

## **DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS ADSORVENTES POR ROTA SOLVOTÉRMICA**

João Vitor Salvadego Manzotti (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Débora Federici dos Santos (Co-orientador), Maria Angélica Simões Dornellas de Barros (Orientador). E-mail: ra117175@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

**Engenharias, Engenharia Química /Tratamentos e Aproveitamentos de Rejeitos**

**Palavras-chave** Adsorção; Contaminantes emergentes; Carbonização solvotérmica.

### **RESUMO**

A presença de contaminantes emergentes em águas destinadas ao tratamento e consumo é bastante recorrente no Brasil. No que tange aos fármacos, esse cenário pode ser agravado devido ao uso indiscriminado de medicamentos e à falta de legislação que controle o lançamento desses contaminantes no ambiente. Dentre as tecnologias comumente utilizadas para o tratamento de água, pode-se citar a adsorção. Buscando a inovação desse setor, este projeto visa a síntese de novos adsorventes por rota solvotérmica com glicerol e resíduo de MDF para fins de remoção de contaminantes emergentes de águas contaminadas.

### **INTRODUÇÃO**

Dentre as técnicas empregadas para a remoção de fármacos emergentes, a adsorção é o procedimento mais simples, barato e versátil (VONA et al., 2015). Nas duas primeiras décadas do século XXI, há inúmeros resultados reportados sobre novos materiais adsorventes que sejam seletivos, de baixo custo de aquisição e ainda, que possuam uma elevada eficiência e disponibilidade (VALÉRIO FILHO et al., 2022). A obtenção destes novos materiais é feita por diversos métodos, dentre os mais convencionais como pirólise, até por rotas hidro ou ainda solvotérmicas.

A rota solvotérmica é caracterizada pelo sistema líquido composto por solventes ao invés da água. O processo solvotérmico apresenta algumas vantagens dentre elas, maior ponto de ebulição destes solventes em comparação com a água, o que permite o aumento da temperatura do processo sem que haja aumento significativo da pressão, tornando o processo mais seguro (LEE; PARK, 2021). Após a carbonização solvotérmica, o material ainda é pouco poroso, motivo pelo qual, muitas vezes é ativado por procedimentos físicos ou químicos.

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar novo adsorvente por meio da rota solvotérmica e da ativação e avaliar sua eficiência por meio de testes de adsorção de varreduras de contaminantes emergentes.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### ***Síntese do carvão solvotérmico***

Resíduo de MDF e glicerol foram adicionados em um recipiente de teflon de forma que o volume total preenchesse 60% do volume do recipiente. A razão massa/volume de MDF e glicerol foi de 1:10 m/v e o tempo de reação de 30 h. Em seguida, o recipiente de teflon foi introduzido em uma autoclave e aquecido em uma estufa com circulação de ar forçada a 200 °C à uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após a carbonização solvotérmica, o material foi lavado com água destilada, filtrado e seco em estufa.

### ***Ativação física com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)***

A ativação física do carvão solvotérmico foi realizada utilizando o dióxido de carbono como agente de ativação (CO<sub>2</sub>). Para tanto, o carvão solvotérmico foi submetido a uma unidade pirolítica na presença de gás nitrogênio com fluxo de 150 mL min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Ao atingir a temperatura de 850 °C, a vazão do gás nitrogênio foi alterada pelo dióxido de carbono, mantendo-se o fluxo de 150 mL min<sup>-1</sup> por 2 h. Ao atingir o tempo de ativação, o gás dióxido de carbono foi novamente trocado pelo nitrogênio, o qual foi mantido até que a amostra fosse resfriada a temperatura ambiente. O carvão ativado obtido foi lavado abundantemente com água destilada, filtrado e seco em estufa a 105 °C por 24 h.

### ***Ativação química com hidróxido de potássio (KOH)***

O carvão obtido por meio da carbonização solvotérmica foi ativado com hidróxido de potássio (KOH). Inicialmente 75 g de carvão solvotérmico foram misturados em 200 mL de água destilada com KOH em proporção mássica de 1:4. Essa mistura foi agitada por 5h a 210 °C a fim de reduzir seu volume até a formação de uma pasta que, em seguida, foi seca em uma estufa a 105 °C por 24 h. Na sequência, a mistura seca foi introduzida em um reator tubular sob fluxo de nitrogênio (150mL min<sup>-1</sup>) a 900 °C por 1 h. O produto sólido resultante foi lavado com água destilada, filtrado e seco em uma estufa a 105 °C.

### ***Seletividade do carvão solvotérmico para diferentes contaminantes emergentes***

A capacidade de adsorção tanto do carvão solvotérmico ativado com CO<sub>2</sub> quanto o carvão solvotérmico ativado com KOH foi avaliada para vários contaminantes emergentes. Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, em duplicata, a partir de 50 mL da solução sintética do contaminante em estudo e 20 mg de carvão solvotérmico ativado. Os experimentos foram realizados em um shaker, a 25 °C, 150 rpm e concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup>. Após 24 horas, as amostras foram filtradas. O clarificado bem como as soluções iniciais tiveram suas concentrações obtidas por espectrofotometria de UV/Vis. As capacidades de adsorção foram calculadas de acordo com a Equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m}$$

(1)

### Cinética e isoterma de adsorção

O carvão solvotérmico ativado com a maior capacidade de remoção de contaminantes emergente foi empregado nos ensaios de cinética e isoterma de adsorção. O estudo cinético foi conduzido a partir de uma solução de cloroquina com concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup>. As amostras foram coletadas e filtradas em intervalos pré-definidos (0-500 min). A isoterma de adsorção também foi investigada alterando a concentração inicial da solução de cloroquina, variando de 100 a 800 mg L<sup>-1</sup>.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a realização dos testes de seletividade dos dois diferentes adsorventes sintetizados, calculou-se a capacidade de adsorção do carvão solvotérmico ativado com CO<sub>2</sub> e com KOH para diferentes contaminantes. Os resultados obtidos estão representados na Figura 1. Ao analisar a Figura 1 é possível observar que o carvão solvotérmico ativado com CO<sub>2</sub> demonstrou não ser um bom adsorvente para os contaminantes emergentes utilizados, pois sua maior capacidade de adsorção foi de 17,18 mg g<sup>-1</sup> para cafeína. Em contrapartida, o carvão solvotérmico ativado com KOH demonstrou ser um bom adsorvente para todos os contaminantes emergentes empregados, com destaque para remoção de cloroquina, com capacidade de adsorção de 237,09 mg g<sup>-1</sup>.

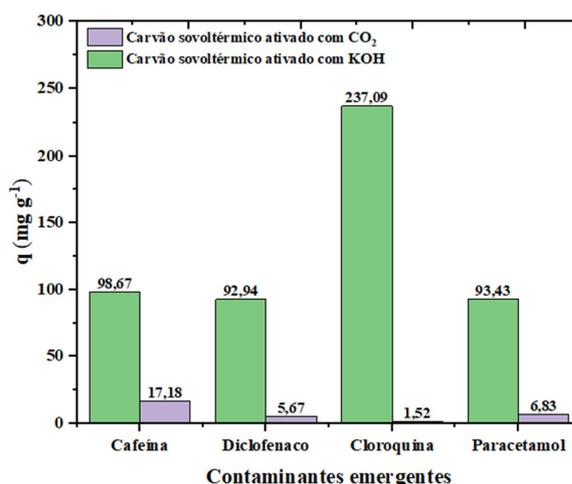


Figura 1 - Estudo comparativo de adsorção de cafeína, diclofenaco, cloroquina e paracetamol.

A cinética e a isoterma de cloroquina do carvão solvotérmico ativado com KOH foram avaliadas, conforme mostram a Figura 2 (a) e (b). Os dados experimentais apresentados na Figura 2 (a), indicam que a capacidade de adsorção cresce com o aumento do tempo de contato entre o carvão solvotérmico ativado com KOH e o adsorbato, alcançando o equilíbrio em 200 min. Nota-se que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Elovich. Além disso, os dados experimentais apresentados na Figura 2 (b), revelam que a capacidade de adsorção do carvão solvotérmico ativado com KOH aumenta com o aumento da concentração inicial da solução de cloroquina. Dessa forma, a capacidade de adsorção do carvão solvotérmico ativado com KOH em relação a quantidade de cloroquina adsorvida pelo mesmo foi de  $320 \text{ mg g}^{-1}$ . O modelo teórico que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio de adsorção foi o de Freundlich, sugerindo uma adsorção em multicamadas.

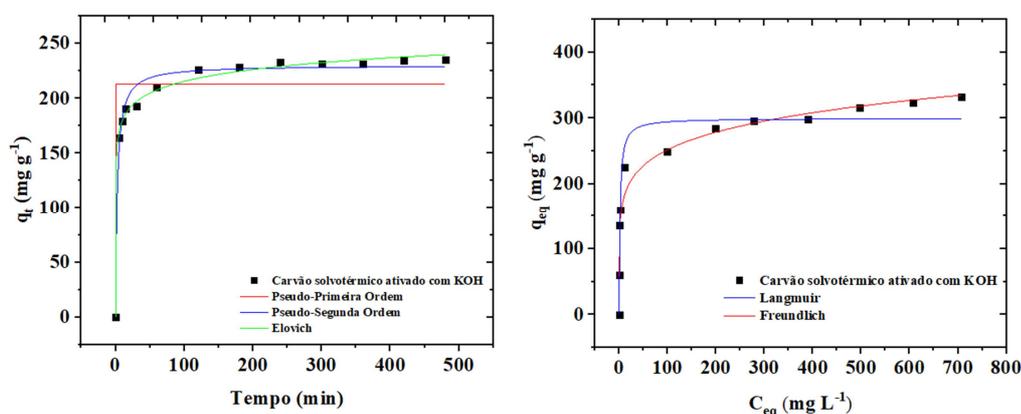


Figura 2 – (a) Cinética de adsorção de cloroquina; (b) Isoterma de adsorção de cloroquina.

## CONCLUSÕES

A partir do presente trabalho foi possível obter um novo material adsorvente proveniente de rejeitos industriais, o qual demonstrou ser eficiente na remoção de cloroquina. Os ensaios de cinética e isoterma de adsorção evidenciam a rápida remoção de cloroquina bem como a alta capacidade de adsorção do material, equivalente a  $320 \text{ mg g}^{-1}$ . Nesse sentido, o carvão solvotérmico ativado com KOH pode ser empregado no tratamento de águas contaminadas, especialmente para a remoção de cloroquina.

## AGRADECIMENTOS

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq e à Fundação Araucária pela bolsa de Iniciação Científica concedida para a realização dessa pesquisa.

## REFERÊNCIAS

LEE, J.; PARK, K. Y. Conversion of heavy metal-containing biowaste from phytoremediation site to value-added solid fuel through hydrothermal carbonization. *Environmental Pollution*, v. 269, p. 116127, 2021.

VALÉRIO FILHO, A. et al. Perspectives of the reuse of agricultural wastes from the Rio Grande do Sul, Brazil, as new adsorbent materials. *Biomass-Derived Materials for Environmental Applications*, n. June, p. 243–266, 2022.

VONA, A. et al. Comparison of different removal techniques for selected pharmaceuticals. *Journal of Water Process Engineering*, v. 5, p. 48–57, 2015.