e carbonato de sódio (Na₂CO₃), todos à concentração 0,100 mol L⁻¹. Uma massa de

0,25 g de cada biocarvão foram adicionados 25,00 mL de cada solução, que foram previamente adicionadas em frascos erlenmeyers. Os sistemas foram fechados com filme plástico e submetidos à agitação durante 24 h, à temperatura ambiente (~25 °C). Após esse tempo, a mistura foi filtrada em membrana de acetato celulose (0,45 µm de tamanho de poro). Transferiu-se uma alíquota de 10,00 mL da solução filtrada para erlenmeyers. Cada sistema foi titulado com solução padrão de NaOH 0,100 mol L⁻¹. No caso dos sistemas que incluíam Na₂CO₃ e NaHCO₃, antes da titulação com NaOH, foram adicionados volumes de 15,00 e 20,00 mL, respectivamente, de solução padrão de HCl 0,100 mol L⁻¹. Experimentos controle (brancos) foram feitos sob às mesmas condições, exceto pela ausência dos biocarvões. O ensaio foi realizado em duplicata.

As quantidades de grupos ácidos, sendo estes carboxílicos (GC), lactônicos (GL) e fenólicos (GL) em milimol (mmol) foi definida a partir da diferença do volume de solução de NaOH gasto na titulação dos ensaios realizados com as soluções de hidróxido de sódio, hidrogenocarbonato de sódio, carbonato de sódio e o branco, conforme as Eqs. 2.3 a 2.5.

$$GC(mol/g) = \frac{(Vb - (Val - Vam) * M * Ve)}{Val * m} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

$$GL(mol/g) = \frac{(Vb - (Val - Vam) * M * Ve)}{Val * m} - GC \quad (\text{Eq. 2.4})$$

$$GF(mol/g) = \frac{(Vb - (Val - Vam) * M * Ve)}{Val * m} - GL \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Sendo **Vam** é o volume gasto para titular a amostra (mL), **Vb** é o volume gasto para titular o branco (mL), **M** é a concentração real de NaOH (mol L⁻¹), **Ve** é o volume da solução utilizado inicialmente (L), **Val** é o volume da alíquota retirado do filtrado (mL), **m** é a massa da amostra (g).

2.1.6.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

(FTIR)

A análise de FTIR foi realizada no Departamento de Química da UFV, em equipamento Varian 660-IR com acessório de reflectância total atenuada PIKE GladiATR, com cristal de diamante. A transmitância avaliada no intervalo de número de onda 200 a 4000 cm⁻¹.

2.1.6.5. Difractometria de Raios-X (DRX)

A fim de identificar a estrutura cristalina da biomassa e do biocarvão, foi utilizado um sistema de difração da Bruker, modelo D8-Discover, com radiação Cu-Kα (λ = 0,1541 nm),

com variação angular 2θ de 10 a 50°. As análises foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

2.1.6.6. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro micro-Raman (Renishaw 16 InVia) equipado com um Nd-YAG la ($\lambda_0 = 514$ nm) e uma lente objetiva 50x (Olympus B x 17 41), e o tempo de aquisição do espectro Raman para cada amostra foi definido como 10 s. As análises foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

2.1.6.7. Umidade

A determinação de umidade do biocarvões, foi baseada no método ASTM D3173-11 (ASTM, 2011). Foram pesados 2,00 g da amostra em cadinho de porcelana e colocado na estufa à 105 °C, durante 1 h e 30 min. Em seguida, as amostras foram inseridas em dessecador para resfriar até atingir a temperatura ambiente. O cálculo da umidade foi realizado conforme a Equação 2.6.

$$U (\%) = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} * 100 \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Em que: M_i = massa da amostra (g) e M_f = massa da amostra após aquecimento (g)

2.1.6.8. Teor de voláteis

As análises de materiais voláteis seguiram as normas ASTM D3175-17 (ASTM, 2017), utilizando os biocarvões submetidos aos ensaios de umidade. Os cadinhos de porcelana juntamente com os biocarvões foram inseridos na mufla pré-aquecida a 950 °C durante 7 minutos, seguindo os passos abaixo:

- a. Com a porta da mufla aberta, o cadinho foi inserido durante 2 minutos na parte externa da mufla, sobre a porta, com a temperatura de aproximadamente 300 °C.
- b. Em seguida, o cadinho foi inserido na entrada da mufla, por 3 minutos, deixando a porta do equipamento aberta, com uma temperatura aproximadamente 500 °C.
- c. Por fim, o cadinho foi colocado no fundo da mufla, com a porta fechada, durante 7 minutos.

Após esse processo, o cadinho foi colocado em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Após o tempo de espera o cadinho foi pesado e calculado o teor voláteis, conforme a Equação 2.7.

$$MV (\%) = \frac{M_{se} - M_{am}}{M_{se}} * 100 \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Em que: M_{se} a massa da amostra (g) após secagem prévia em estufa e M_{am} a massa da amostra após aquecimento em mufla (g).

2.1.6.9. Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado seguindo a norma D3175-18 (ASTM, 2018), utilizando o material previamente calcinado na análise anterior (teor voláteis). O cadinho juntamente com a amostra foi submetido à combustão a 750 °C em mufla durante 6 horas. Em seguida a amostra foi colocada em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. A massa resultante foi pesada e o teor de cinzas calculado de acordo com a Equação 2.8.

$$TC (\%) = \frac{M_{cr}}{M_{am}} * 100 \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Em que: M_{cr} a massa residual das cinzas e M_{am} a massa da amostra após calcinação, obtida do teor de voláteis.

2.1.6.10. Carbono fixo

O teor de carbono fixo foi obtido de acordo com a norma D3172-07 (ASTM, 2007), sendo calculado de acordo com a Equação 2.9.

$$CF(\%) = 100 - [U(\%) + MV(\%) + TC(\%)] \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Em que: $U(\%)$ é o teor de umidade; $MV(\%)$ é o teor voláteis e $TC(\%)$ é o teor de cinzas.

2.1.6.11. Poder Calorífico Superior (PCS)

A análise de Poder Calorífico (PCS) da biomassa e dos biocarvões foi realizado segundo a metodologia descrita na norma ASTM E711 – 87 (ASTM, 2000), utilizando uma bomba calorimétrica (IKA, C 200, Alemanha). Foram utilizados 2,00 g de amostras secas e peneiradas.

A análise foi realizada no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM) do Departamento de Engenharia Florestal da UFV.

2.1.6.12. Análise elementar (CHNS)

A análise elementar CHNS, foi realizada no Departamento de Química da UFV em um analisador elementar LECO, modelo TruSpec Micro, com o intuito de identificar o teor (%) de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, presentes nos biocarvões. O tubo de combustão foi mantido a 1150 °C e o tubo de redução a 850 °C. Para esta análise, foi utilizado como padrão a sulfanilamida.

2.1.6.13. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise Termogravimétrica (TGA), foi empregada para avaliar a estabilidade térmica dos biocarvões. A análise foi realizada no Departamento de Química da Itajubá em equipamento TGA modelo DTG-60H (SHIMADZU). As amostras de cada material foi previamente seca em estufa, por 24 h à temperatura de 105 °C e submetida ao aquecimento de 20 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL min⁻¹.

2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.2.1. Caracterização físico-química dos biocarvões

Os processos de carbonização da biomassa se destacam por gerar produtos com valor agregado, que podem ser usados como fonte de combustíveis, adsorventes e gás de síntese (CHEN *et al.*, 2017). Neste trabalho foram obtidos biocarvões por diferentes processos, pirólise e carbonização hidrotérmica, cujas imagens são mostradas na Figura 2.3.



Figura 2.3 Imagens dos biocarvões produzidos em diferentes processos termoquímicos. Legenda: (1) HC-150. Condições: Processo hidrotérmico a 150 °C por 14 h. (2) PC-500. Condições: Pirólise sob atmosfera de N₂ a 500 °C por 1 h.

Pode-se observar diferenças na aparência dos materiais, sendo que no processo hidrotérmico, com temperatura e tempo de residência de 150 °C e 14 h, respectivamente, o biocarvão apresenta uma coloração marrom, o que indica uma carbonização incompleta do material (SUÁREZ *et al.*, 2022b). Por outro lado, o biocarvão obtido pela pirólise, com temperatura e tempo de residência de 500 °C e 14 h, respectivamente, apresentou uma cor escura e aspecto mais fino e homogêneo, evidenciando uma carbonização mais avançada do material.

O rendimento dos biocarvões, obtidos por diferentes processos, a composição elementar dos materiais, concentração de ácidos de Brønsted (H⁺), e o ponto de carga zero são mostrados na Tabela 2.2. Pode-se observar que o aumento da temperatura influenciou negativamente o rendimento, sendo que o material obtido pelo processo pirolítico à 500 °C apresentou um rendimento de (28,39 ± 0,25)%, enquanto o biocarvão obtido pelo processo HTC à 150 °C, apresentou rendimento maior de (63,54 ± 0,47)%.

Tabela 2.2 Caracterização físico-química dos biocarvões obtidos a partir de biomassa de malte por processo de carbonização por via hidrotérmica e pirolítica.

Material	Rendimento (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O ^a (%)	H/C	O/C	pH _{PCZ}	c(H ⁺) (mmol g ⁻¹)
Biomassa	---	50,77	6,56	3,59	2,40	34,44	1,54	0,51	---	---
HC-150	63,54 ± 0,47	57,86	5,29	3,65	1,10	26,75	1,09	0,35	4,17 ± 0,12	3,51 ± 0,15
PC-500	28,39 ± 0,25	76,40	3,16	5,05	2,50	1,82	0,49	0,02	5,47 ± 0,60	0,85 ± 0,00

Legenda: **HC-150**: Condições: Processo hidrotermal a 150 °C por 14 h. **PC-500**: Condições: Pirólise sob atmosfera de N₂ a 500 °C por 1 h.

^a Calculado pela diferença: % O = 100 % - (% C + % N + % H + % S) - % Cinza

A diminuição do rendimento com o aumento da temperatura pode ser explicada pela formação de produtos líquidos e gasosos, gerados no processo (GHANIM; KWAPINSKI; LEAHY, 2017). Resultados da literatura apontam que, o aumento da temperatura tende a acelerar o processo de degradação da biomassa, resultando em um baixo rendimento do sólido (KAMBO; DUTTA, 2015).

Também pode ser observado na Tabela 2.2 que os biocarvões apresentaram maior teor de carbono quando comparado à biomassa. O maior teor de carbono foi obtido no processo pirolítico (76,40%), indicando carbonização mais completa, corroborando as observações quanto às aparências obtidas. Pode-se observar que a razão H/C fica na seguinte ordem: biomassa > HC-150 > PC-500, o que comprova, mais uma vez que a pirólise apresenta uma carbonização mais completa (STYLIANOU *et al.*, 2020). Esta relação, está apresentada na Figura 2.4.

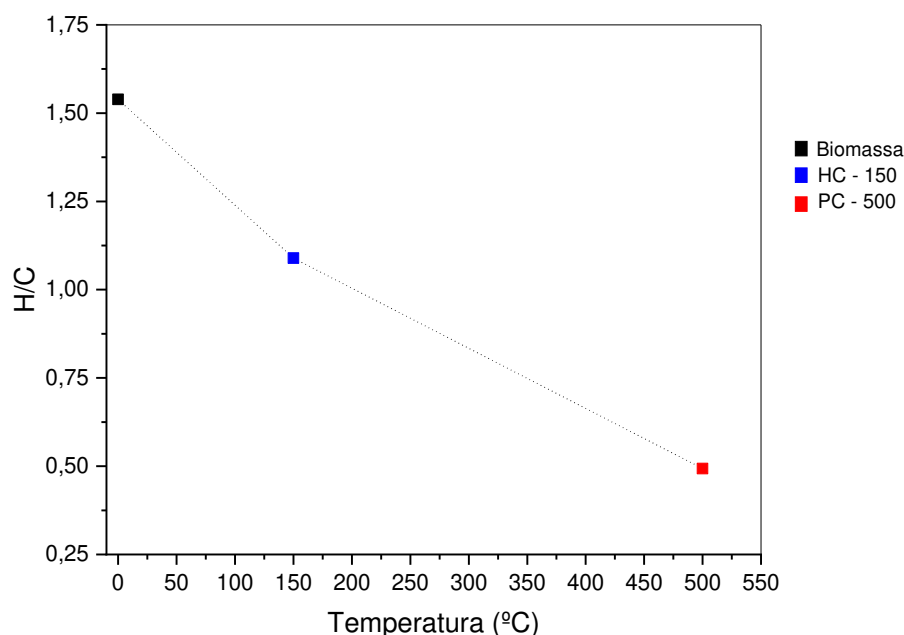


Figura 2.4 Razão H/C x temperatura (°C) obtida para os biocarvões: **HC-150**: Processo hidrotermal a 150 °C por 14 h. **PC-500**: Pirólise sob atmosfera de N₂ a 500 °C por 1 h. Fonte: o autor

Por outro lado, o biocarvão obtido por processo pirolítico apresentou o menor teor de oxigênio. Essa redução do percentual de oxigênio nos biocarvões, mais evidente com o aumento da temperatura, pode ser atribuída às reações de condensação, desidratação, descarboxilação e

aromatização, que causam perda de grupos funcionais oxigenados (FUNKE; ZIEGLER, 2010). Pode-se observar que a razão O/C fica na seguinte ordem: biomassa > HC-150 > PC-500, o que indica maior perda de grupos contendo oxigênio com o aumento da temperatura de carbonização (MUKOME *et al.*, 2013).

As relações atômicas H/C e O/C podem ser melhor compreendidas pelo diagrama de Van Krevelen, sendo utilizado para obter informações gerais sobre a qualidade e natureza do material (TIMKO *et al.*, 2016). Pode-se ver na Figura 2.5 as razões H/C e O/C obtidas para os diferentes biocarvões.

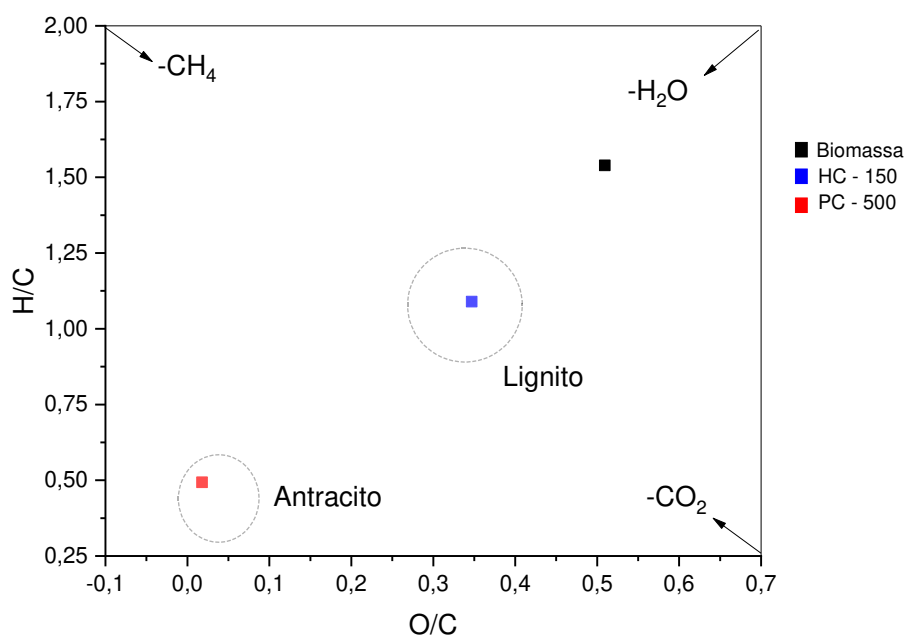


Figura 2.5 Diagrama de Van Krevelen para a biomassa e os biocarvões. **HC-150**: Processo hidrotermal a 150 °C por 14 h. **PC-500**: Pirólise sob atmosfera de N₂ a 500 °C por 1 h. Fonte: o autor

Pelo diagrama é possível verificar que os materiais passam pelos processos de descarboxilação (-CO₂), desidratação (-H₂O) e desmetanização (-CH₄) nos processos de carbonização, quando comparados à biomassa, sendo a temperatura e o tempo fatores importantes nesses resultados (ANTERO *et al.*, 2019).

Como mostrado na Figura 2.4, a diminuição das razões H/C dos materiais com o tipo de carbonização fica mais evidente. De semelhante modo, no material realizado pelo processo hidrotermal, a redução das relações atômicas H/C e O/C são ocasionadas pelos processos de

descarboxilação, desidratação e desmetanização, os quais são intensificados com o aumento da temperatura (FUNKE; ZIEGLER, 2010). Para o biocarvão HC-150, a relação H/C e O/C é próxima ao lignito (H/C: 0,8 - 1,3 e O/C: 0,22 -0,40). Para o material PC-500 a relação é próxima ao carvão antracito (H/C: 0,1 - 0,5 e O/C: 0,0 -0,5). Ambos os carvões, lignito e antracito são utilizados como referências (KAMBO; DUTTA, 2015).

Na Tabela 2.2 são mostrados os dados do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), cujos gráficos são mostrados nas Figuras A1(a)-(b) do Anexo. Conforme observado, os valores de pH_{PCZ} são $4,17 \pm 0,12$ e $5,47 \pm 0,60$. Os resultados são semelhantes aos descritos na literatura. Em processos HTC, os biocarvões apresentam maior presença de grupos ácidos em sua superfície e, conseqüentemente, menores valores de pH_{PCZ} . Nadolny *et al* (2020) realizaram o estudo do ponto de carga zero em biocarvão de resíduo cervejeiro pirolizado a 550 °C, encontrando o valor de $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 6,00$. GONÇALVES, (2020) encontrou $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 4,50$ para o processo HTC em bagaço de malte, corroborando assim, os resultados encontrados nesse estudo.

Em geral, os biocarvões produzidos apresentam diminuição nos sítios ácidos de Bronsted em relação à biomassa, quando submetidos ao processo carbonização. Os resultados expressos em concentração de H^+ (mmol g^{-1}) são mostrados na Tabela 2.2. O biocarvão HC-150 obteve resultado de $3,51 \pm 0,15 \text{ mmol g}^{-1}$ e o PC-500 obteve $0,85 \pm 0,00 \text{ mmol g}^{-1}$, sugerindo a degradação dos grupos ácidos quando submetidos a temperaturas mais elevadas. A maior parte dos biocarvões produzidos por HTC são mais ácidos que aqueles produzidos por pirólise (FUERTES *et al.*, 2010; KALDERIS *et al.*, 2014; KUMAR *et al.*, 2011). Esse fato pode ser atribuído à existência de mais grupos funcionais ácidos, tais como carboxilas, lactonas e fenóis (XU *et al.*, 2017) como pode ser observado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Caracterização físico-química dos biocarvões obtidos a partir de biomassa de malte por processo de carbonização por via hidrotérmica e pirolítica.

Material	Ácido Carboxílico mmol g ⁻¹	Ácido Lactônicos mmol g ⁻¹	Ácido Fenólicos mmol g ⁻¹	PCS (MJ kg ⁻¹)	Umidade (%)	Cinzas (%)	Teor Voláteis (%)	Carbono Fixo (%)
Biomassa	---	---	---	21,5 ± 0,15	5,30 ± 0,01	3,24 ± 0,40	0,97 ± 0,09	92,00 ± 0,37
HC-150	0,85 ± 0,0	4,69 ± 0,15	7,36 ± 0,85	24,7 ± 0,00	2,74 ± 0,03	5,36 ± 0,08	0,75 ± 0,03	91,15 ± 0,04
PC-500	0,21 ± 0,0	1,70 ± 0,15	5,32 ± 3,15	28,8 ± 0,07	0,81 ± 0,03	11,06 ± 0,21	0,17 ± 0,02	89,52 ± 0,16

Legenda: **HC-150**: Condições: Processo hidrotermal a 150 °C por 14 h. **PC-500**: Condições: Pirólise sob atmosfera de N₂ a 500 °C por 1 h.

Na Tabela 2.3, são apresentados os valores encontrados referentes à quantidade de grupos ácidos presentes nos biocarvões em estudos. Pode-se observar que, com o aumento da temperatura (PC-500), ocorreu menor presença de grupos ácidos carboxílicos, ácidos lactônicos e ácido fenólicos no material. O valor de pKa de um ácido orgânico é o representativo de seu caráter ácido. Para ácidos carboxílicos, o pKa varia entre 1,7 e 4,7. Em relação aos grupos fenólicos, o pKa se encontra entre 9,5 e 13. A presença de ácido fosfórico, utilizado no material HC-150, pode ter influenciado no aumento da acidez do biocarvões. Esses dados corroboram os resultados referentes aos valores de pH_{PCZ} , uma vez que os biocarvões obtidos apresentam caráter ácido devido à presença de grupos ácidos.

Os resultados de poder calorífico superior (PCS) são mostrados na Tabela 2.3. Observou-se um aumento do poder calorífico dos biocarvões em relação a biomassa ($21,5 \pm 0,15 \text{ MJ kg}^{-1}$), obtendo-se $24,7 \pm 0,00 \text{ MJ kg}^{-1}$ para o biocarvão HC-150 e $28,8 \pm 0,07 \text{ MJ kg}^{-1}$ para PC-500. Resultados semelhantes são descritos na literatura. JACKOWSKI e colaboradores (2020) obtiveram resultados entre 18 e 24 MJ kg^{-1} para biocarvões obtidos de bagaço de malte por via hidrotérmica. DÖRTZBACHER (2020) obteve um PCS de 31 MJ kg^{-1} para biocarvão obtido da mesma biomassa por processo pirolítico. FONTOURA *et al.* (2022), realizou análise de PCS em biocarvões obtidos por diferentes temperaturas (100 – 200 °C) e tempo de residência (4 – 24 h), sendo os resultados entre 21 – 28 MJ kg^{-1} , sendo utilizado bagaço de malte como biomassa submetido ao processo de HTC.

A umidade dos materiais foi avaliada e os resultados também são mostrados na Tabela 2.3. Pode-se observar uma diminuição da umidade dos biocarvões em relação à biomassa. O teor de voláteis (Tabela 2.3) apresentou um comportamento inverso à temperatura. Quanto maior a temperatura do processo de carbonização, menor é a liberação de compostos voláteis. Segundo SILVA *et al.*, (2018), os materiais voláteis tendem a ser liberados em temperaturas elevadas.

Os resultados do teor de cinzas são mostrados na Tabela 2.3. O bagaço de malte apresentou baixo teor de cinza ($3,24 \pm 0,40\%$), sendo próximo à valores descritos na literatura (DE ARAÚJO *et al.*, 2020b; GUILHEN, 2018; ORTIZ *et al.*, 2019). Ao ser realizados os tratamentos HTC e pirolítico, os valores do teor de cinza aumentaram, pois é dependente da quantidade de material mineral presente na biomassa. Dessa forma, os menores teores de cinzas, sugerem compostos ricos em materiais voláteis (NEMET *et al.*, 2021b) .

Os resultados de carbono fixo também são apresentados na Tabela 2.3. Pode-se observar uma pequena diminuição desse parâmetro com o aumento da temperatura. O carbono fixo é a medida da porção do material que não constitui material volátil ou cinzas. Portanto, é o elemento na sua forma mais resistente, que aparece no biocarvão após a carbonização. Essa porção dos materiais é organizada em cadeias aromáticas que compõem os produtos de carbonização (SOLDERA, 2016).

Os termogramas obtidos por análise termogravimétrica para a biomassa e o biocarvões são mostrados nas Figura 2.6 (a)-(c). Foi observada uma diferença acentuada em relação aos perfis das curvas de TGA/DTG dos materiais. Para a biomassa, é observada uma perda inicial de massa de cerca de 6,68% até 150 °C, enquanto para biocarvões HC-150 e PC-500 foram observada uma perda de massa de 3,88% e 3,64%, respectivamente. A perda de massa nessa faixa, está associada a umidade do material (DE ARAÚJO *et al.*, 2020b), devido à eliminação de água presente nos poros dos materiais (ALVES *et al.*, 2019).

Para temperaturas entre 150 e 250 °C, a perda da massa está associada à liberação de material orgânico volátil (GUIMARÃES *et al.*, 2020). Entre 200 e 400 °C houve a maior perda de massa para a biomassa e o HC-150 (entre 40 e 50%), sendo essa degradação associada à decomposição térmica da hemicelulose e celulose (RIBEIRO *et al.*, 2018). Para o biocarvão PC-500, pode-se observar que há uma primeira perda de massa entre 150 e 500 °C e depois uma segunda entre 600 e 900 °C. Essa segunda perda está relacionada à decomposição térmica da lignina. Pode-se observar que o PC-500 apresentou maior estabilidade térmica entre os materiais, confirmando os resultados obtidos pelas técnicas descritas anteriormente (RIBEIRO *et al.*, 2018).

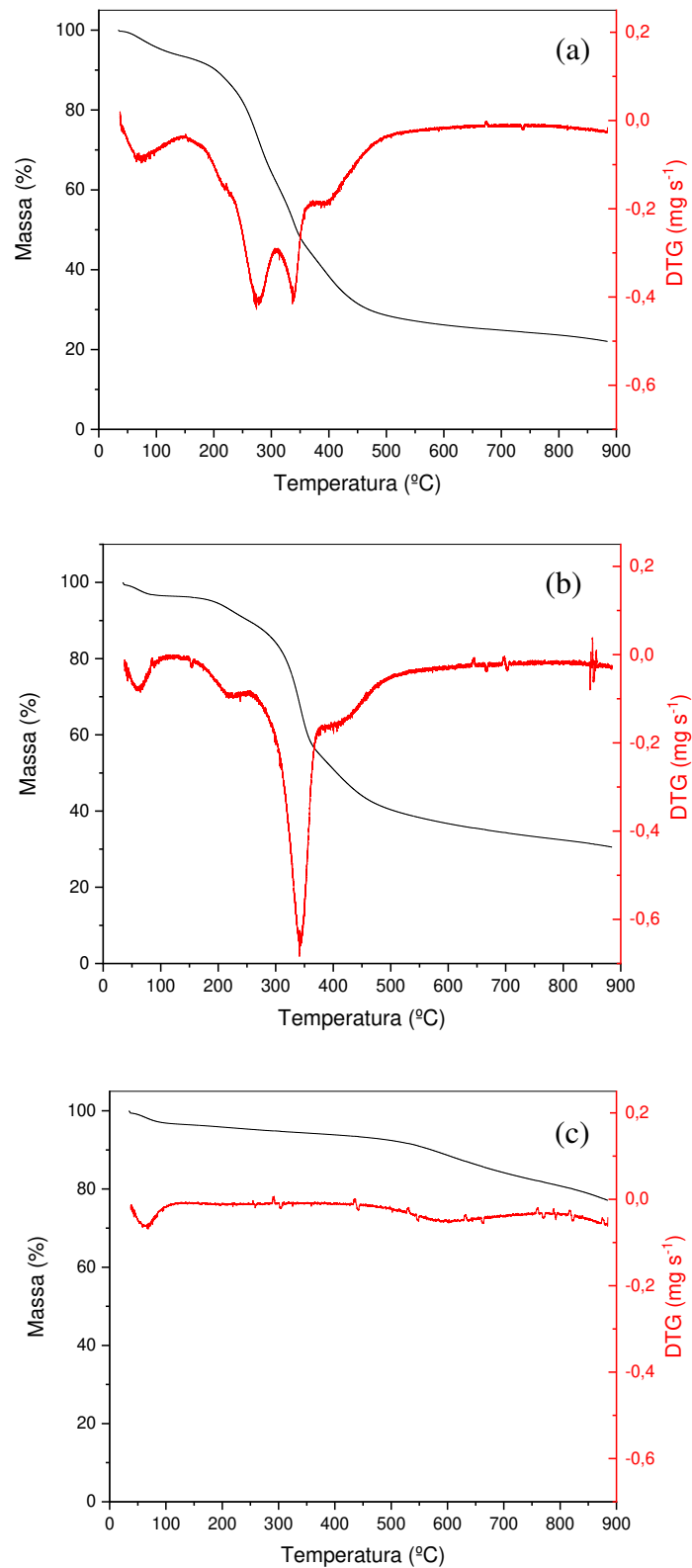


Figura 2.6 Análise termogravimétrica para (a) biomassa; (b) HC-150 e (c) PC-500. Legenda: HC-150: Condições: Processo hidrotermal a 150 °C por 14 h. PC-500: Condições: Pirólise sob atmosfera de N₂ a 500 °C por 1 h.

Pode-se observar na Figura 2.7, o espectro de infravermelho da biomassa e dos biocarvões obtidos a partir do processo hidrotermal e pirolítico. Pode-se perceber que os grupos funcionais presentes na matéria-prima foram preservados no processo hidrotermal, havendo, entretanto, uma perda na carbonização pirolítica. A presença de poucas bandas indica perdas de grupos funcionais por decomposição sob alta temperatura.

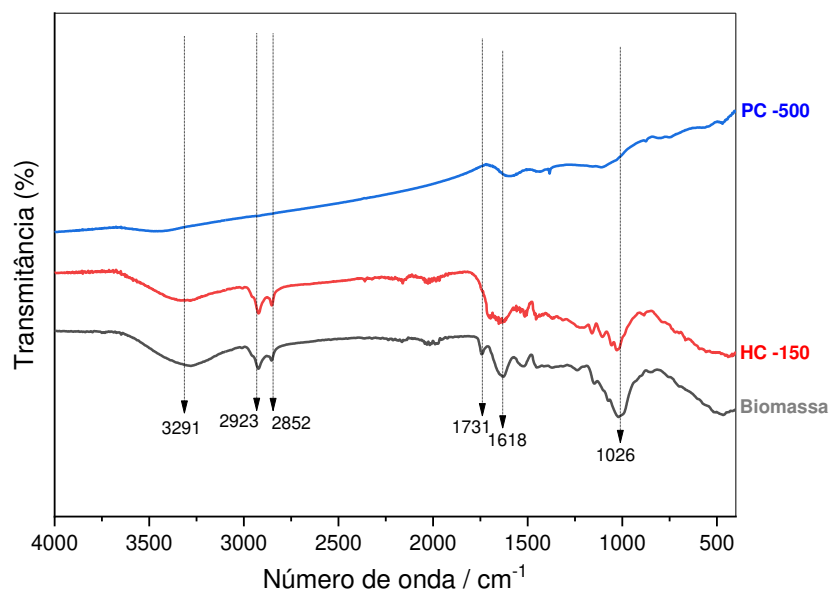


Figura 2.7 FTIR para as amostras de biomassa e biocarvões: HC-150: Condições: Processo hidrotermal a 150 °C por 14 h. PC-500: Condições: Pirólise sob atmosfera de N₂ a 500 °C por 1 h.

Na biomassa e no biocarvão HC-150, é possível verificar a presença de uma banda larga em 3291 cm⁻¹, atribuída ao estiramento da ligação O-H, presentes na composição da celulose e da lignina, componentes da biomassa. A diminuição da banda na região de 3291 cm⁻¹ com o aumento da temperatura, no processo de pirólise (PC-500), pode estar associada à diminuição da água ligada, assim como perda de grupos correspondentes a álcoois e fenóis (LIU *et al.*, 2018). As bandas em 2923 e 2852 cm⁻¹ são referentes ao estiramento da ligação C-H alifático, que são perdidas no material submetido à pirólise. BORÉL e colaboradores (2018), em seu trabalho com bagaço de malte, relataram a redução de bandas nesta região com aumento da temperatura, associando à grupos funcionais presentes na lignina, sugerindo a presença de estruturas alifáticas.

Observa-se uma banda em 1731 cm⁻¹ associada à ligação C=O, presentes em compostos como cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos da celulose e da lignina (PARSHETTI; KENT

HOEKMAN; BALASUBRAMANIAN, 2013). Essa banda, com o aumento da temperatura e o tempo do tratamento térmico, apresenta uma diminuição. Tais resultados podem ser correspondente ao avanço das reações de desidratação, condensação e polimerização, e para tratamentos com temperaturas superiores. A biomassa e os biocarvões apresentam bandas em 1618 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao estiramento vibracional da ligação C=C dos anéis aromáticos presentes na lignina. Pode-se observar que a intensidade dessa banda é bem menor no biocarvão PC-500.

Pode-se observar a diminuição da banda em 1026 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C-O tipicamente associado à celulose e hemicelulose, com o aumento da temperatura. Tais resultados evidenciam um maior grau de degradação de grupos funcionais superficiais na biomassa e hidrochar com aumento da temperatura (PARSHETTI; KENT HOEKMAN; BALASUBRAMANIAN, 2013).

O espectro Raman do biocarvão PC-500 é mostrado na Figura 2.8 . Bandas D e G, características de materiais carbonáceos, foram identificadas. O espectro para o material HC-150, não foi detectado, devido ao fenômeno de fluorescência.

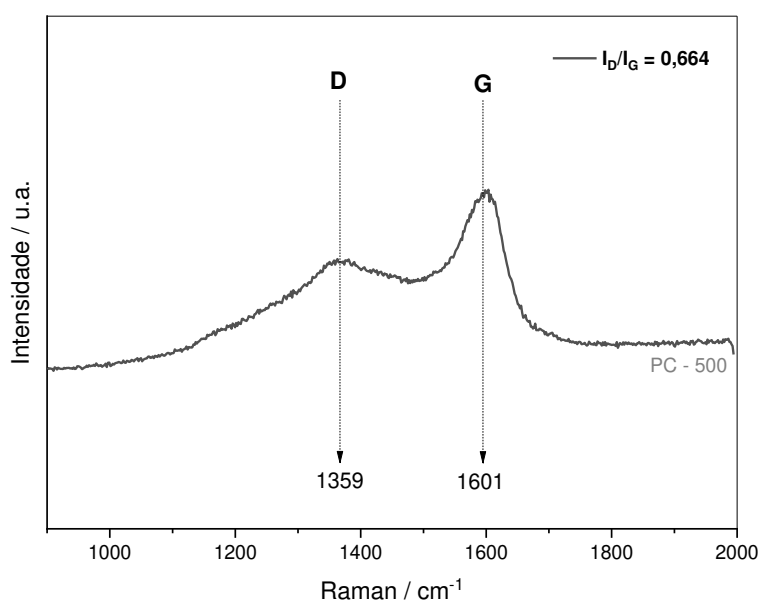


Figura 2.8 Espectros Raman do biocarvão: **PC-500**: Condições: Pirólise sob atmosfera de N_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.

A banda D, identificada em 1359 cm^{-1} , pode ser atribuída ao modo de vibração de simetria A_{1g} que é proibido em grafite perfeito, tornando-se ativa na presença de distúrbios frequentemente referidos ao carbono amorfo. Ela é geralmente menos intensa do que a banda G. A banda G é observada em 1601 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao alongamento da ligação de

átomos de carbono sp^2 , demonstrando a existência de carbono grafítico (THAPLIYAL *et al.*, 2022).

A razão I_D/I_G para a amostra analisada, indica o nível de desordem da estrutura. Quanto menor essa desordem, mais ordenada, com menos defeitos e próxima da estrutura do grafite e grafeno são essas estruturas (THAPLIYAL *et al.*, 2022). Assim, o resultado obtido de $I_D/I_G = 0,66$, indica que o material possui nível de ordenação superior ao de outros biocarvões encontrados na literatura. Por exemplo, Lopes *et al* (2022) obtiveram para I_D/I_G de 0,84 para o biocarvão produzido a partir da casca de café.

Na Figura 2.9 são apresentados os difratogramas da biomassa e dos biocarvões HC-150 e PC-500.

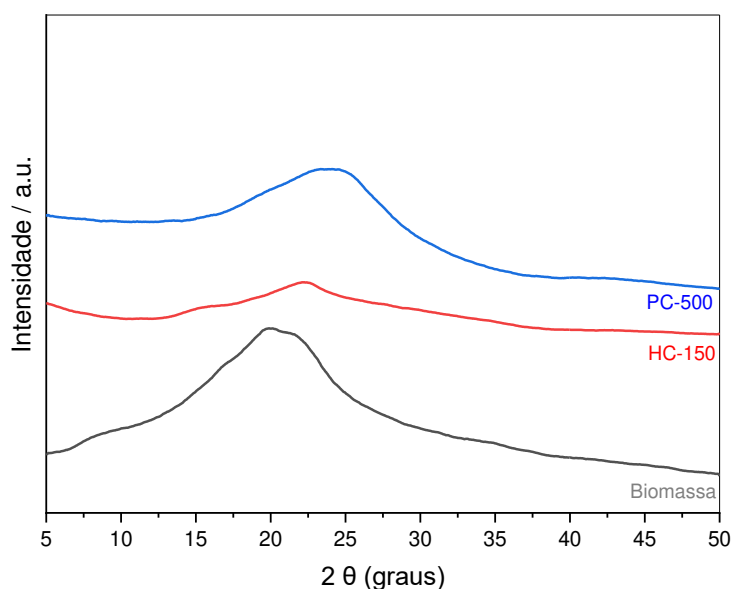


Figura 2.9 DRX para as amostras de biomassa e biocarvões: HC-150: Condições: Processo hidrotermal a 150 °C por 14 h. PC-500: Condições: Pirólise sob atmosfera de N_2 a 500 °C por 1 h.

Pode-se observar a presença de um pico em 2θ entre 15 e 30°, que pode ser atribuído à materiais que possuem carbono amorfo, como celulose, hemicelulose e lignina (GAI *et al.*, 2016). Observou-se que, com o aumento da temperatura nos processos de carbonização, o pico definido entre os valores de 2θ : 15°- 30° diminui. No material obtido do tratamento hidrotérmico (HC-150) ocorre hidratação das fibras do material lignocelulósico e quebra das ligações de hidrogênio inter e intramolecular, e conseqüentemente, diminuição da estrutura

semicristalina. No processo de pirólise, o pico perdeu a intensidade, indicando uma diminuição gradual da cristalinidade da celulose (KEILUWEIT *et al.*, 2010).

As mudanças morfológicas dos materiais, ocasionadas pelos processos de carbonização da biomassa, foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Figura 2.10.

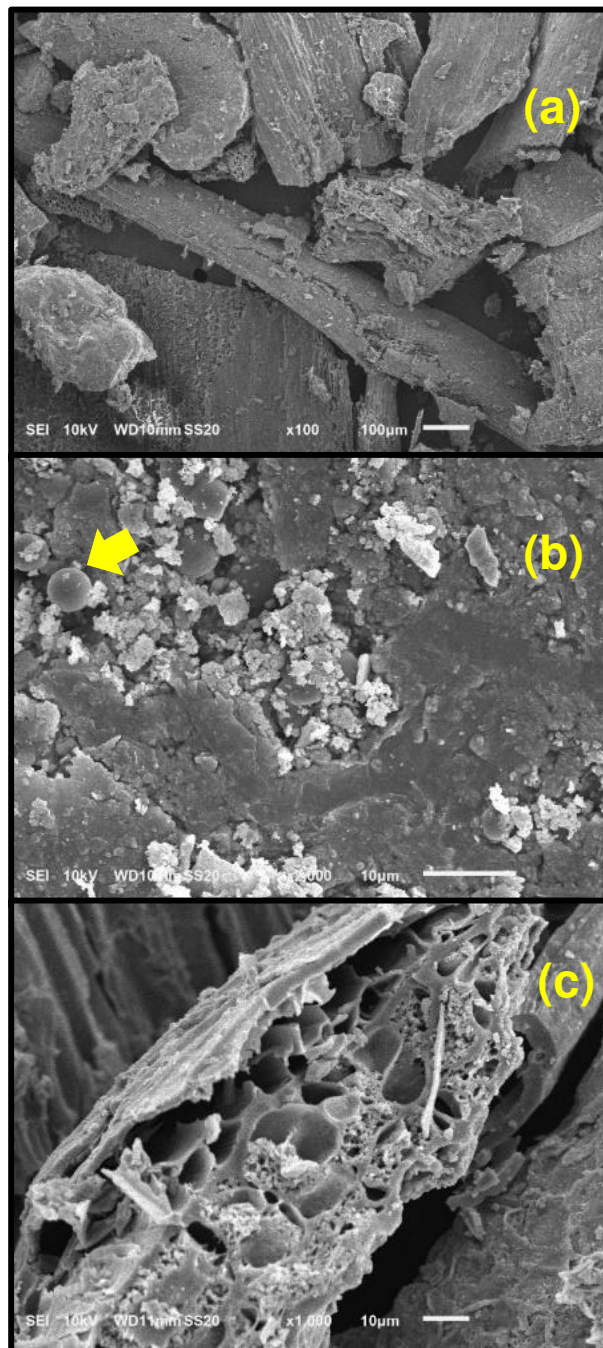


Figura 2.10 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da biomassa (a) e dos biocarvões produzidos em diferentes processos termoquímicos: HTC: Processo hidrotérmico a 150 °C por 14 h (b). Pirólise sob atmosfera de N₂ a 500 °C por 1 h (c).

Pode-se observar uma estrutura comum de biomassa lignocelulósica na Figura 2.10 (a) (DE ARAÚJO *et al.*, 2020b). Percebe-se uma superfície com baixa presença de poros, lisa e fibrosa longitudinal. No biocarvão HC-150, Figura 2.10 (b), observa-se maior porosidade em comparação ao bagaço de malte, sendo atribuído a degradação termoquímica. Ainda é possível observar microesferas de tamanhos diferentes, destacado com uma seta. Segundo Titirici e colaboradores (2008), a formação dessas esferas ocorrem devidos às reações de desidratação, hidrólise e a polimerização de monômeros de macromoléculas da biomassa. A formação de poros é mais visível no biocarvão PC-500 em comparação ao HP-150. A morfologia do PC-500, Figura 2.10 (c) apresenta uma forma de favo de mel cilíndrica, interligadas por alguns tubos grandes. Através dos processos de carbonização são gerados compostos orgânicos voláteis, que influenciam a estrutura porosa do biocarvões (REHRAH *et al.*, 2016).

2.3. CONCLUSÃO PARCIAL

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que foram obtidos biocarvões amorfos a partir do bagaço de malte, compostos basicamente por um esqueleto de carbono fixo, com presença de grupos funcionais oxigenados, sendo os resultados similares aos descritos na literatura. As caracterizações dos biocarvões obtidos pelos processos de carbonização foram análises importantes para compreender a morfologia, composição e propriedades químicas. Por fim, pode-se observar a importância de materiais alternativos, que podem ser encontrados no ambiente natural, para a produção de biocarvões com baixo custo, boa capacidade e potencial para aplicação como adsorvente, por exemplo.

CAPÍTULO 3
ADSORÇÃO DE FLUOROQUINOLONAS POR BIOCÁRVÕES
OBTIDOS DE BAGAÇO DE MALTE

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1. Padrões e reagentes

Nesta etapa foram utilizados os biocarvões obtidos no item 2.1.4 do capítulo 2 (HC-150 e PC-500). Foram utilizados ácido clorídrico (CAS 7647-01-0, HCl, 37% *p.a.*, VETEC) e hidróxido de sódio (CAS 1310-73-2, NaOH, 99%, VETEC) para preparação de soluções no ajuste de pH. Todas as soluções foram preparadas em acetonitrila (CAS 75-05-8, C₂H₃N, 99,99%, SIGMA - ALDRICH) e depois diluídas em água ultrapura obtida por sistema Milli-Q (Milli-Q® Reference, Millipak® Express 40, 0,22 µm). Padrão de enrofloxacin (ENR), ciprofloxacina (CIP) e norfloxacina (NOR), grau de pureza superior a 98%, qualidade HPLC (Sigma Chemicals Co, St. Louis, E.U.A). Padrão de β-lactâmicos: Amoxicilina (AMOX), Ceftriaxone (CEFT) e Cefadroxil (CEFA), grau de pureza ≥ 98%, Sigma-Aldrich. Padrão inseticida e herbicida: Deltamethrin (DELTA), Fornesafen (FORN), Propanil (PROP) e Diuron (DIUR), grau de pureza superior a 98%, qualidade HPLC (Sigma Chemicals Co, St. Louis, E.U.A).

3.1.2. Preparo de soluções

Foram preparadas soluções estoque de onze compostos dentre antibióticos, anti-inflamatório, inseticidas e herbicida, conforme descrito na Tabela 3.1, de concentração de 1000 mg L⁻¹.

Tabela 3.1 Compostos utilizados neste trabalho

Classes	Subclasse	Composto
Antibióticos	Fluoroquinolonas	Ciprofloxacina (CIP)
		Enrofloxacin (ENR)
		Norfloxacin (NOR)
	β-lactâmico	Amoxicilina (AMOX)
		Cefadroxil (CEFA)
		Ceftriaxone (CEFT)
Anti-inflamatórios	NA*	Diclofenaco (DICL)
Inseticida	NA*	Deltamethrim (DELTA)
		Fornesafen (FORN)
		Propanil (PROP)
herbicida	NA*	Diuron (DIUR)

*NA: Não se aplica

Foram pesados 10 mg de cada padrão e dissolvidos em acetonitrila. A partir da solução estoque, prepararam-se as soluções de trabalho, na concentração de 50 mg L⁻¹ e completado o volume em água ultrapura obtida por sistema Milli-Q (Milli-Q® Reference, Millipak® Express 40, 0,22 µm). Todas as soluções foram armazenadas sob refrigeração à aproximadamente 4 °C.

3.1.3. Ensaio de adsorção de contaminantes por biocarvões

Inicialmente foi realizada uma triagem da capacidade adsorptiva dos biocarvões com os contaminantes descritos na Tabela 3.1. Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando um volume de 25,00 mL de cada solução em concentração 50 mg L⁻¹. Ao sistema, foram adicionados separadamente, 50 mg de biocarvões (HC-150 ou PC-500) e mantidos sob agitação e temperatura constante, 180 rpm e 25 °C respectivamente, sem ajuste de pH. Após o tempo estipulado de 12 h, foi retirada de cada sistema, uma alíquota, que foi filtrada em membrana de acetato celulose (0,45 µm de tamanho de poro).

A adsorção foi monitorada por meio da Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis (espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution Array), monitorando-se o comprimento de onda de maior sensibilidade para cada composto. Utilizou-se cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Todas as leituras foram realizadas em duplicatas. Os compostos que obtiveram melhor adsorção pelos biocarvões foram selecionados para avançar nos estudos de adsorção.

3.1.4. Preparo das curvas analíticas de fluoroquinolonas

Foram construídas curvas analíticas para cada fluoroquinolona (CIP, ENR e NOR). Para isso, foram preparadas soluções de concentração na faixa de 1,0 a 10,0 mg L⁻¹. Tais soluções foram analisadas por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis (espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution Array), monitorando-se o comprimento de onda de 275 nm, como descrito no item 3.1.3. O modelo de regressão linear foi ajustado aos dados experimentais, utilizando o software Origin® versão 2018. As análises foram realizadas em triplicata.

3.1.5. Limite de detecção (LD)

O limite de detecção (LD), que representa a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um procedimento experimental, foi calculada conforme a Equação 3.1.

$$LD = \frac{3 * S}{a} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Em que: S é a estimativa do desvio padrão do branco de 10 repetições, a é a sensibilidade da curva analítica, dada pelo coeficiente angular da curva analítica.

3.1.6. Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ), que é definido como a menor quantidade do analito de interesse em uma amostra, que pode ser quantitativamente determinado com valores aceitáveis de precisão e exatidão, utilizando um procedimento experimental, foi calculado conforme a Equação 3.2.

$$LQ = \frac{10 * S}{a} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Em que: S é a estimativa do desvio padrão do branco de 10 repetições, a é a sensibilidade da curva, dada pelo coeficiente angular da curva analítica.

3.1.7. Avaliação da massa de biocarvão

Após a realização da triagem, foi avaliado a capacidade adsortiva de fluoroquinolonas, que apresentaram melhor desempenho na triagem pelos biocarvões (HC-150 e PC-500). Foram utilizados 50,00 mL de solução de fluoroquinolona na concentração 50 mg L⁻¹, com as seguintes massas do biocarvão: 25, 50, 75 e 100 mg. Após a adição, as amostras foram colocadas em agitação de 180 rpm por 12 h à temperatura controlada de 25 °C e sem ajuste de pH. Por fim, foram filtradas em membrana de acetato celulose (0,45 µm de porosidade) e a remoção quantificada.

A capacidade adsortiva foi calculada de acordo com a Equação 3.3.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) * V}{m} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Em que: q_e é a capacidade adsortiva, após atingir o equilíbrio (mg g^{-1}), V é o volume de solução (mL), C_i concentração inicial da solução (mg L^{-1}), C_e é a concentração da solução (mg L^{-1}) no equilíbrio e m é a massa do adsorvente (g).

3.1.8. Avaliação do pH inicial do sistema

Partindo da massa de adsorvente escolhida no estudo anterior para cada composto, realizou-se o estudo da influência do pH inicial da solução na adsorção. O estudo de pH inicial foi conduzido utilizando 50 mg de cada biocarvão em contato com soluções de fluoroquinolonas (50,00 mL, 50 mg L^{-1}) com o pH inicial ajustado de 4, 6, 8 e 10, utilizando soluções de NaOH ou HCl (ambas a $0,100 \text{ mol L}^{-1}$). Os frascos foram mantidos sob agitação a 180 rpm, durante tempo de 12 h e temperatura controlada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o tempo especificado, uma alíquota foi retirada do sistema, filtrada em membrana de acetato celulose ($0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de porosidade) e a remoção foi avaliada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis, conforme reportado anteriormente.

3.1.9. Cálculos computacionais

As principais espécies químicas e propriedades físico-químicas da enrofloxacin, ciprofloxacina e norfloxacina foram calculadas pelo software MarvinSketch 17.28.0, considerando $\text{pH} = 8,0$ e $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O alinhamento 3D das moléculas também foi realizado no mesmo software, utilizando o tipo de átomo estendido, com uma contagem inicial de conformações de 999.

A superfície de potencial eletrostático de cada espécie principal foi calculada usando o software Avogadro 1.2.0. A geometria das moléculas foi otimizada usando o campo de força MMFF94s (Campo de Força Molecular de Merck), algoritmo de descida mais íngreme e 4 etapas por atualização. O tipo de superfície selecionado foi Van de Waals, colorido por potencial eletrostático, com alta resolução e valor de isosuperfície de 0,05.

3.1.10. Cinética de adsorção

Os ensaios de cinética foram realizados utilizando volume de 50,00 mL da solução de cada fármaco (CIP, ENR e NOR) em concentração 50 mg L^{-1} . Ao sistema, foram adicionados separadamente, 50 mg de biocarvões e mantidos sob agitação (180 rpm) e temperatura constante ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), por um período de 48 h. Para a construção do perfil cinético de adsorção, foram

estabelecidos os tempos 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 6; 12; 24; 36 e 48 h. A cada tempo estipulado, foi retirada uma alíquota de cada sistema, que foi filtrada em membrana de acetato celulose (de 0,45 μm de tamanho de poro). A adsorção foi avaliada por Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis.

Os modelos cinéticos descritos pelas Eqs. 3.4-3.6, foram ajustados aos dados experimentais a fim de descrever o comportamento cinético do processo de adsorção. Foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) (Eq. 3.4), pseudo segunda ordem (PSO) (Eq. 3.5) e modelo Elovich (Eq. 3.6).

$$qt = qe (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (\text{Eq. 3.4})$$

$$qt = \frac{k_2 qe^2 t}{1 + k_2 qe t} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

$$qt = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Em que qt = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente em um determinado tempo ($\mu\text{g mg}^{-1}$), qe = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio ($\mu\text{g mg}^{-1}$); k_1 = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (h^{-1}), k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{mg } \mu\text{g}^{-1} \text{ h}^{-1}$), o coeficiente a ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) corresponde à taxa inicial de adsorção e o coeficiente b (mg g^{-1}) é a constante de dessorção e t = tempo (h).

3.1.11. Isotherma de adsorção

Foram realizados estudos de isoterma de adsorção das fluoroquinolonas pelos biocarvões, sendo adicionado 50 mg de biocarvão em 50,00 mL de solução em diferentes concentrações (10, 25, 50, 75 e 150 mg L^{-1}) a 25 °C. O sistema foi mantido sob agitação (180 rpm) por 24 h, para garantir que o equilíbrio havia sido atingido. Ao final do processo, a solução foi filtrada em membrana de acetato celulose (0,45 μm de porosidade) e a remoção do corante foi avaliada por meio da Espectrofotometria de Absorção Molecular UV/Vis.

Os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais conforme as Equações Eq. 3.7 e Eq. 3.8, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Em que q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e K_L (L mg^{-1}) constante de adsorção de Langmuir, K_F (mg g^{-1}) é a constante de adsorção de Freundlich, e n é a constante relacionada a intensidade de adsorção.

3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1. Avaliação da capacidade adsorptiva dos biocarvões HC-150 e PC-500

A fim de avaliar a capacidade de adsorção dos biocarvões HC-150 e PC-500, obtidos por processo hidrotermal e pirolítico, respectivamente, estes foram utilizados na remoção de contaminantes como antibióticos, anti-inflamatórios, inseticidas e herbicidas em sistemas aquosos. Na Figura 3.1 são apresentados os resultados obtidos.

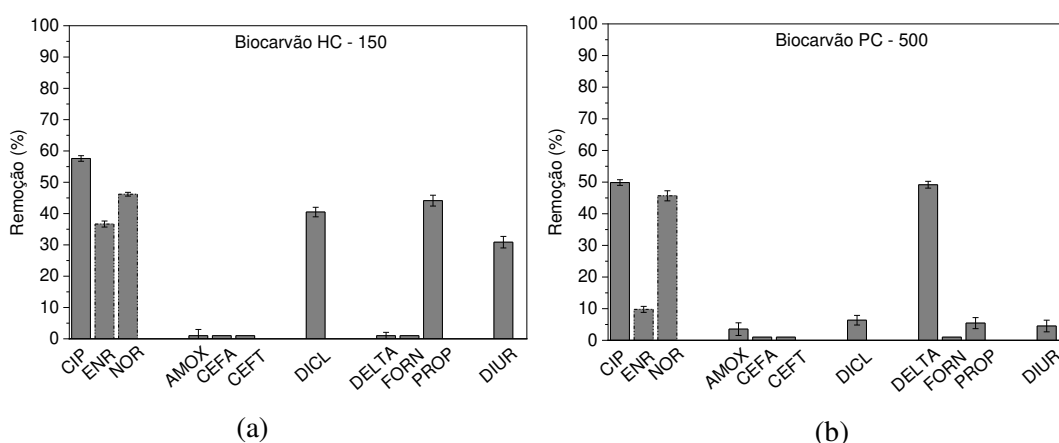


Figura 3.1 Remoção de contaminantes por biocarvões. Condições: Volume de solução: 25,00 mL, [Composto]: 50 mg L⁻¹, massa de biocarvão: 50 mg, temperatura controlada de 25 °C, agitação: 180 rpm por 12 h, sem ajuste de pH inicial. (a) Material: HC-150 obtido por processo hidrotermal a 150 °C por 14 h. (b) Material PC-500 obtido por pirólise sob atmosfera de N₂ a 500 °C por 1 h.

Pode-se observar que, para ambos os biocarvões, as fluoroquinolonas apresentaram os melhores resultados. A CIP, que apresentou melhor desempenho para ambos biocarvões, teve uma remoção de $57,61 \pm 0,09\%$ pelo HC-150 e $49,85 \pm 0,60\%$ para PC-500. Sendo assim, diante dos resultados acima e de trabalhos descritos na literatura, em que fluoroquinolonas foram detectadas em água, realizou-se o estudo da aplicação do material obtido na remoção de fluoroquinolonas em amostras aquosas. Para isso, utilizou-se como moléculas modelos ciprofloxacina (CIP), enrofloxacin (ENR) e norfloxacina (NOR).

3.2.2 Otimização do método de análise

Antes de iniciar os estudos da adsorção das fluoroquinolonas pelos biocarvões HC-150 e PC-500, preparou-se a curva analítica de cada fármaco. Os espectros obtidos para concentração do fármaco CIP são mostrados na Figura 3.2 (a), enquanto a curva analítica é mostrada na 3.2 (b). O gráfico de resíduos da curva analítica da CIP é mostrado na Figura 3.2 - inserte. Os espectros, as curvas analíticas e os gráficos de resíduos das soluções de ENR e NOR são mostradas nos Anexo, Figuras A2 e A3.

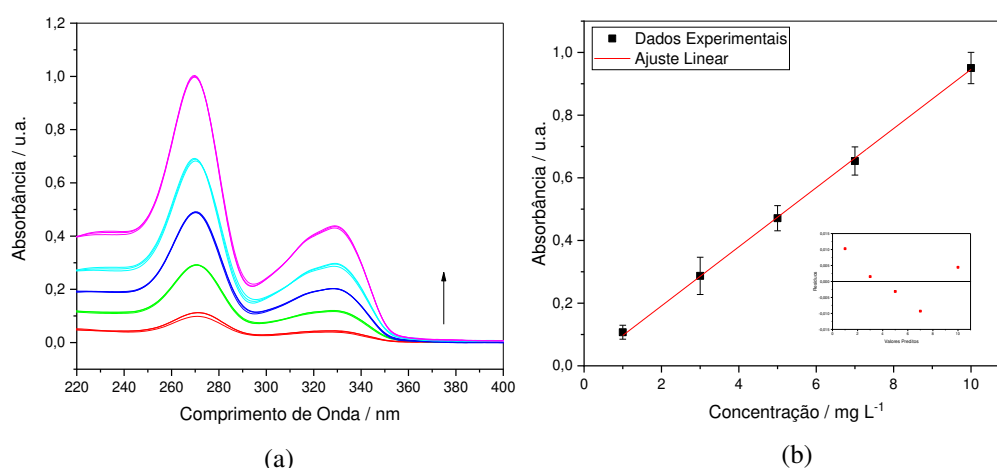


Figura 3.2 (a) espectros de absorção de soluções de CIP (1 a 10 mg L⁻¹), sem ajuste de pH. A seta na figura indica o aumento de concentração. (b) curva analítica construída de CIP, $\lambda = 275$ nm ($R^2 = 0,9994$). Inserte: Gráfico de resíduos da curva analítica de CIP

Pode-se observar que o comprimento de onda de 275 nm apresentou maior sensibilidade para todas as fluoroquinolonas e, portanto, foi selecionado para monitorar a remoção dos fármacos pelos diferentes biocarvões. As curvas apresentaram um bom ajuste linear, com coeficiente de determinação superior a 0,99 e os resíduos se encontram aleatoriamente distribuídos ao redor de zero.

Os parâmetros analíticos das curvas analíticas, como sensibilidade, dada pela inclinação, e R^2 das diferentes curvas obtidas para cada fluoroquinolona são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Parâmetros analíticos obtidos pelo método de quantificação de solução de fluoroquinolonas.

Analito	Equação da curva analítica	R ²
CIP	$A = (0,09434 \pm 0,00009) C \text{ (mg L}^{-1}\text{)} + (0,00258 \pm 0,00477)$	0,9994
ENR	$A = (0,10043 \pm 0,00208) C \text{ (mg L}^{-1}\text{)} - (0,00576 \pm 0,01264)$	0,9983
NOR	$A = (0,10726 \pm 0,00130) C \text{ (mg L}^{-1}\text{)} + (0,00481 \pm 0,00455)$	0,9993

Os valores de LD encontrados para a CIP, ENR e NOR foram correspondentes a $0,230 \pm 0,04$, $0,390 \pm 0,05$ e $0,245 \pm 0,11 \text{ mg L}^{-1}$ e os valores de LQ foram $0,766 \pm 0,13$, $1,299 \pm 0,16$ e $0,818 \pm 0,36 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

3.2.3. Avaliação da massa de biocarvão na remoção de fluoroquinolonas.

Para otimizar o estudo de adsorção, foram analisadas variações de massas dos biocarvões na adsorção das fluoroquinolonas, cujos resultados são mostrados na Figura 3.3.

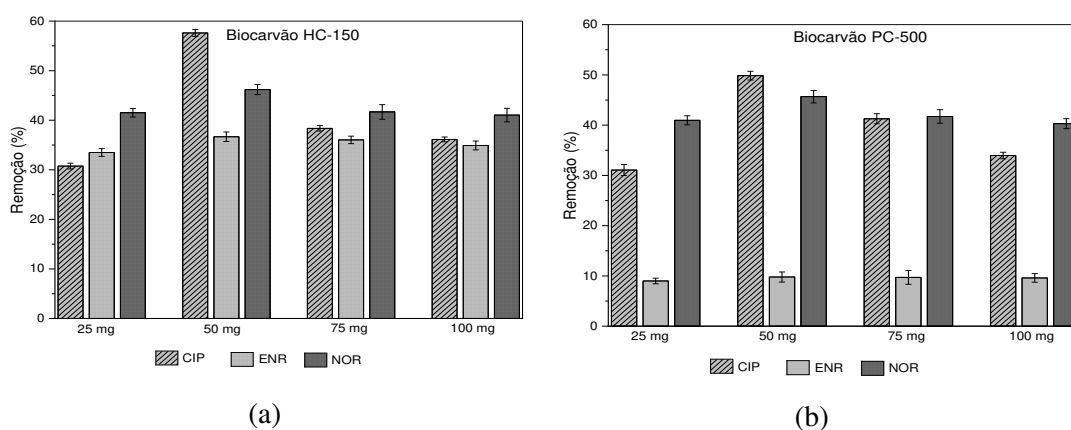


Figura 3.3 Influência da massa de biocarvão na remoção de fluoroquinolonas pelos biocarvões HC-150 e PC-500. Condições: Volume de solução 25,00 mL, [Fluoroquinolona] = 50 mg L^{-1} , temperatura controlada de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, agitação: 180 rpm por 12 h, sem ajuste de pH. (a) HC-150: Processo hidrotermal a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 14 h. (b) PC-500: Condições: Pirólise sob atmosfera de N_2 a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.

Como pode ser observado na Figura 3.3, a melhor massa de biocarvões para a remoção das fluoroquinolonas foi de 50 mg. A partir dessa massa, pode-se observar uma redução da capacidade adsorptiva. Tais resultados podem ser justificados pela formação de agregados do biocarvão, que prejudicou a colisão entre adsorvato e adsorvente e, conseqüentemente, reduziu a remoção. Resultado similar foi observado por (SILVA *et al.*, 2019) que justificaram a

diminuição da adsorção à formação de agregados do adsorvente no seio da solução, que impediram o acesso do adsorbato ao carvão.

3.2.4. Avaliação do pH inicial do sistema na remoção de fluoroquinolonas

Um dos principais parâmetros referentes ao processo de adsorção é o pH inicial da solução, sendo os resultados obtidos para investigação desse parâmetro mostrados na Figura 3.4. Como se pode observar, a adsorção das fluoroquinolonas foi significativamente afetada pelo pH inicial utilizado.

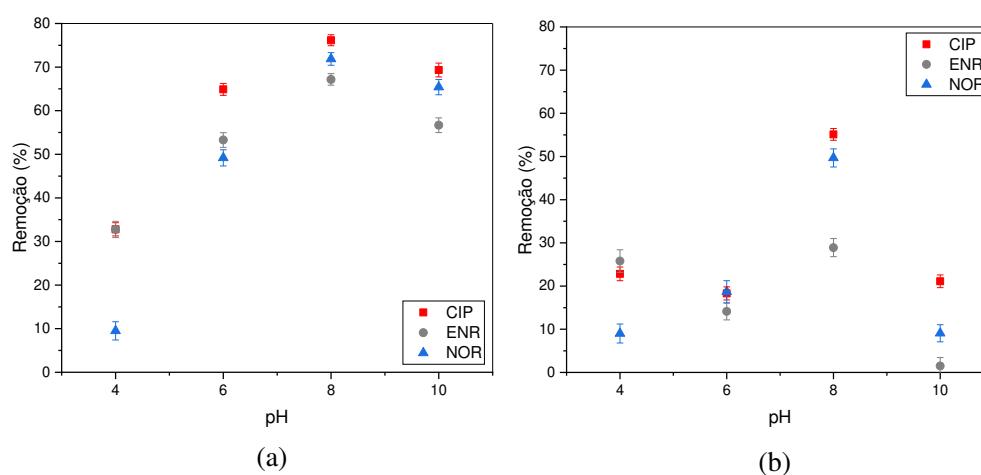


Figura 3.4 Influência do pH inicial do sistema na remoção de fluoroquinolonas pelos biocarvões HC-150 e PC-500. Condições: Volume de solução 25,00 mL, [Fluoroquinolona] = 50 mg L⁻¹, temperatura controlada de 25 °C, agitação: 180 rpm por 12 h, com ajuste de pH. (a) HC-150: Processo hidrotermal a 150 °C por 14 h. (b) PC-500: Condições: Pirólise sob atmosfera de N₂ a 500 °C por 1 h.

Para ambos biocarvões, o melhor pH inicial foi 8,0. A influência do pH na adsorção pode ser explicada pela combinação do pH no ponto de carga zero dos adsorventes e do perfil de especiação química dos compostos. Conforme observado, os valores de PCZ foram de $4,17 \pm 0,12$ e $5,47 \pm 0,60$, para HC-150 e PC-500, obtidos pelo processo de carbonização hidrotérmica e pirolítica, respectivamente. Os grupos funcionais de superfície de cada biocarvão estarão carregados negativamente, quando o pH do meio é maior que o pH_{PCZ} , ocasionando a predominância de grupos carboxílicos desprotonados, assim espécies catiônicas serão preferencialmente adsorvidas.

Na adsorção das fluoroquinolonas utilizando o biocarvão HC-150, a remoção variou de $9,50 \pm 2,09\%$ (pH 4,0) a $\pm 1,26\%$ (pH 8,0). Para o biocarvão PC-500, praticamente não houve

remoção para a ENR em pH 10,0, enquanto em pH 8 a CIP apresentou uma remoção de 55,11 \pm 1,36%.

Em pH 4,0, a superfície dos biocarvões (HC-150 e PC-500) está carregada positivamente e as fluoroquinolonas apresentam na forma de cátion, ocasionando a repulsão eletrostática entre os fármacos e os materiais, diminuindo a eficiência da remoção. De semelhante forma, uma repulsão ocorre no pH 10, sendo os biocarvões carregados negativamente e as fluoroquinolonas na concentração aniônica. Na faixa compreendida entre pH 6,32 e 8,47, as fluoroquinolonas se apresentam na forma neutra/dipolar, ocasionando a diminuição da repulsão eletrostática com os biocarvões, aumentando a remoção. Portanto a remoção máxima ocorre em pH 8, próxima ao ponto onde a concentração de CIP, ENR e NOR apresenta espécies neutras.

Considerando como a estrutura química do adsorvato pode afetar o comportamento da adsorção, algumas das propriedades físico-químicas dos três fármacos foram calculadas, como mostrado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Propriedades físico-químicas gerais da enrofloxacin, ciprofloxacina e norfloxacin calculadas usando o software MarvinSketch 17.28.0.

Moléculas	A_{vdw}^a (Å^2)	PSA^b (Å^2)	RM^c $10^6 [m^3 mol^{-1}]$	PM^d (Å^3)	AS^e (Å^2)	PI^f	Carga
Ciprofloxacina	440,97	80,29	87,94	33,23	464,70	7,27	-0,17
Enrofloxacin	503,63	66,92	97,98	37,14	544,40	6,24	-0,95
Norfloxacin	435,93	80,29	85,48	32,12	473,28	7,28	-0,17

(a) Área superficial de Van der Waals, (b) área superficial polar, (c) refratividade molar, (d) polarizabilidade molecular, (e) acessibilidade do solvente e (f) ponto isoelétrico

A área de superfície de Van der Waals, a refratividade molar, a acessibilidade do solvente e a polarizabilidade estão todas relacionadas às propriedades estéricas e eletrônicas das moléculas. Seria de se esperar que quanto maior a área superficial e a capacidade de um composto químico distorcer sua nuvem eletrônica, maior seria a adsorção na superfície do material. Certamente não foi o caso da ENR ($MM = 359,39 \text{ g mol}^{-1}$), que apresentou valores mais altos para essas propriedades, mas foi menos removida pelos biocarvões. O simples alinhamento 3-D das estruturas, mostrado na Figura 3.5, mostra que elas são de fato muito parecidas estericamente. Apenas a área superficial polar, que é maior para CIP e NOR, parece possivelmente estar relacionada à sua maior remoção pelos biocarvões. Mesmo as moléculas carregadas no melhor pH estudado não favoreceriam sua adsorção por interações elétricas, visto

que as superfícies dos biocarvões também são negativas, como demonstrado pelo ponto de carga zero (pH = 4,17 para HC-150 e pH= 5,47 para PC-500).

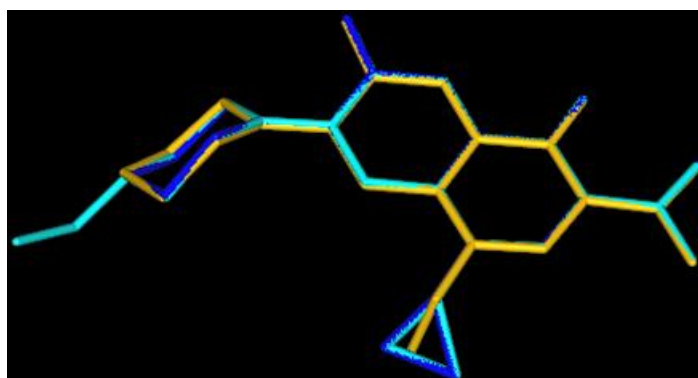


Figura 3.5 Alinhamento 3-D das estruturas de enrofloxacina (azul claro), ciprofloxacina (azul escuro), e norfloxacina (amarelo) utilizando o software MarvinSketch 17.28.0.

Tendo isso em mente, o próximo passo foi considerar a distribuição das espécies no pH mais favorável para adsorção. Como mostrado na Figura 3.6, as principais espécies são protonadas no nitrogênio da piperazina, exceto a ENR, que possui um grupo etil como substituinte. Tal desvio pode ser explicado pela diferença na força de base para aminas secundárias e terciárias. Espera-se que o primeiro seja mais básico do que o último, devido ao impedimento estérico, que restringe a protonação de aminas terciárias.

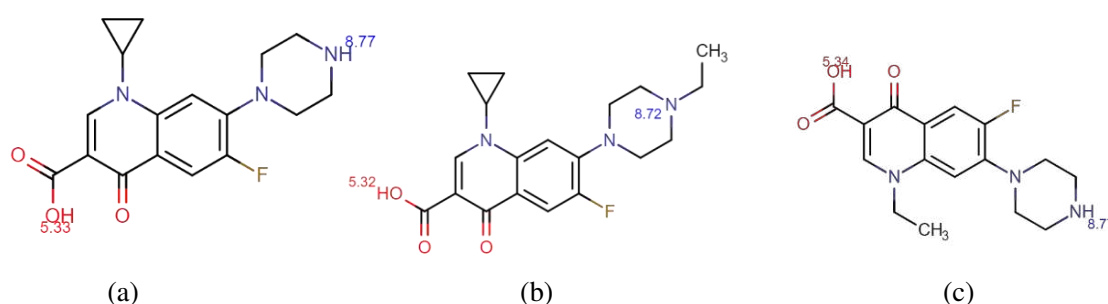


Figura 3.6 Os valores de pKa são mostrados para o ácido mais forte (vermelho) e base (azul). (a) CIP, (b) ENR e (c) NOR.

Diante dessas informações, a superfície de potencial eletrostático para as principais espécies foi gerada no software Avogadro. Como pode ser visto na Figura 3.7, a CIP e NOR têm uma maior separação de carga em comparação com a ENR. Embora a carga global das moléculas tenha sido igualmente negativa, CIP e NOR apresentam maior separação de carga, contribuindo para a interação com a superfície do biomaterial. Sendo assim, a melhor remoção

ocorre no pH 8 para os fármacos CIP e NOR, enquanto para o ENR, a remoção ocorre em menor porcentagem.

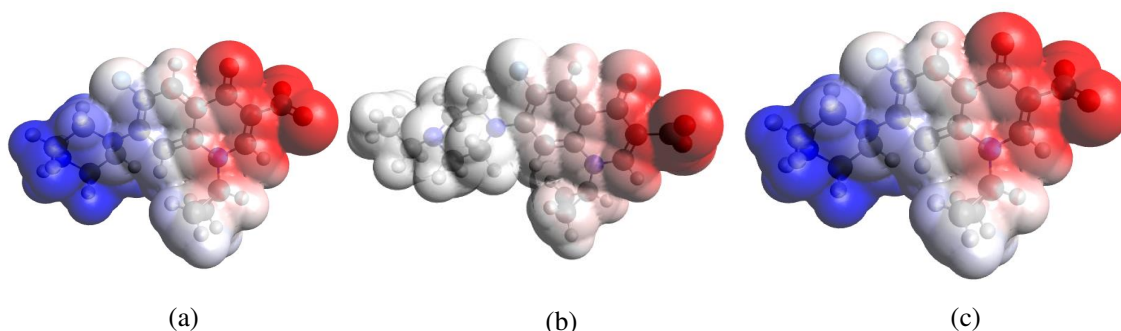


Figura 3.7 Superfície de Wan der Waals colorida por potencial eletrostático calculado com o software Avogadro 1.2.0. A maior densidade eletrônica está localizada nas áreas vermelhas, enquanto o oposto, ou seja, a região com menos densidade eletrônica é colorida de azul. Os valores de pKa são mostrados para o ácido mais forte (vermelho) e base (azul). (a) CIP, (b) ENR e (c) NOR.

3.2.5. Estudo cinético de adsorção das fluoroquinolonas pelos biocarvões

Com o intuito de analisar o comportamento cinético dos biocarvões HC-150 e PC-500 nas fluoroquinolonas (CIP, ENR e NOR), foi analisando os valores de remoção (%) *versus* tempo, cujos resultados são mostrados na Figura 3.8.

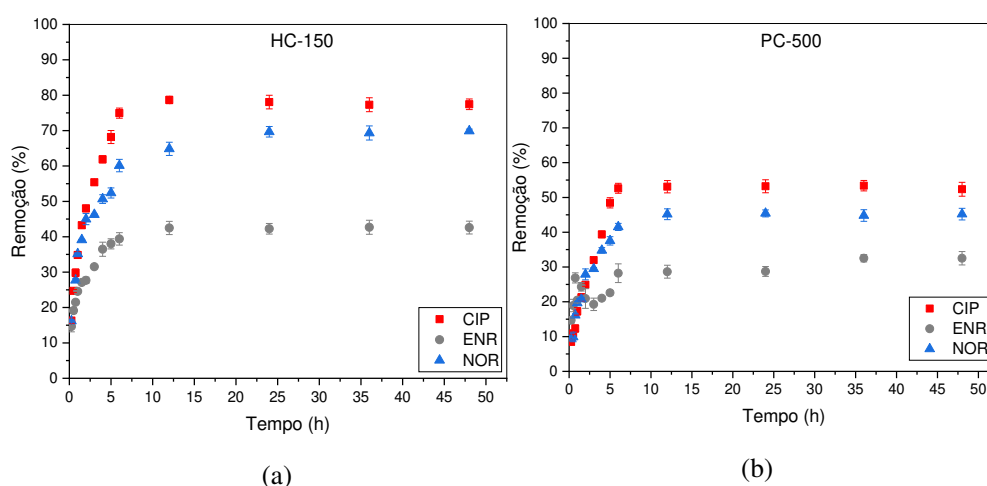


Figura 3.8 Remoção de fluoroquinolonas pelos biocarvões HC-150 e PC-500 em função do tempo. Condições: Volume de solução 25,00 mL, [Fluoroquinolona] = 50 mg L⁻¹, temperatura controlada de 25 °C, agitação: 180 rpm, pH = 8. (a) HC-150: Processo hidrotermal a 150 °C por 14 h. (b) PC-500: Condições: Pirólise sob atmosfera de N₂ a 500 °C por 1 h.

Pelas curvas obtidas é possível observar que, para os dois biocarvões as maiores remoções ocorrem nas primeiras 5 h, atingindo um tempo de equilíbrio de 24 h para os dois

ordenadas demonstram que os comportamentos não foram tendenciosos, comprovando a consistência do ajuste.

Para o biocarvão PC-500, o melhor modelo cinético foi o pseudo-segunda ordem, sendo o coeficiente de determinação R^2 igual $0,986 \pm 2,1$, conforme a Tabela 3.5. A capacidade máxima obtida experimentalmente ($40,8 \pm 1,3 \text{ mg g}^{-1}$) encontra-se próxima do valor q_e obtido pelo modelo de $43,3 \pm 0,9 \text{ mg g}^{-1}$.

Tabela 3.4 Parâmetros de ajustes dos modelos cinéticos de adsorção das fluoroquinolonas utilizando o biocarvão HC-150

Modelo Cinético	Fármacos		
	CIP	ENR	NOR
Pseudo-primeira ordem (PPO)			
q_e , calc (mg g^{-1})	$57,3 \pm 2,3$	$20,2 \pm 1,0$	$40,7 \pm 1,2$
k_1 (min^{-1})	$0,670 \pm 0,085$	$1,164 \pm 1,031$	$0,586 \pm 0,055$
R^2	0,900	0,849	0,962
χ^2	24,750	9,598	7,348
Pseudo-segunda ordem (PSO)			
q_e , calc (mg g^{-1})	$63,0 \pm 1,3$	$22,1 \pm 0,8$	$44,9 \pm 0,7$
k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	$0,014 \pm 0,001$	$0,068 \pm 0,079$	$0,017 \pm 0,001$
R^2	0,979	0,937	0,989
χ^2	4,175	3,982	2,014
Elovich			
a ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	$206,3 \pm 47,5$	$171,6 \pm 23,7$	$108,037 \pm 37,0$
b (g mg^{-1})	$0,100 \pm 0,006$	$0,317 \pm 0,015$	$0,134 \pm 0,013$
R^2	0,962	0,973	0,916
χ^2	9,224	1,654	16,392

Tabela 3.5 Parâmetros de ajustes dos modelos cinéticos das fluoroquinolonas utilizando o biocarvão PC-500.

Modelo Cinético	Fármacos		
	CIP	ENR	NOR
Pseudo-primeira ordem (PPO)			
q_e , calc (mg g ⁻¹)	38,6 ± 1,5	19,1 ± 0,7	28,7 ± 0,8
k_1 (min ⁻¹)	0,412 ± 0,042	1,143 ± 0,184	0,420 ± 0,026
R ²	0,946	0,794	0,987
χ^2	7,985	4,312	4,310
Pseudo-segunda ordem (PSO)			
q_e , calc (mg g ⁻¹)	43,3 ± 0,9	20,7 ± 0,5	33,2 ± 1,4
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,014 ± 0,001	0,082 ± 0,012	0,013 ± 0,001
R ²	0,986	0,938	0,978
χ^2	2,096	1,288	7,345
Elovich			
a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	104,3 ± 38,2	364,0 ± 172,2	21,0 ± 4,1
b (g mg ⁻¹)	0,128 ± 0,01	0,382 ± 0,033	0,137 ± 0,016
R ²	0,900	0,918	0,921
χ^2	14,879	1,703	27,074

Para a fluoroquinolona ENR, constata-se que o modelo de Elovich é o que melhor representa de maneira mais adequada a cinética para o material HC-150. O valor de R² (0,973) e X² (1,654), apresentam resultados satisfatórios. Para o material PC-500, o modelo PSO apresentou melhor ajuste aos dados experimentais (R² = 0,938). A capacidade máxima obtida pelo modelo (20,7 ± 0,5 mg g⁻¹) encontra-se próxima do valor q_e obtido experimentalmente 20,8 ± 0,9 mg g⁻¹. Wu e colaboradores (2019), obtiveram resultados semelhantes, sendo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é o mais indicado para representar a adsorção do ENR.

Para o fármaco NOR, o melhor modelo cinético ajustada para o biocarvão HC-150 é o PSO. Os valores do coeficiente de determinação R² (0,989) e do erro médio relativo (2,014) indicam o modelo mais adequado. Para o material PC-500 o melhor modelo foi o de pseudo-primeira ordem, sendo o R² no valor de 0,987, porém ao analisar o q_{máx} é observado que o modelo pseudo-segunda ordem apresenta valor maior (33,2 ± 1,4 mg g⁻¹). O estudo realizado por Cham e colaboradores (2017) também encontrou modelo cinético pseudo-segunda ordem favorável na adsorção da fluoroquinolona NOR.

MAGESH *et al.* (2022) obtiveram resultados semelhantes utilizando biocarvões obtidos da casca de jaca como adsorventes de ciprofloxacina. O biocarvão foi produzido por HTC à temperatura de 350 °C por 3 h e ativado com ácido fosfórico (H₃PO₄). O valor máximo de

adsorção obtido pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi de $43,3 \text{ mg g}^{-1}$ e R^2 de 0,997, próximo aos valores encontrados nesse trabalho.

BERGES *et al.* (2021) realizaram o estudo de adsorção da enrofloxacin utilizando carvão vegetal como adsorvente. A adsorção máxima foi de $74,59 \text{ mg g}^{-1}$, usando modelo pseudo-segunda com coeficiente de determinação de 0,995.

WANG *et al.* (2017) analisaram a adsorção de norfloxacin utilizando biocarvão produzido a partir de talo de milho por via pirolítica à temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de residência de 90 minutos. O modelo de pseudo-segunda se ajustou melhor aos dados experimentais, com uma capacidade máxima de adsorção de $2,30 \text{ mg g}^{-1}$.

3.2.6. Isoterma de adsorção das fluoroquinolonas pelos biocarvões

Para o estudo da isoterma de adsorção das fluoroquinolonas para os biocarvões HC-150 e PC-500, foi realizada a avaliação da quantidade de material absorvido na faixa de concentração compreendida entre 10 e 150 mg L^{-1} . Na Figura 3.10 pode-se ver os modelos ajustados aos dados experimentais para a CIP. Para as outras fluoroquinolonas (ENR e NOR), os resultados são apresentados no anexo Figura A6 e A7.

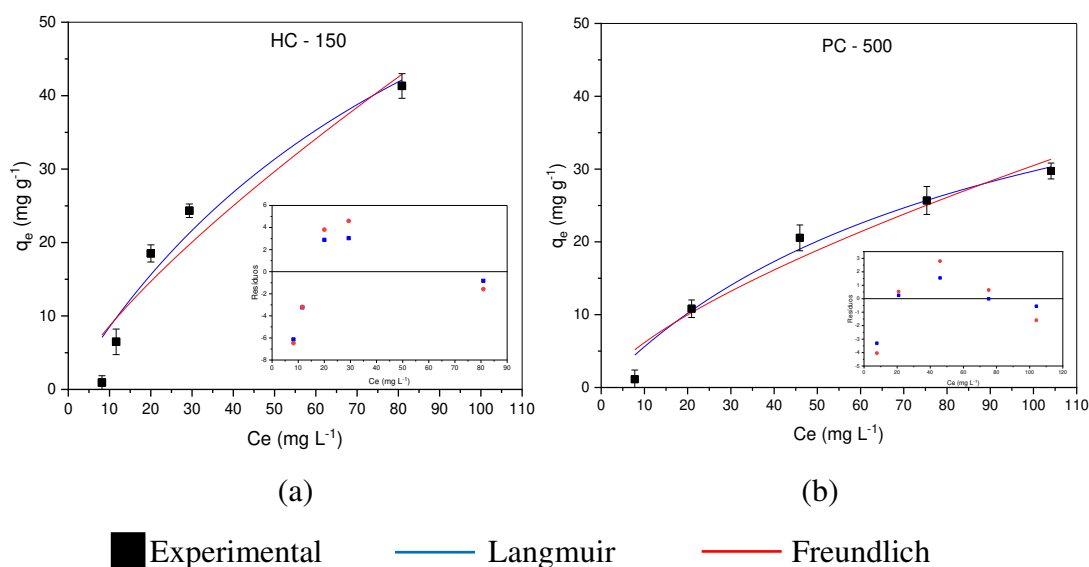


Figura 3.10 Isoterma de adsorção do CIP pelos biocarvões. Condições: Volume de solução 25,00 mL, [Fluoroquinolona] = 10-150 mg L^{-1} , agitação: 180 rpm por 24 h, temperatura controlada de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$. (a) HC-150: Processo hidrotérmico a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 14 h. (b) PC-500 (Pirólise sob atmosfera de N_2 a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h) em solução de CIP. Insert: Gráfico de resíduos dos modelos isotérmicos utilizados na CIP.

Ao analisar a adsorção da CIP pelos dois biocarvões, é possível observar que ambos os modelos de isotermas apresentam valores $R^2 \geq 0,9$ (Tabela 3.6 e Tabela 3.7) evidenciando bom ajuste dos modelos aos dados experimentais. Como mostrado nas Tabelas 3.6 e 3.7. O modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste tanto para o HC-150 ($R^2 = 0,934$) quanto PC-500 ($R^2 = 0,974$). O modelo de Langmuir é baseado na hipótese de uma superfície adsorvente homogênea com sítios de adsorção idênticos. Por outro lado, o modelo de Freundlich descreve superfícies heterogêneas, supondo adsorção em multicamadas e nenhum requisito quanto à cobertura da área de superfície (SAYEN; ORTENBACH-LÓPEZ; GUILLON, 2018). Pela análise do parâmetro “n” do modelo de Freundlich, percebe-se que a CIP apresentou valores acima de 1 para os dois biocarvões, uma vez que $n > 1$ indica se o processo de adsorção é favorável (DELLE SITE, 2001).

Tabela 3.6 Parâmetros isotérmicos para adsorção de fluoroquinolonas utilizando o biocarvão HC-150.

Modelo Isotérmico	Fármacos		
	CIP	ENR	NOR
Langmuir			
q_m (mg g ⁻¹)	95,4 ± 46,07	166,3 ± 116,4	99,1 ± 59,4
K_L (L mg ⁻¹)	0,009 ± 0,007	0,005 ± 0,004	0,016 ± 0,016
R^2	0,934	0,967	0,904
Freundlich			
K_F (mg g ⁻¹)/(mg L ⁻¹) ^{1/n}	1,5 ± 1,0	1,1 ± 0,6	2,5 ± 2,2
n	1,304 ± 0,289	1,47 ± 0,192	1,344 ± 0,442
R^2	0,910	0,957	0,901

Tabela 3.7 Parâmetros isotérmicos para adsorção de fluoroquinolonas utilizando o biocarvão PC-500.

Modelo Isotérmico	Fármacos		
	CIP	ENR	NOR
Langmuir			
q_m (mg g ⁻¹)	57,1 ± 14,7	12,0 ± 1,7	20,2 ± 2,1
K_L (L mg ⁻¹)	0,010 ± 0,005	0,018 ± 0,006	0,028 ± 0,007
R^2	0,974	0,969	0,978
Freundlich			
K_F (mg g ⁻¹)/(mg L ⁻¹) ^{1/n}	1,2 ± 0,7	0,7 ± 0,3	1,7 ± 0,8
n	1,441 ± 0,288	1,952 ± 0,472	2,132 ± 0,509
R^2	0,949	0,903	0,906

A capacidade máxima adsorptiva (q_m) é uma medida da quantidade máxima de fármaco que pode ser adsorvida pela biocarvões (FONTOURA *et al.*, 2022) . Para o CIP o biocarvão

HC-150 apresenta maior q_m (95,4 mg g⁻¹) em relação ao material PC-500 (57,1 mg g⁻¹), utilizando como modelo isotérmico Langmuir. Outro parâmetro que pode ser avaliado em biocarvões são os gráficos de resíduos. Eles permitem avaliar a eficiência da remoção dos fármacos pelo biocarvões sendo analisados pela distribuição aleatória e a amplitude dos pontos (IMRAN; AKBAR, 2020).

Trabalhos na literatura, reportam os modelos de Langmuir e de Freundlich como os modelos mais utilizados no estudo de isotermas de biocarvões (LIU *et al.*, 2020). HAMADEEN; ELKHATIB (2022) utilizou o biocarvão manoestruturado preparado a partir de casca de romã para tratamento de água com ciprofloxacina (CIP). O biocarvão foi obtido pelo processo de pirólise (temperatura: 800 °C, tempo de residência: 2 h e ativação e ativação H₃PO₄ 85%). Os autores obtiveram uma capacidade máxima de adsorção, pelo modelo de Langmuir, de 142,86 mg g⁻¹. Eles concluíram que foi obtido um adsorvente ecologicamente correto, viável e barato para eliminação bem-sucedida do CIP das águas residuais.

KONG *et al.* (2017) utilizaram planta medicinal como biomassa para produção de biocarvão magnético por pirólise (temperatura: 700 °C, tempo de residência: 3 h), que foram usados na adsorção de ciprofloxacina. Os resultados indicaram que o modelo de Langmuir descreveu adequadamente o processo de adsorção, obtendo-se capacidade máxima de $q_m = 68,9 \pm 3,23$ mg g⁻¹, para ensaios realizados em pH = 6.

Para os fármacos ENR e NOR, o modelo isotérmico que obteve o melhor ajuste, também foi o modelo de Langmuir utilizando os dois materiais (HC-150 e PC-500). O parâmetro R², mostra que para os dois biocarvões os valores são maiores, aproximando o resultado de 1,00. A capacidade máxima q_m para ENR, utilizando o modelo de Langmuir, foi maior no biocarvão HC-150 (166,3 mg g⁻¹) que o biocarvão PC-500 (12,0 mg g⁻¹). Ao analisar os gráficos de resíduos (Inserir do Anexo Figura A6 e A7) foi observado maior dispersão dos dados em torno da linha zero e menor amplitude para os dados obtidos pelo modelo de Langmuir, indicando melhor ajuste do modelo.

Para o fármaco NOR, no modelo Langmuir a capacidade máxima foi de 99,05 mg g⁻¹ e R² de 0,904 para o biocarvão HC-150 sendo valores maiores que o modelo de Freundlich ($q_m = 2,5$ mg g⁻¹ e R² 0,901), conforme a Tabela 3.6 e Tabela 3.7. Para o PC-500, a capacidade máxima de adsorção foi de 20,2 mg g⁻¹ para o modelo de Langmuir, sendo maior que o modelo de Freundlich ($q_m = 2,1$ mg g⁻¹). Além desses parâmetros, no modelo Freundlich, percebe-se

que a NOR apresentou valores cima de 1 para os dois biocarvões (HC-150: 1,344), uma vez que $n > 1$ indica se o processo de adsorção é favorável (DELLE SITE, 2001). Pelos gráficos de resíduos, é possível observar que nos dois materiais (HC-150 e PC-500), a menor amplitude e aleatoriedade é observado ao modelo de Langmuir.

NGUYEN *et al.*, (2022), utilizaram biocarvão derivado da borra de café para adsorver norfloxacin (NOR) em água. A carbonização ocorreu via pirólise com temperatura de 500 °C e tempo de residência de 2 h. A capacidade máxima foi de 69,8 mg g⁻¹ e $R^2 = 0,97$ utilizando o modelo isotérmico de Langmuir. A abordagem do biocarvão derivado da borra de café seria uma solução ecológica promissora porque utiliza resíduos sólidos, economiza custos e cria adsorventes para lidar com poluentes emergentes, como antibióticos.

3.2.7. Conclusão parcial

Através das análises realizadas, conclui-se que os materiais obtidos a partir do bagaço de malte (HC-150 e PC-500) empregando diferentes processos de carbonização (HTC e pirólise), apresentou propriedade adsortiva para fármacos da classe fluoroquinolonas, sendo produzidos a baixo custo. As porcentagens de remoção se deram na ordem CIP > NOR > ENR para pH = 8. Os parâmetros de R^2 e os gráficos de resíduos são importantes dados para comparação da adsorção. A menor remoção para a enrofloxacin se deve à menor distribuição de carga da molécula no pH dos ensaios. Estudos de adsorção foram realizados, observando-se que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais. Em estudos isotérmicos, os carvões ativados produzidos a partir do bagaço de malte é um material promissor na remoção de fármacos.

CAPÍTULO 4
CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse capítulo são apresentados todos os resultados de forma compilada, referentes às caracterizações dos biocarvões HC-150 e PC-500 e às aplicações de adsorção das fluoroquinolonas CIP, ENR e NOR. Os dados de HC-150 são mostrados no Quadro 4.1, enquanto os dados de PC-500 no Quadro 4.2.

Quadro 4.1 Resultados obtidos pelo biocarvão HC-150. Condições: Processo hidrotermal a 150 °C por 14 h.

Análise	Resultado	
Rendimento (%)	63,54 ± 0,47	
Análise elementar (CHNS) (%)	C: 57,86; H: 5,29; N: 3,65; S: 1,10; O: 26,75	
pH _{PCZ} ^a	4,17 ± 0,12	
Ácido de Brönsted (mmol g ⁻¹)	3,51 ± 0,15	
Ácidos carboxílicos (mmol g ⁻¹)	0,85 ± 0,00	
Ácidos lactônicos (mmol g ⁻¹)	4,69 ± 0,15	
Ácidos fenólicos (mmol g ⁻¹)	7,36 ± 0,85	
PCS (MJ kg ⁻¹) ^b	24,7 ± 0,00	
Umidade (%)	2,74 ± 0,03	
Cinzas (%)	5,36 ± 0,08	
Teor Voláteis (%)	0,75 ± 0,03	
Carbono Fixo (%)	91,15 ± 0,04	
TGA / DTG ^c	Evento térmico mais proeminente em 300 °C, devido à degradação da celulose	
FTIR ^d	Grupos funcionais conservados comparados com a biomassa	
DRX ^e	Pico largo entre 15° e 30°, atribuído a material que apresentam carbono amorfo.	
MEV ^f	Porosidade e formação de microesferas	
Parâmetros cinéticos de adsorção	CIP*	Q _{máx} (mg g ⁻¹) = 63,0 ± 1,3 R ² = 0,979 Modelo: pseudo-segunda ordem
	ENR*	Q _{máx} (mg g ⁻¹) = 22,1 ± 0,8 R ² = 0,937 Modelo: pseudo-segunda ordem
	NOR*	Q _{máx} (mg g ⁻¹) = 44,9 ± 0,7 R ² = 0,989 Modelo: pseudo-segunda ordem
Isoterma	CIP*	Q _{máx} (mg g ⁻¹) = 95,4 ± 46,1 R ² = 0,934 Modelo: Langmuir
	ENR*	Q _{máx} (mg g ⁻¹) = 166,3 ± 116,5 R ² = 0,967 Modelo: Langmuir
	NOR*	Q _{máx} (mg g ⁻¹) = 99,1 ± 59,4 R ² = 0,904 Modelo: Langmuir

^a PCZ: Ponto de Carga Zero, ^b PCS: Poder Calorífico Superior, ^c TGA / DTG: Análise termogravimétrica / Termogravimetria Derivada, ^d FTIR: Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier, ^e DRX: Difração de raios-X, ^f MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura, *Condições reacionais cinética: Volume de solução 25,00 mL, [Fluoroquinolona] = 50 mg L⁻¹, temperatura controlada de 25 °C, pH = 8. Condições reacionais isotérmica: Volume de solução 25,00 mL, [Fluoroquinolona] = 10-150 mg L⁻¹, temperatura controlada de 25 °C, pH = 8.

No Quadro 4.2 são apresentados os resultados referentes aos dados utilizando o biocarvão PC-500.

Quadro 4.2 Resultados obtidos pelo biocarvão PC-500. Condições: Pirólise sob atmosfera de N₂ a 500 °C por 1 h.

Análises	Resultados	
Rendimento (%)	28,39 ± 0,25	
Análise elementar (CHNS) (%)	C: 76,40; H: 3,16; N: 5,05; S: 2,50; O: 1,82	
pH _{PCZ} ^a	5,47 ± 0,60	
Ácido de Brönsted (mmol g ⁻¹)	0,85 ± 0,00	
Ácidos Carboxílicos (mmol g ⁻¹)	0,21 ± 0,0	
Ácidos Lactônicos (mmol g ⁻¹)	1,70 ± 0,15	
Ácidos Fenólicos (mmol g ⁻¹)	5,32 ± 3,15	
PCS (MJ kg ⁻¹) ^b	28,8 ± 0,07	
Umidade (%)	0,81 ± 0,03	
Cinzas (%)	11,06 ± 0,21	
Teor Voláteis (%)	0,17 ± 0,02	
Carbono Fixo (%)	89,52 ± 0,16	
TGA / DTG ^c	Maior perda de massa na faixa de 50 – 100 °C e 500 – 650 °C, devido à umidade e decomposição de materiais lignocelulósicos.	
FTIR ^d	A presença de poucas bandas indicando perdas de grupos funcionais por decomposição.	
DRX ^e	Pico entre 15 e 30°, atribuído à materiais que apresentam carbono amorfo.	
Espectroscopia Raman	Banda D em 1359 cm ⁻¹ e G em 1601 cm ⁻¹ Razão I _D /I _G = 0,634	
MEV ^f	Porosidade e formação de microesferas	
Parâmetros cinéticos de adsorção	CIP*	Q _{máx} (mg g ⁻¹) = 43,9 ± 0,9 R ² = 0,986 Modelo: pseudo-segunda ordem
	ENR*	Q _{máx} (mg g ⁻¹) = 20,7 ± 0,5 R ² = 0,938 Modelo: pseudo-segunda ordem
	NOR*	Q _{máx} (mg g ⁻¹) = 28,7 ± 0,8 R ² = 0,987 Modelo: pseudo-primeira ordem
Isoterma	CIP*	Q _{máx} (mg g ⁻¹) = 57,1 ± 14,7 R ² = 0,974 Modelo: Langmuir
	ENR*	Q _{máx} (mg g ⁻¹) = 12,0 ± 1,7 R ² = 0,969 Modelo: Langmuir
	NOR*	Q _{máx} (mg g ⁻¹) = 20,2 ± 2,1 R ² = 0,978 Modelo: Langmuir

^a PCZ: Ponto de Carga Zero, ^b PCS: Poder Calorífico Superior, ^c TGA / DTG: Análise termogravimétrica / Termogravimetria Derivada, ^d FTIR: Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier, ^e DRX: Difração de raios-X, ^f MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura, *Condições reacionais cinética: Volume de solução 25,00 mL, [Fluoroquinolona] = 50 mg L⁻¹, temperatura controlada de 25 °C, pH = 8. Condições reacionais isotérmica: Volume de solução 25,00 mL, [Fluoroquinolona] = 10-150 mg L⁻¹, temperatura controlada de 25 °C, pH = 8.

4.1. Conclusão geral

Nesse trabalho sintetizou-se e caracterizou-se biocarvões obtidos através de carbonização hidrotérmica e pirolítica, utilizando o bagaço de malte como biomassa. Tais processos promoveram a obtenção de materiais com maior valor agregado, os quais podem ser aplicados para diferentes finalidades. As caracterizações foram fundamentais para elucidar as características dos materiais, sendo materiais amorfos, compostos basicamente por um esqueleto de carbono fixo e com presença de grupos funcionais oxigenados residuais do material de partida. O biocarvão obtido via hidrotérmica apresentou maior rendimento, capacidade adsorptiva, quantidade de grupos funcionais, carbono fixo e umidade enquanto o biocarvão obtido por pirólise, apresentou maior pH_{PCZ} , PCS (poder calorífico superior) e cinzas. Tais características se devem às maiores temperaturas destinadas ao processo pirolítico. Os biocarvões foram eficientes na remoção de antibióticos da classe fluoroquinolonas em soluções aquosas. Dentre as fluoroquinolonas a ciprofloxacina apresentou melhor resultado para ambos biocarvões devido a maior separação de carga da molécula. Diante do exposto, pode-se concluir que resíduos da indústria cervejeira, especificamente bagaço de malte, de baixo valor e pouca destinação apropriada, a um produto de maior valor agregado, como adsorvente para remoção de fluoroquinolonas de sistemas aquosos, sendo escopo de remoção pode ser expandido para outros poluentes emergentes.

4.2. Sugestão de trabalhos futuros

- Realizar análises de isotermas em diferentes temperaturas, para avaliar a influência desse parâmetro na adsorção e determinar os parâmetros físico-químicos de adsorção, como variação da energia livre de Gibbs e variação de entalpia;
- Determinar a área superficial específica dos biocarvões por meio da análise de adsorção/dessorção de nitrogênio;
- Avaliar o reuso do material;
- Aplicar os biocarvões na adsorção de outros poluentes emergentes.
- Avaliar o uso dos biocarvões no preparo de amostra de fluoroquinolonas em amostras complexas, como o leite, por exemplo, para análises de em HPLC;

ANEXOS

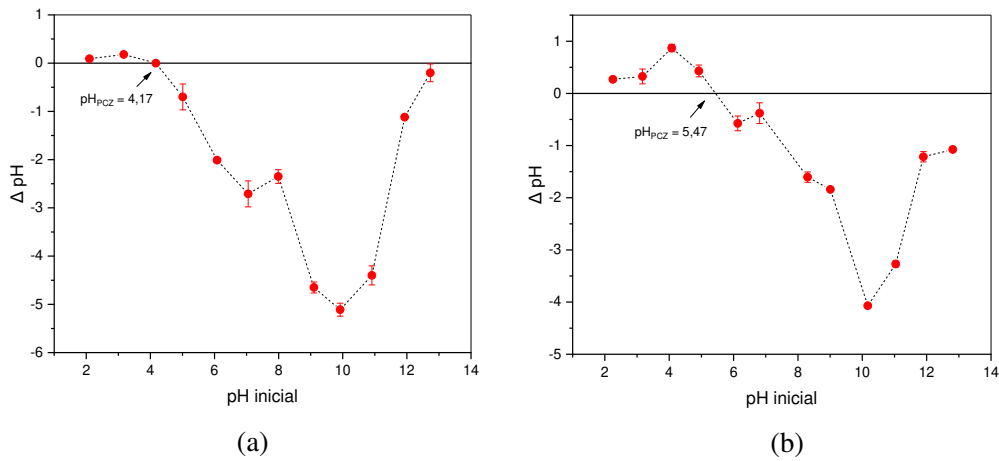


Figura A1. pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para os biocarvões. (a) HC-150: Condições: Processo hidrotermal a 150 °C por 14 h. (b) PC-500: Condições: Pirólise sob atmosfera de N_2 a 500 °C por 1 h.

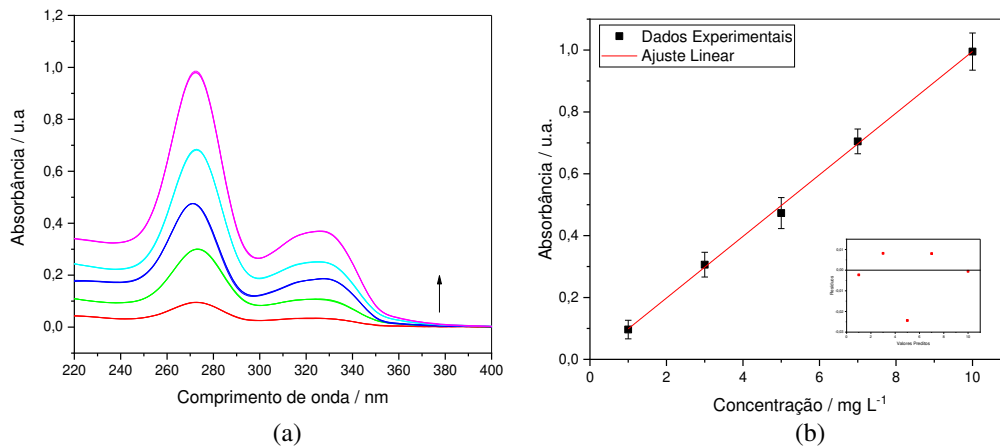


Figura A2. (a) Espectros de absorção de soluções de ENR (1,0 a 10,0 $mg L^{-1}$), sem ajuste de pH. A seta na figura indica o aumento de concentração. (b) curva analítica construída de ENR, $\lambda = 275 \text{ nm}$ ($R^2 = 0,9994$), inserte gráfico de resíduos.

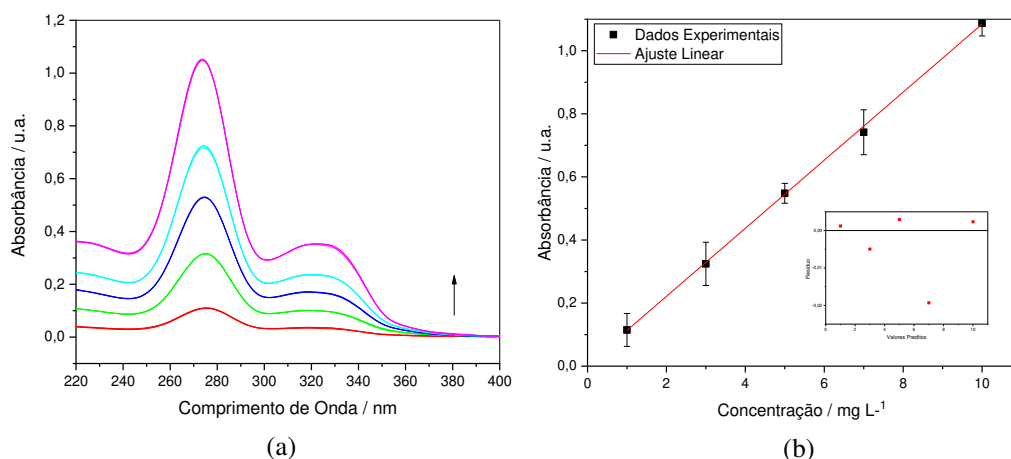


Figura A3. (a) espectros de absorção de soluções de NOR (1 a 10 mg L⁻¹), sem ajuste de pH. A seta na figura indica o aumento de concentração. (b) curva analítica construída de NOR, λ= 275 nm (R² = 0,9994). (c) gráfico de resíduo a solução de NOR.

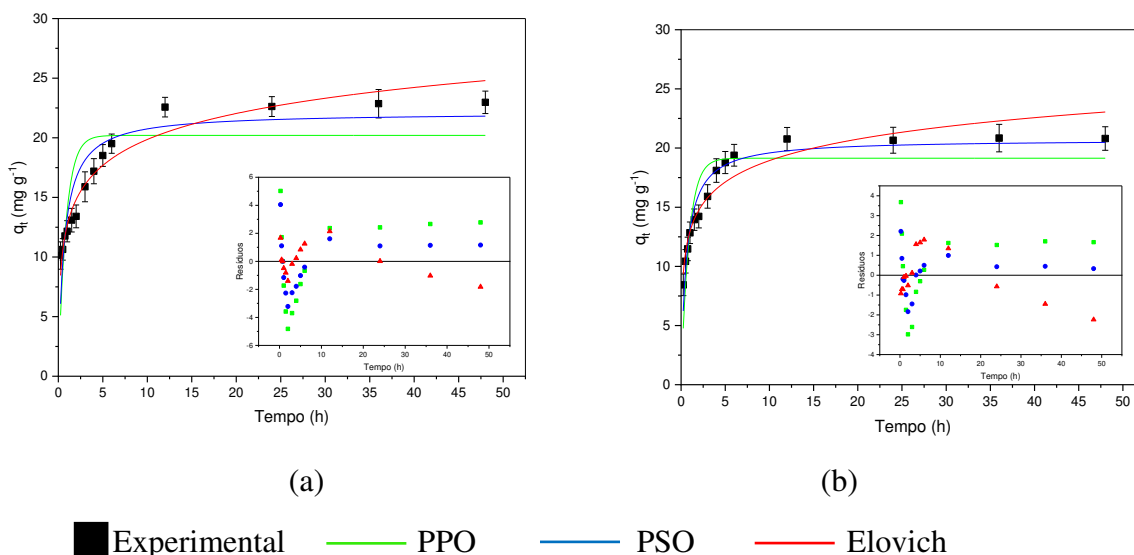


Figura A4. Cinética de adsorção do ENR pelos biocarvões. Condições: Volume de solução 25,00 mL, [Fluoroquinolona] = 50 mg L⁻¹, temperatura controlada de 25 °C, pH = 8. (a) HC-150: Processo hidrotermal a 150 °C por 14 h. (b) PC-500 (Pirólise sob atmosfera de N₂ a 500 °C por 1 h) em solução de ENR. Insete: Gráfico de resíduos dos modelos cinéticos utilizados na ENR.

PPO – pseudo-primeira ordem, PSO – pseudo-segunda ordem.

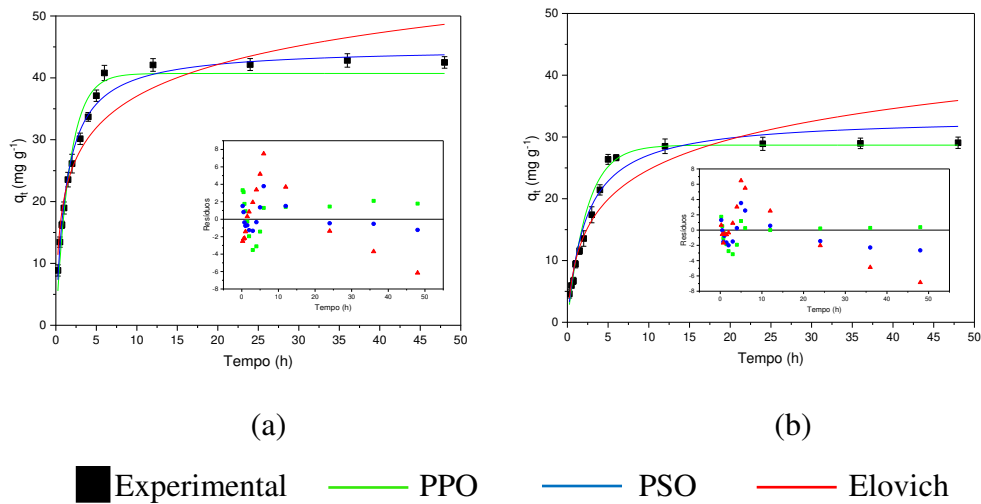


Figura A5. Cinética de adsorção do NOR pelos biocarvões. Condições: Volume de solução 25,00 mL, [Fluoroquinolona] = 50 mg L⁻¹, temperatura controlada de 25 °C, pH = 8. (a) HC-150: Processo hidrotermal a 150 °C por 14 h. (b) PC-500 (Pirólise sob atmosfera de N₂ a 500 °C por 1 h) em solução de NOR. Insete: Gráfico de resíduos dos modelos cinéticos utilizados na NOR.

PPO – pseudo-primeira ordem, PSO – pseudo-segunda ordem.

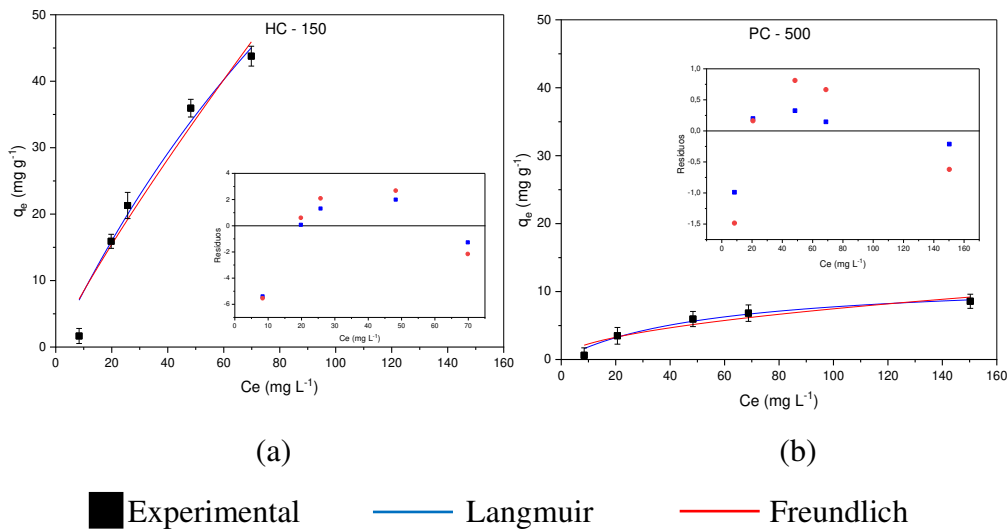


Figura A6. Isotherma de adsorção do ENR pelos biocarvões. Condições: Volume de solução 25,00 mL, [Fluoroquinolona] = 10-150 mg L⁻¹, agitação: 180 rpm por 24 h, temperatura controlada de 25 °C, pH = 8. (a) HC-150: Processo hidrotermal a 150 °C por 14 h. (b) PC-500 (Pirólise sob atmosfera de N₂ a 500 °C por 1 h) em solução de ENR. Inset: Gráfico de resíduos dos modelos isotérmicos utilizados na ENR.

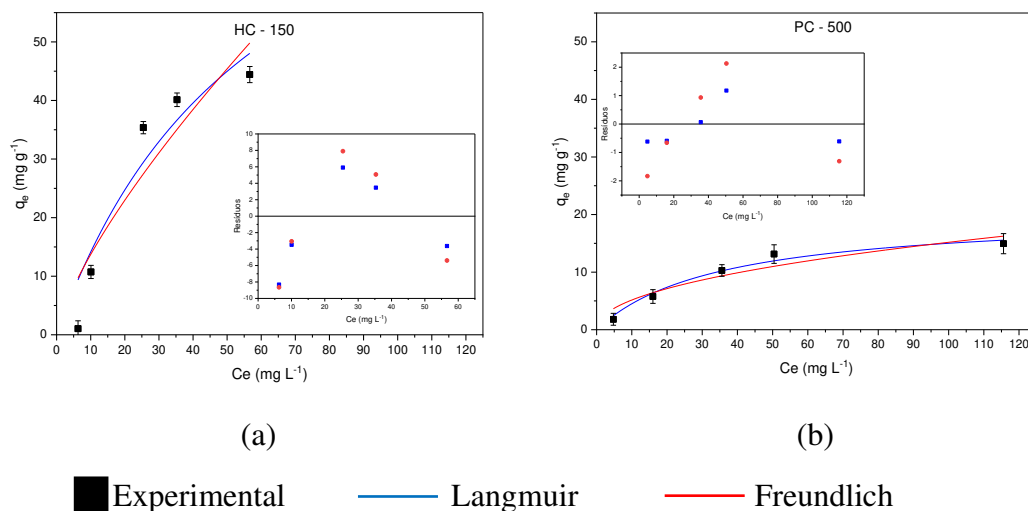


Figura A7. Isoterma de adsorção do NOR pelos biocarvões. Condições: Volume de solução 25,00 mL, [Fluoroquinolona] = 10-150 mg L⁻¹, agitação: 180 rpm por 24 h, temperatura controlada de 25 °C, pH = 8. (a) HC-150: Processo hidrotermal a 150 °C por 14 h. (b) PC-500 (Pirólise sob atmosfera de N₂ a 500 °C por 1 h) em solução de NOR. Inset: Gráfico de resíduos dos modelos isotérmicos utilizados na NOR.

REFERÊNCIAS

- AL-FARSI, R.; AHMED, M.; AL-BUSAIDI, A.; CHOUDRI, B.S. Translocation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) into plant tissues: A review. **Emerging Contaminants**, v. 3, n. 4, p. 132–137, 15 dez. 2017.
- AL-ODAINI, N. A.; ZAKARIA, M. P.; YAZIZ, M. I.; SURIF, S.; ABDULGHANI, M. The occurrence of human pharmaceuticals in wastewater effluents and surface water of Langat River and its tributaries, Malaysia. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 93, n. 3, p. 245–264, mar. 2013.
- ALVES, J. L. F.; DA SILVA, J. C. G.; DA SILVA FILHO, V. F.; ALVES, R. F.; GALDINO, W. V. A.; ANDERSEN, S. L. F.; DE SENA, R. F. Determination of the Bioenergy Potential of Brazilian Pine-Fruit Shell via Pyrolysis Kinetics, Thermodynamic Study, and Evolved Gas Analysis. **Bioenergy Research**, v. 12, n. 1, p. 168–183, 15 mar. 2019.
- ANTERO, R. V. P.; DOMINGOS, M. E. G. R.; SUZUKI, L. L.; OLIVEIRA, S. B.; OJALA, S. A.; MENDONÇA, A. R. V.; BRUM, S. S. Obtaining hydrochar via hydrothermal carbonization of magonia pubescens a. St. hil. sapindaceae fruit bark: Characterization and evaluation of its adsorptive properties. **Revista Materia**, v. 24, n. 2, 2019.
- ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter**, D2015- 00, 2000.
- ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Practice For Proximate Analysis Of Coal And Coke**, D3172- 07, 2007.
- ASTM. Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. **Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke.**, D3173-11, 2011.
- ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke**, D3175-17, 2017.
- ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke**, D3174-18, 2018.
- BAI, M.; WILSKÉ, B.; BUEGGER, F.; ESPERSCHUTZ, J.; KAMMANN, C. I.; ECKHARDT, C. Degradation kinetics of biochar from pyrolysis and hydrothermal carbonization in temperate soils. **Plant and Soil**, v. 372, n. 1–2, p. 375–387, nov. 2013.
- BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (eichhornia crassipes): Estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 447–453, 2014.
- BENAVENTE, V.; CALABUIG, E.; FULLANA, A. Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 89–98, 1 maio 2015.
- BERGES, J.; MOLES, S.; ORMAD, M. P.; MOSTEO, R.; GÓMEZ, J. Antibiotics removal from aquatic environments: adsorption of enrofloxacin, trimethoprim, sulfadiazine, and amoxicillin on vegetal powdered activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 7, p. 8442–8452, 1 fev. 2021.
- BHATTACHARYA, P.; MUKHERJEE, D.; DEY, S.; GHOSH, S.; BANERJEE, S. Development and performance evaluation of a novel CuO/TiO₂ ceramic ultrafiltration membrane for ciprofloxacin removal. **Materials Chemistry and Physics**, v. 229, p. 106–116, 1 maio 2019.

BILAL, M.; ADEEL, M.; RASHEED, T.; ZHAO, Y.; IQBAL, H. M. N. Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation – A review. **Environment International**, v. 124, p. 336–353, 2019.

BORÉL, L. D. M. S. **Estudo de aplicação da pirólise rápida em leite de jorro para valorização de resíduos agroindustriais**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 14 dez. 2018.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012.

CAO, Y.; WU, J.; ZHANG, J.; LI, H.; ZHANG, Y.; HE, J. Room temperature ionic liquids (RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization. **Chemical Engineering Journal**, v. 147, n. 1, p. 13–21, 2009.

CEPEA/ESALQ-USP. **CEPEA/ESALQ-USP, 2022**. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br>>. Acesso em: 9 fev. 2023.

CERVBRASIL. **ANUÁRIO DA CERVEJA 2021**. Disponível em: <http://www.cervbrasil.org.br/novo_site/>. Acesso em: 8 fev. 2023a.

CHAHM, T.; SOUZA, L.; RAMOS, N.; MARTINS, B. A.; RODRIGUES, C. A. Uso de adsorvente de baixo custo para remoção da norfloxacin presente em meio aquoso. **I Simpósio Internacional em Investigações Químico-Farmacêuticas**, 2017.

CHEN, J.; QIU, J.; WANG, B.; FENG, H.; ITO, K.; SAKAI, E. Fe₃O₄/biocarbon composites with superior performance in supercapacitors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 804, p. 232–239, 1 nov. 2017.

CUPRYS, A.; PULICHARLA, R.; BRAR, S. K.; DROGUI, P.; VERNA, M.; SURAMPALLI, R. Y. Fluoroquinolones metal complexation and its environmental impacts. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 376, p. 46–61, 1 dez. 2018.

DE ARAÚJO, T. P.; QUESADA, H. B.; BERGAMASCO, R.; VARESCHINI, D. T.; BARROS, M. A. S. D. Activated hydrochar produced from brewer's spent grain and its application in the removal of acetaminophen. **Bioresource Technology**, v. 310, 1 ago. 2020a.

DELLE SITE, A. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, n. 1, p. 187–439, jan. 2001.

DI BLASI, C. **Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis**. **Progress in Energy and Combustion Science**, fev. 2008.

DIEGUEZ-ALONSO, A.; FUNKE, A.; ANCA-COUCÉ, A.; ROMBOLÀ, A. G.; OJEDA, G.; BACGMANN, J.; BEHRENDT, G. Towards biochar and hydrochar engineering-influence of process conditions on surface physical and chemical properties, thermal stability, nutrient availability, toxicity and wettability. **Energies**, v. 11, n. 3, 25 fev. 2018.

DINH, Q. T.; GUIGON, E. M.; LABADIE, P.; ALLIOT, F.; TEIL, M. J.; BLANCHARD, M.; EURIN, J. Fate of antibiotics from hospital and domestic sources in a sewage network. **Science of the Total Environment**, v. 575, p. 758–766, 1 jan. 2017.

DÖRTZBACHER, G. F. **Remoção de fármacos anti-hipertensivos em soluções aquosas utilizando carvão ativado produzido a partir do bagaço de malte**. Dissertação (Mestrado)- Campus Toledo: Universidade Federal do Paraná, 2020.

ELAIGWU, S. E.; ROCHER, V.; KYRIAKOU, G.; GREENWAY, G. Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of

Prosopis africana shell. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3467–3473, 25 set. 2014.

ELYOUNSSI, K.; BLIN, J.; HALIM, M. High-yield charcoal production by two-step pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, p. 138–143, 2010.

FERREIRA, A. M.; MARTINS, J.; CARVALHO, L. H.; MAGALHÃES, F. D. Biosourced disposable trays made of brewer's spent grain and potato starch. **Polymers**, v. 11, n. 5, 1 maio 2019.

FISHER, T.; HAJALIGOL, M.; WAYMACK, B.; KELLOGG, D. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 62, p. 331–349, 2002.

FONTOURA, C. R. DE O.; DUTRA, L. V.; GUEZGUAN, S. M.; NASCIMENTO, M. A.; OKIVEIRA, A. F.; LOPES, R. P. Optimization of one-pot H₃PO₄-activated hydrochar synthesis by Doehlert design: Characterization and application. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 168, p. 105775, nov. 2022.

FRADE, V. M. F.; DIAS, M.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; PALMA, M. S. A. Environmental contamination by fluoroquinolones. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 50, n. 1, p. 41–54, 2014.

FRANCISKI, M. A. **Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir de bagaço de malte oriundo de cervejarias para utilização como adsorvente do corante azul de metileno**. Dissertação (Mestrado) - Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2018.

FUERTES, A. B.; ARBESTAIN, M. C.; SEVILLA, M.; FIOL, S.; LÓPEZ, R.; SMERNIK, R. J. **Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover**. Australian Journal of Soil Research. **Anais...**2010.

FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, n. 2, p. 160–177, mar. 2010.

GAI, C.; GUO, Y.; LIU, T.; PENG, N.; LIU, Z. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of hydrochar derived from sewage sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 5, p. 3363–3372, 9 fev. 2016.

GARCÍA-MUÑOZ, P.; ZUSSBLATT, N.; ZAZO, J. A.; FRESNO, F.; CHMELKA, B. F.; CASAS, J. A. Evaluation of photoassisted treatments for norfloxacin removal in water using mesoporous Fe₂O₃-TiO₂ materials. **Journal of Environmental Management**, v. 238, p. 243–250, 15 maio 2019.

GARNAYAK, S.; PATEL, S. Oxidative degradation of norfloxacin by a lipophilic oxidant, cetyltrimethylammonium permanganate in water-acetonitrile medium: A kinetic and mechanistic study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 327–335, 11 jun. 2015.

GHANIM, B. M.; KWAPINSKI, W.; LEAHY, J. J. Hydrothermal carbonisation of poultry litter: Effects of initial pH on yields and chemical properties of hydrochars. **Bioresource Technology**, v. 238, p. 78–85, 2017.

GOMES, P. B.; BIANCHI, M. L.; MAGALHÃES, F. Obtenção de ativado de carbono a partir de cinzas de cana-de-açúcar. **Revista Materia**, v. 26, n. 2, 2021.

GONÇALVES, F. DE M. **Estudo Cinético das Reações de Carbonização Hidrotermal e Pirólise Lenta de Resíduos de Biomassas**. Tese (Doutorado) - Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2020.

GUILHEN, S. N. **INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES Autarquia associada à Universidade de São Paulo**. Tese (Doutorado) - São Paulo: Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, 2018.

- GUIMARÃES, T.; TEIXEIRA, A. P. C.; OLIVEIRA, A. F.; LOPES, R. P. Biochars obtained from arabica coffee husk by a pyrolysis process: characterization and application in the Fe (II) removal in aqueous systems. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 8, p. 3310–3322, 2020.
- GUO, M.; DU, J.; ZHANG, Z.; ZHANG, K.; JIN, Y. Optimization of Brewer's spent grain-enriched biscuits processing formula. **Journal of Food Process Engineering**, v. 37, n. 2, p. 122–130, 2014.
- HAMADEEN, H. M.; ELKHATIB, E. A. New nanostructured activated biochar for effective removal of antibiotic ciprofloxacin from wastewater: Adsorption dynamics and mechanisms. **Environmental Research**, v. 210, 1 jul. 2022.
- HE, Z.; CHENG, X.; KYZAS, G. Z.; FU, J. Pharmaceuticals pollution of aquaculture and its management in China. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 781–789, 1 nov. 2016.
- IMRAN, M.; AKBAR, A. Diagnostics via partial residual plots in inverse Gaussian regression. **Journal of Chemometrics**, v. 34, n. 1, 1 jan. 2020.
- JACKOWSKI, M.; NIEDZWIECKI, L.; LECH, M.; WNUKOWSKI, M.; ARORA, A.; SERAFIN, M. T.; VEETIL, V. K. HTC of wet residues of the brewing process: Comprehensive characterization of produced beer, spent grain and valorized residues. **Energies**, v. 13, n. 8, 1 abr. 2020.
- JAIN, A.; BALASUBRAMANIAN, R.; SRINIVASAN, M. P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 789–805, 1 jan. 2016.
- KALDERIS, D.; KOTTI, M. S.; MÉNDEZ, A.; GASCÓ, G. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk. **Solid Earth**, v. 5, n. 1, p. 477–483, 11 jun. 2014.
- KAMBO, H. S.; DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 359–378, 2015.
- KEILUWEIT, M.; NICO, P. S.; JOHNSON, M. G.; KLEBER, M. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 4, p. 1247–1253, 15 fev. 2010.
- KONG, X.; LIU, Y.; PI, J.; LI, W.; LIAO, Q. J.; SHANG, J. Low-cost magnetic herbal biochar: characterization and application for antibiotic removal. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6679–6687, 1 mar. 2017.
- KUMAR, S.; LOGANATHAN, V. A.; GUPTA, R. B.; BARNETT, M. O. 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, out. 2011.
- KUMAR, S.; GUPTA, R. B. Hydrolysis of microcrystalline cellulose in subcritical and supercritical water in a continuous flow reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 23, p. 9321–9329, 3 dez. 2008.
- LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for Environmental Management - Science, Technology and Implementation. **Open Journal of Soil Science**, v. 5, p. 1–39, 2015.
- LEMES, E. DE O.; DIAS, A. P. R.; SOUZA, C.; BARROS, C. L. N.; CAMARGO, M. R. M. Consequências do Descarte Incorreto de Medicamentos. **Ensaio e Ciência C Biológicas Agrárias e da Saúde**, v. 25, n. 4, p. 432–436, 14 dez. 2021.
- LI, W. C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. **Environmental Pollution**, v. 187, p. 193–201, abr. 2014.

LIANG, Q.; MA, W.; SHI, Y.; LI, Z.; YANG, X. Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications. **Carbon**, v. 60, p. 421–428, ago. 2013.

LIBRA, J. A.; RO, K. S.; KAMMANN, C.; FUNKE, A.; BERGE, N. D.; NEUBAUER, Y.; TITIRICI, M. M.; FUHNER, C. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2, n. 1, p. 71–106, jan. 2011.

LIMA, T. C.; ARAUJO, I. O.; ANTUNES, J. G.; MATOS, C. J. G.; PEREIRA, C.S. S. Estudo da produção de bioetanol a partir do bagaço de malte. **X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica**, v. 1, 2014.

LIU, N.; LIU, Y.; ZENG, G.; GONG, J.; TAN, X.; LIU, S.; JIANG, L.; LI, M.; YIN, Z. Adsorption of 17 β -estradiol from aqueous solution by raw and direct/pre/post-KOH treated lotus seedpod biochar. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 87, p. 10–23, 1 jan. 2020.

LIU, Z.; NIU, W.; CHU, H.; ZHOU, T.; NIU, Z. Temperature for biochar. **BioResources**, v. 13, n. 2, p. 3429–3446, 2018.

LOPES, G. K. P.; ZANELLA, H. G.; SPESSATO, L.; RONIX, A.; VIERO, P.; FONSECA, J. M.; YOKOYAMA, J. T. C.; CAZETTA, A. L.; ALMEIDA, V. C. Steam-activated carbon from malt bagasse: Optimization of preparation conditions and adsorption studies of sunset yellow food dye. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 3, 1 mar. 2021.

LOPES, R. P.; GUIMARÃES, T.; MORO, M. M.; GUIOSOLA, E.; MOYA, S.; ASTRUC, D. Magnetic Biochar-Supported Pd Nanoparticles as a Peroxidase-Like Catalyst. **Waste and Biomass Valorization**, v. 13, n. 8, p. 3629–3637, 1 ago. 2022.

LUENGO, C. A.; FELFLI, F. E. F.; BEZZON, G. Pirólise e torrefação de biomassa. **Biomassa para energia**, n. Cap. 5, p. 333–351, 2008.

MACHADO, L. M. M.; LUTKE, S. F.; PERONDI, D.; GODINHO, M.; OLIVEIRA, M. L. S.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. Simultaneous production of mesoporous biochar and palmitic acid by pyrolysis of brewing industry wastes. **Waste Management**, v. 113, p. 96–104, 15 jul. 2020a.

MACHADO, L. M. M.; LUTKE, S. F.; PERONDI, D.; GODINHO, M.; OLIVEIRA, M. L. S.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. Treatment of effluents containing 2-chlorophenol by adsorption onto chemically and physically activated biochars. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, 1 dez. 2020b.

MAGESH, N., RENITA, A. A.; SIVA, R.; HARIRAJAN, N.; SANTHOSH, A. Adsorption behavior of fluoroquinolone(ciprofloxacin) using zinc oxide impregnated activated carbon prepared from jack fruit peel: Kinetics and isotherm studies. **Chemosphere**, v. 290, 1 mar. 2022.

MALGHANI, S.; GLEIXNER, G.; TRUMBORE, S. E. Chars produced by slow pyrolysis and hydrothermal carbonization vary in carbon sequestration potential and greenhouse gases emissions. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 62, p. 137–146, jul. 2013.

MANCINI, S.; FRATINI, F.; TURCHI, B.; MATTIOLI, S.; BOSCO, A. D.; TUCCINARDI, T.; NOZIC, S.; PACI, G. Former foodstuff products in *Tenebrio molitor* rearing: Effects on growth, chemical composition, microbiological load, and antioxidant status. **Animals**, v. 9, n. 8, 1 ago. 2019.

MENESES, N. G. T.; MARTINS, S., TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Influence of extraction solvents on the recovery of antioxidant phenolic compounds from brewer's spent grains. **Separation and Purification Technology**, v. 108, p. 152–158, 2013.

MILDEMBERG, A. N. **Obtenção de carvão ativado a partir de bagaço de malte e sua aplicação na remoção de azul de metileno.** Dissertação (Mestrado) - Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2019.

MORAES, S. L.; MASSOLA, C. P.; SACCOCCIO, E. M.; SILVA, D. P.; BASILE, D.; GUIMARÃES, T. Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada Brazilian scenario of production and use of densified biomass. **Revista IPT - Tecnologia e Inovação**, v. 1, n. 4, p. 59–73, 2017.

MUKOME, F. N. D.; ZHANG, X.; SILVA, L. C. R.; SIX, J.; PARIKH, S. J. Use of chemical and physical characteristics to investigate trends in biochar feedstocks. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 9, p. 2196–2204, 6 mar. 2013a.

MUSSATTO, S. I. Brewer's spent grain: A valuable feedstock for industrial applications. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 94, n. 7, p. 1264–1275, 2014.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. **Brewers' spent grain: Generation, characteristics and potential applications.** **Journal of Cereal Science**, jan. 2006.

MUSSATTO, S. I.; ROCHA, G. J. M.; ROBERTO, I. C. Hydrogen peroxide bleaching of cellulose pulps obtained from brewer's spent grain. **Cellulose**, v. 15, n. 4, p. 641–649, ago. 2008.

NADOLNY, B.; HEINECK, R. G.; BAZANI, H. A. G.; HEMMER, J. V.; BIAVATTI, M. L.; RADETSKI, C. M.; ALMERINDO, G. I. Use of brewing industry waste to produce carbon-based adsorbents: Paracetamol adsorption study. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 55, n. 8, p. 947–956, 2 jul. 2020.

NEMET, Y. K. DE S.; RAMBO, M. K. D.; NEMET, F. E.; GREGÓRIO, S. R. Obtenção de biocarvões ativados a partir de resíduos de biomassa de Baru (*Dipteryx Alata Vog*) e sua aplicação como adsorventes. **Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, v. 8, n. 1, p. 130–136, 17 mar. 2021.

NGUYEN, V. T.; VO, T. D. H.; NGUYEN, T. B.; DAT, N. D.; HUU, B. T.; NGUYEN, X. C.; TRAN, T.; LE, T. N. C.; DUONG, T. G. H.; BUI, M. H.; DONG, C. D.; BUI, X. T. Adsorption of norfloxacin from aqueous solution on biochar derived from spent coffee ground: Master variables and response surface method optimized adsorption process. **Chemosphere**, v. 288, 1 fev. 2022.

NIEMI, P.; TAMMINEN, T.; SMEDS, A.; VIJANEN, K.; AHO, T. O.; MANTILA, U. H.; FAULDS, C. B.; POUTANEN, K.; BUCHERT, J. Characterization of lipids and lignans in brewer's spent grain and its enzymatically extracted fraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 39, p. 9910–9917, 3 out. 2012.

ORTIZ, I.; TORREIRO, Y.; MOLINA, G.; MORONO, M.; SANCHEZ, J. M. Feasible Application of Circular Economy: Spent Grain Energy Recovery in the Beer Industry. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 12, p. 3809–3819, 1 dez. 2019.

PARSHETTI, G. K.; KENT HOEKMAN, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 683–689, 2013.

PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F.; PICKLER, A. C. P.; LEAL, E. R. M. L.; MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de iodo de esgoto - uma revisão. **Revista Liberato**, v. 11, n. 16, p. 89–188, 2010.

PETERSON, A. A.; LACHANCE, R. P.; TESTER, J. W. Kinetic evidence of the maillard reaction in hydrothermal biomass processing: Glucose-glycine interactions in high-temperature, high-pressure water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 5, p. 2107–2117, 3 mar. 2010.

PIRES, E. J.; RUIZ, H. A.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. A new approach on brewer's spent grains treatment and potential use as lignocellulosic yeast cells carriers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 23, p. 5994–5999, 13 jun. 2012.

QAMBRANI, N. A.; RAHAMAN, M. M.; WON, S.; SHIM, S.; RA, C. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 255–273, 2017.

QUESADA, H. B.; BAPTISTA, A. T. A.; CUSIOLI, L. F.; BEZERRA, C. O.; BERGAMASCO, R. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. **Chemosphere**, v. 222, p. 766–780, 1 maio 2019.

RAKOTOMANANA, H.; KOMAKECH, J. J.; WALTERS, C. N.; STOECKER, B. J. The who and unicef joint monitoring programme (Jmp) indicators for water supply, sanitation and hygiene and their association with linear growth in children 6 to 23 months in east Africa. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 17, p. 1–14, 1 set. 2020.

RAVINDRAN, R.; HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. A review on bioconversion of agro-industrial wastes to industrially important enzymes. **Bioengineering**, v. 5, n. 4, 1 dez. 2018.

REHRAH, D.; BANSODE, R. R.; HASSAN, O.; AHMEDNA, M. Physico-chemical characterization of biochars from solid municipal waste for use in soil amendment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 118, p. 42–53, 1 mar. 2016.

REICHERT, G.; HILGERT, S.; FUCHS, S.; AZEVEDO, J. C. R. Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. **Environmental Pollution**, v. 255, 1 dez. 2019.

RIBEIRO, J. M. C.; GODINA, R.; MATIAS, J. C. O.; NUNES, L. J. R. Future perspectives of biomass torrefaction: Review of the current state-of-the-art and research development. **Sustainability (Switzerland)**, v. 10, n. 7, 5 jul. 2018.

RIBEIRO, M. R. **Síntese de material com valor agregado a partir do lodo de estação de tratamento de efluente da indústria cosmética**. Dissertação (Mestrado) - Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2019.

UTRILLA, J. R.; POLO, M. S.; GARCIA, M. A. F.; JOYA, G. P.; PEREZ, R. O. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, 2013.

ROBLES, J. O.; REGALBUTO, J. R. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation for application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane. **University of Illinois at Chicago**, 2004.

RUTGERSSON, C. Environmental pollution from pharmaceutical manufacturing: effects on vertebrates and bacterial communities. **University of Gothenburg**, 2013.

SAHA, NEPU. S. AKBAR. T. M. R. Effect of hydrothermal carbonization temperature on pH, dissociation constants, and acidic functional groups on hydrochar from cellulose and wood. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 137, p. 138–145, jan. 2019.

SAHU, J. N.; ACHARYA, J.; MEIKAP, B. C. Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1974–1982, 2010.

SAJJADI, B.; CHEN, W. Y.; EGIEBOR, N. O. A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 35, n. 6, p. 735–776, 1 ago. 2019.

SALIHU, A.; ALIYU, S.; BALA, M. Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications. **Article in AFRICAN JOURNAL OF BIOTECHNOLOGY**, v. 10, n. 3, p. 324–331, 2011.

SANTOS, M. S.; RIBEIRO, F. DE M. Cerveja e Refrigerantes. **CETESB**, p. 58, 2005.

SAVAGE, P. E.; LEVINE, R. B.; HUELSMAN, C. M. Hydrothermal Processing of Biomass. **Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals**, v. s, p. 192–215, 2010.

SAYEN, S.; ORTENBACH-LÓPEZ, M.; GUILLON, E. Sorptive removal of enrofloxacin antibiotic from aqueous solution using a ligno-cellulosic substrate from wheat bran. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 5820–5829, 1 out. 2018.

SCOPEL, E. **Aproveitamento integral do capim elefante na produção de etanol celulósico**. Dissertação (Mestrado) - Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2019.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, v. 47, n. 9, p. 2281–2289, ago. 2009.

SHYAM, S.; ARUN, J.; GOPINATH, K. P.; RIBHU, G.; ASHISH, M.; AJAY, S. Biomass as source for hydrochar and biochar production to recover phosphates from wastewater: A review on challenges, commercialization, and future perspectives. **Chemosphere**, v. 286, 1 jan. 2022.

SILVA, R. C.; MARCHESAN, R.; FONSECA, N. R.; DIAS, A. C. C.; VIANA, L. C. Influência da temperatura final de carbonização nas características do carvão vegetal de espécies tropicais. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 38, 29 dez. 2018.

SILVA, I. C.; MEDEIROS, D. L.; LUCENA, D. V.; ROCHA, C. O.; GADELHA, A. J. F. Caracterização, tratamento e utilização do carvão ativado para adequação de parâmetros físico-químicos de efluentes oleosos através da adsorção em banho finito. **Principia**, v. 45, p. 171–179, 2019.

SOLDERA, G. M. C. **Degradação do carbono e feitos da aplicação de biocarvão de resíduo de aviário em latossolo**. Campo Mourão: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

SPOKAS, K. A. **Review of the stability of biochar in soils: Predictability of O:C molar ratios**. **Carbon Management**, dez. 2010.

STEFANELLO, F. S.; FRUET, A. P. B.; SIMEONI, C. P.; CHAVES, B. W.; OLIVEIRA, L. C.; NORBERG, J. L. Resíduo de cervejaria: bioatividade dos compostos fenólicos; aplicabilidade na nutrição animal e em alimentos funcionais. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 0, 5 jun. 2014.

STEFANIDIS, S. D.; KALOGIANNIS, K. G.; ILIOPOULOU, E. F.; MICHAÏLOF, C. M.; PILAVACHI, P. A.; LAPPAS, A. A. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 143–150, 2014.

STYLIANOU, M.; CHRISTOU, A.; DALIAS, P.; POLYCARPOU, P.; MICHAEL, C.; AGAPIOU, A.; PAPANASTASIOU, P.; KASSINOS, D. F. Physicochemical and structural characterization of biochar derived from the pyrolysis of biosolids, cattle manure and spent coffee grounds. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 5, p. 2063–2073, 1 out. 2020.

SUÁREZ, L.; DÍAZ, T. E.; FERRACES, I. B.; PLAZA, C.; ALMEIDA, M.; CENTENO, T. A. Hydrothermal treatment as a complementary tool to control the invasive pampas grass (*Cortaderia selloana*). **Science of the Total Environment**, v. 807, 10 fev. 2022.

TEKIN, K.; KARAGÖZ, S.; BEKTAŞ, S. A review of hydrothermal biomass processing. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 673–687, 2014.

TELES, J. A. **Estudo farmacocinético da enrofloxacina em tilápia-do-Nilo utilizando ração medicada preparada com recobrimento polimérico**. Tese (Doutorado) - Campinas: Universidade Federal d Campinas, 2013.

THAPLIYAL, V.; ALABDULKARIM, M. E.; WHWLAN, D. R.; MAINALI, B.; MAXWELL, J. L. A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes. **Diamond and Related Materials**, v. 127, 1 ago. 2022.

TIMKO, M. T.; MAAG, A. R.; VENEGAS, J. M.; MCKEOGH, B.; YANG, Z.; TOMPSETT, G. A.; ESCAPA, S.; TOTO, J.; HECKLEY, E.; GREENAWAY, F. T. Spectroscopic tracking of mechanochemical reactivity and modification of a hydrothermal char. **RSC Advances**, v. 6, n. 15, p. 12021–12031, 2016.

TITIRICI, M. M.; WHITE, R. J.; FALCO, C.; SEVILLA, M. Black perspectives for a green future: Hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. **Energy and Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 6796–6822, maio 2012.

TITIRICI, M. M.; ANTONIETTI, M.; BACCILE, N. Hydrothermal carbon from biomass: A comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. **Green Chemistry**, v. 10, n. 11, p. 1204–1212, 1 nov. 2008.

VAN BOECKEL, T. P.; GANDRA, S.; ASHOK, A.; CAUDRON, Q.; GRENFELL, B. T.; LEVIN, S. A.; LAXMINARAYAN, R. Global antibiotic consumption 2000 to 2010: An analysis of national pharmaceutical sales data. **The Lancet Infectious Diseases**, v. 14, n. 8, p. 742–750, 2014.

VAN DE VELDEN, M.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, v. 35, n. 1, p. 232–242, jan. 2010.

VAN DOORSLAER, X.; DEWULF, J.; VAN LANGENHOVE, H.; DEMEESTERE, K. Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants. **Science of the Total Environment**, v. 500–501, p. 250–269, 1 dez. 2014.

VARMA, A. K.; MONDAL, P. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 704–717, 1 jan. 2017.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, p. 40–76, mar. 2013.

WAN, Y.; CHEN, P.; ZHANG, B.; YANG, C.; LIU, Y.; LIN, X.; RUAN, R. Microwave-assisted pyrolysis of biomass: Catalysts to improve product selectivity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 1, p. 161–167, 2009.

WANG, B.; JIANG, Y. S.; LI, F. Y.; YANG, D. Y. Preparation of biochar by simultaneous carbonization, magnetization and activation for norfloxacin removal in water. **Bioresource Technology**, v. 233, p. 159–165, 2017.

WANG, T.; ZHAI, Y.; ZHU, Y.; LI, C.; ZENG, G. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 223–247, 1 jul. 2018.

WU, J.; LU, J.; ZHANG, C.; ZHANG, Z.; MIN, X. Adsorptive Removal of Tetracyclines and Fluoroquinolones Using Yak Dung Biochar. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 102, n. 3, p. 407–412, 1 mar. 2019.

XU, C.; WEN, D.; ZHU, Q.; ZHU, H.; ZHANG, Y.; HUANG, D. Effects of Peanut Shell Biochar on the Adsorption of Cd (II) by Paddy Soil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 98, n. 3, p. 413–419, 1 mar. 2017.

YAMASHITA, M. **Produção de tijolos ecológicos com cinzas de caldeira e bagaço de malte**. Ponta Grossa: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.

YAN, W.; WANG, S.; DING, R.; TIAN, X.; BAI, R.; GANG, H.; YAN, W.; XIAO, Y.; ZHAO, F. Long-term operation of electroactive biofilms for enhanced ciprofloxacin removal capacity and anti-shock capabilities. **Bioresource Technology**, v. 275, p. 192–199, 1 mar. 2019.

YOGALAKSHMI, K. N.; POORNIMA, T. D.; SIVASHANMUGAM, P.; KAVITHA, S.; YUKESH, K. R.; SUNITA, V.; ADISHKUMAR, S.; KUMAR, G.; BANU, J. R. Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 286, 1 jan. 2022a.

ZHANG, Z.; ZHU, Z.; SHEN, B.; LIU, L. Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. **Energy**, v. 171, p. 581–598, 15 mar. 2019.